

Одержання, структура, властивості

УДК 621.762.55

Т. О. Соловйова*, Є. В. Солодкий, П. І. Лобода

Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”,

м. Київ, Україна

**tsolov@iff.kpi.ua*

Іскро-плазмове спікання металокерамічного композита $\text{Cu}-(\text{LaV}_6\text{-TiB}_2)$ та його фізико-механічні властивості

Методом іскро-плазмового спікання отримано металокерамічний композит $\text{Cu}-(\text{LaV}_6\text{-TiB}_2)$. Проведено дослідження мікроструктури, фазового складу, механічних властивостей та електроопору. Запропоновано і реалізовано ефективний метод армування границі розділу мідна матриця–керамічні армовані частинки $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$. Показано, що ущільнення металокерамічного композита з використанням частинок $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ з оголеними волокнами дозволяє збільшити міцність матеріалу майже в два рази. До того ж застосування армованих керамічних частинок забезпечує електричну провідність на рівні крапців матеріалів електродів контактного зварювання (88 % IACS).

Ключові слова: металокерамічний композит, іскро-плазмове спікання, електропровідність, міцність під час стискання.

ВСТУП

Мідь характеризується високою електричною і теплопровідністю та хорошою корозійною стійкістю [1]. Саме тому матеріали на основі міді широко використовують в електричних контактах та електродах для контактного зварювання [2]. Проте низькі міцність і твердість значно обмежують їх застосування та сприяють створенню нових покращених композитів на основі міді. Поліпшення механічних властивостей можливе за рахунок введення керамічних частинок у мідну матрицю [3–5]. Металокерамічні композити (МКК) з мідною матрицею та армуючими керамічними частинками, такими як оксиди, бориди і карбіди, було розроблено як електродні матеріали, оскільки керамічні частинки стабільні при високих температурах [6]. Однак підвищення міцності композита за рахунок армування супроводжується зниженням електричної провідності системи. Ступінь зниження електропровідності залежить від кількості зміцнюючої фази та її природи [7–11].

© Т. О. СОЛОВЙОВА, Є. В. СОЛОДКИЙ, П. І. ЛОБОДА, О. П. КАРАСЕВСЬКА, 2019

Отже, підвищення твердості, міцності, ерозійної стійкості зі збереженням електро- і теплопровідності є важливими характеристиками, які потрібно зберегти при армуванні мідної матриці керамічними частинками. Серед металоподобних сполук бориди характеризуються високою електро- і теплопровідністю, мають найбільший запас пластичності [12] та низьку чутливість до термоударів.

Гексаборид лантану (LaB_6) є перспективним матеріалом для промислових застосувань завдяки високотемпературній стабільності, високій температурі плавлення, твердості і хімічній стійкості [13–15]. До того ж LaB_6 широко застосовується при металізації великих інтегральних схем [16], де висока і стабільна електропровідність матеріалу має надзвичайно важливе значення. Добрим кандидатом для зміцнення МКК, разом з LaB_6 , є диборид титану (TiB_2) через його високі твердість (34 ГПа) і модуль пружності (574 ГПа), хороший питомий електроопір (14,4 мкОм·см) і високу термодинамічну стабільність [17].

У [18] описано метод отримання армованої кераміки $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$ у порошковому стані з частинками розміром 150–550 мкм, що мають полікристалічну структуру, зерна полікристалів складаються з монокристалічної матриці однієї тугоплавкої сполуки (LaB_6), армованої монокристалічними регулярно розташованими волокнами діаметром 0,1–1 мкм іншої тугоплавкої сполуки (TiB_2). Показано, що твердість даного композита сягає 24 ГПа, при цьому міцність під час стискання частинки розміром 350 мкм сягає 25 ГПа. Зважаючи на монокристалічну природу матриці LaB_6 і волокон TiB_2 , можна передбачити високі значення електропровідності армованої кераміки.

У даній роботі авторами запропоновано і показано можливість отримання методом іскро-плазмового спікання (ІПС) МКК, що зміцнений керамічними армованими частинками $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$ і має високі значення механічних характеристик і електропровідності. Вибір методу ІПС для отримання МКК не є тривіальним. Матеріали робіт свідчать, що внаслідок нестандартних ефектів активації процесів ущільнення [19–21] (таких як утворення електричного пробоя, що супроводжується виникненням плазми в контакті між частинками, електродифузією і нагріванням зразка із середини та ін.) спікання до високої щільності може відбуватися швидше і при менших температурах, ніж за звичайних методів – традиційного спікання або гарячого пресування. Також слід відзначити більш високу (100–300 °С) швидкість нагрівання до температури спікання (у порівнянні з гарячим пресуванням) і короткотривалу (1–10 хв) витримку. Враховуючи, що міцність матеріалів, насамперед, визначається дефектами мікроструктури, а найбільш дефектними є границі зерен, запропоновано армування границь розділу керамічний композит–мідь з метою підвищення механічних характеристик і електропровідності.

Метою даної роботи є синтез і дослідження нового високощільного композиційного матеріалу $\text{Cu}\text{--}(\text{LaB}_6\text{--TiB}_2)$ з високими механічними характеристиками та провідністю, близькою до найкращих сплавів на основі міді.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

В ході дослідження використовували електротехнічну мідь (ПМС-1, 99,5 %). Розмір частинок мідного порошку знаходився в діапазоні 5–50 мкм. Мікроструктура вихідного порошку представлена на рис. 1, а. Методику синтезу армованого керамічного порошку $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$ детально описано в [18]. Для синтезу порошку $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$ використовували евтектичне співвідношення сполук: 89 % (за масою) LaB_6 і 11 % (за масою) TiB_2 з додаванням 1 % (за масою)

аморфного бору. Пористі заготовки діаметром 30 мм і висотою 35 мм формували під тиском 50 МПа. Після цього попередньо спечені зразки при температурі 1700 °С було відцентровано розпилено при швидкості обертання електроду 6000 об/хв. Середній розмір частинок порошку становив ~ 350 мкм (див. рис. 1, а). Мікроструктура армованого композита після розпилення (див. рис. 1, б) – це є матриця LaV_6 (світлі ділянки) і волокна TiB_2 (темні включення). З метою отримання модифікованої поверхні армованих частинок порошку $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ було проведено видалення матричної фази (LaV_6) з поверхні. Для цього було використано хімічне травлення. Для порошку евтектичного сплаву $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ найбільш підходящим реагентом є азотна кислота HNO_3 , яка у концентрованому вигляді є відомим травником для гексабориду лантану і не реагує з диборидами перехідних металів. У результаті хімічного травлення на поверхні залишилися оголені включення армуючої фази (див. рис. 1, в). Чітко видно, що частинки після модифікування схожі на “їжаків”, де голками є дисперсні волокна TiB_2 . Довжина волокон становить ~ 20 мкм, а їх товщина – ≤ 1 мкм.

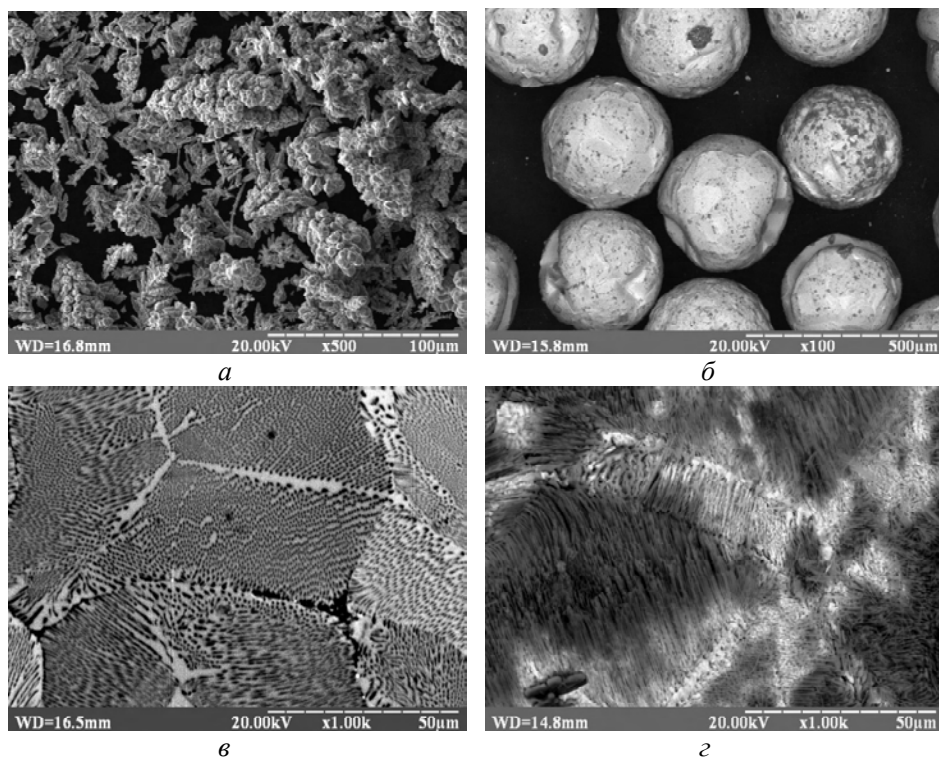


Рис. 1. Результати досліджень макро- та мікроструктури: вихідний порошок міді (а), $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ після розпилення (б), $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ після шліфування (в), поверхня $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ після модифікування (г).

Зважаючи на відмінність густини композита $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ та міді більш, як у два рази, і значну відмінність у фракційному складі (див. рис. 1, а-б), необхідно було вирішити складне завдання – отримання однорідної порошкової суміші. Саме тому було запропоновано обкатування сферичних частинок $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ в дисперсному порошку міді. Вміст міді в суміші порошоків становив 30 % (за об’ємом). Для більшої адгезії між частинками армованого композита та міді було використано пластифікатор – 2,5 %-ний розчин полівіні-

лового спирту. Для видалення залишку вологи і полімеризації пластифікатору після обкатування проводили сушку порошоків у вакуумі (10 Па) при температурі 100 °С протягом 2 год. Під час ПС готову порошоків суміш завантажували в графітову прес-форму з внутрішнім діаметром 10 мм. Зовнішня поверхня прес-форми була обмотана графітовим волоком товщиною 5 мм з метою зменшення втрат тепла через випромінювання. Для забезпечення якісного контакту між пуансонами та матрицею і полегшення процесу вивільнення зразка після спікання застосовували графітову фольгу. Процес спікання проводили у вакуумі (5 Па) на установці KCE®-FCT HP D 25-SD (Німеччина). Дві групи зразків (з модифікованою поверхнею та вихідними порошками LaV₆-TiB₂) нагрівали до температури 850–1050 °С зі швидкістю 200 °С/хв і витримували при максимальній температурі протягом 5 хв. Тиск пресування становив 30 МПа. Кожний зразок поступово охолоджували до температури 600 °С зі швидкістю 100 °С/хв, а потім до кімнатної температури разом із піччю. Температуру вимірювали за допомогою оптичного пірометра.

Зразки після спікання готували для проведення мікроскопічних досліджень шляхом шліфування і полірування з використанням алмазних дисків 0,5–120 мкм. Для мікроструктурних досліджень використовували методи скануючої електронної мікроскопії (РЕМ 106И, “Selmi”, м. Суми, Україна).

Рентгеноструктурні дослідження проводили на дифрактометрі Rigaku Ultima IV (Японія) з використанням CuK α -випромінювання. Зйомку проводили у кутовому інтервалі 2 θ = 15°–85° з кроком сканування 0,04° і витримці у кожній точці впродовж 4 с. Для аналізу спектрів за методом Рітвельда використовували програмне забезпечення PDXL.

Міцність під час стискання вимірювали на зразках циліндричної форми, діаметр і висота яких мали значення 6 мм, швидкість навантаження становила 0,5 мм/хв. Розрахунок міцності під час стискання проводили відповідно до ISO 13314:2011.

Електроопір зразків вимірювали при кімнатній температурі за допомогою одинарно-подвійного моста постійного струму RZOO9 з елементарною перевіркою та регулюванням. Значення вимірюваного електричного опору розраховували за формулою

$$\rho = \frac{SRo}{L},$$

де S – площа перетину зразка, мм²; L – довжина зразка, м; Ro – дані приладу, Ом.

Для інтерпретації даних електричної провідності була використана одиниця % IACS, розрахована за відсотком до електропровідності відпаленої міді (таблиця).

Фізичні та механічні властивості МКК, отриманих методом іско-плазмового спікання

Зразок	Модифікація поверхні частинок LaV ₆ -TiB ₂	$T_{\text{спік}}$, °С	Густина, г/см ³	Твердість за Роквеллом, HRB	Міцність під час стискання, МПа	Електрична провідність, % IACS
1	+	850	4,6	80±0,4	–	
2	+	900	5,0	82±0,5	266±15	54
3	+	950	5,3	86±0,7	390±22	66

(Продовження)

4	+	1000	5,6	89±0,7	442±24	75
5	+	1050	5,7	90±0,8	496±28	85
6	-	850	4,1	77±0,4	-	47
7	-	900	4,4	79±0,4	-	50
8	-	950	4,8	81±0,5	-	55
9	-	1000	5,3	84±0,4	148±12	79
10	-	1050	5,4	85±0,5	255±15	88

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На макроструктурі МКК Cu-(LaB₆-TiB₂) після ППС видно, що армовані частинки LaB₆-TiB₂ розподілені однорідно в об'ємі мідної матриці (рис. 2). Розмір сферичних включень LaB₆-TiB₂, знаходиться в межах 300–500 мкм. На шліфованій поверхні зразка виявлено два типи пористості: на границі розділу керамічний композит/метал (відмічено стрілками), що залишилася після спікання, і в середині сферичних армованих частинках (відмічено овалами), що могла утворитися у результаті викришування під час шліфування, та/або під час відцентрового розпилення.

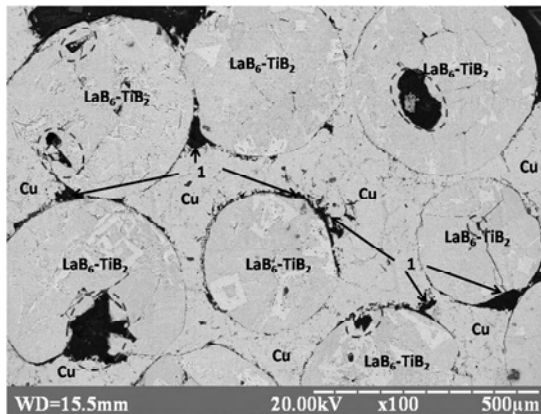


Рис. 2. Мікроструктура Cu-(LaB₆-TiB₂), отриманого методом ППС при температурі 1050 °С.

На рис. 3 показано зміну густини композитів в залежності від температури спікання. Як і очікувалось, густина композита зростає зі збільшенням температури спікання від 850 до 1050 °С. Слід зазначити, що густина зразків, отриманих з використанням порошку LaB₆-TiB₂ з модифікованою поверхнею, є вищою при одних і тих же умовах ППС. Таку поведінку можна пояснити видаленням оксидів з поверхні частинок під час травлення, що інтенсифікує процес спікання, та/або більш однорідним розподілом міді по поверхні армованих частинок під час підготовки суміші. Отже, дрібний порошок міді більш рівномірно розподілився на розвиненій після травлення поверхні порошку LaB₆-TiB₂ (див. рис. 1, з). Так, при максимальній температурі спікання 1050 °С густина композита з модифікованою поверхнею армованих частинок становить 5,7 г/см³, водночас для вихідного порошку – 5,4 г/см³.

Основним фактором, що може лімітувати механічні властивості одержаних спечених полікристалічних евтектичних сплавів є досить слабкі границі

зерен [22]. На рис. 4 показано границі розділу керамічний композит–мідь. Чітко видно, що оголені волокна TiB_2 не руйнуються в процесі спікання, а пронизують мідну матрицю на різну глибину, що забезпечує формування армованої границі розділу волокнами. Композити з не модифікованою поверхнею характеризуються великою кількістю пор по границях розділу за рахунок відсутності механічної, а від того і хімічної взаємодії між фазами (див. рис. 4, *а*). Детальний аналіз мікроструктури дозволяє виявити ділянки нової фази, яка відрізняється за контрастом від міді і керамічного композита (див. рис. 4, *б*). Тобто, окрім механічного зчеплення між фазовими складовими присутня хімічна взаємодія, яка також може впливати на міцність. Також варто зазначити, що при ППС армованого порошку LaB_6-TiB_2 з міддю деградація армованої структури (збільшення середнього поперечного розміру волокон та відстані між ними) не спостерігається (див. рис. 4).

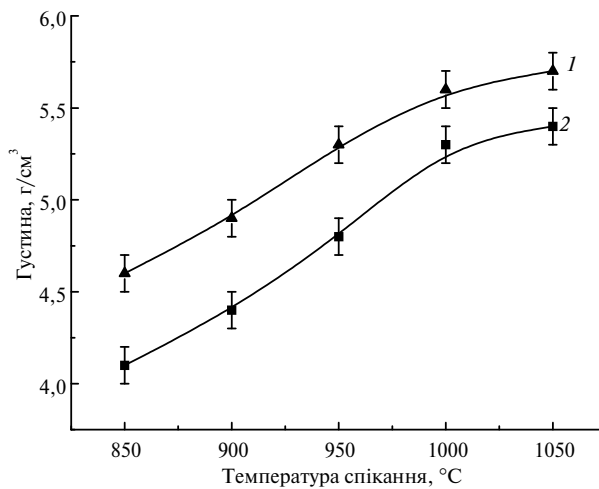


Рис. 3. Залежність густини $Cu-(LaB_6-TiB_2)$ від температури спікання ППС: модифікована поверхня частинок LaB_6-TiB_2 (1), вихідний порошок LaB_6-TiB_2 (2).

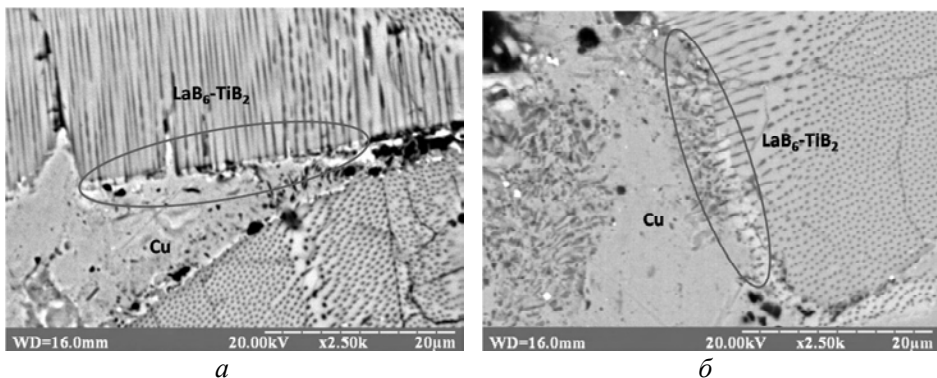


Рис. 4. Макроструктура границі розділу в МКК $Cu-(LaB_6-TiB_2)$ після ППС при температурі $1050\text{ }^\circ\text{C}$: не модифікована поверхня частинок LaB_6-TiB_2 (*а*), вихідний порошок LaB_6-TiB_2 (*б*).

З метою виявлення впливу модифікування поверхні армованих частинок на взаємодію між матричною фазою (міддю) і включеннями (LaB_6-TiB_2) було проведено рентгенофазовий аналіз композитів, отриманих при температурі $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5). Рентгенофазовий аналіз зразків показав присутність, окрім

Cu (03-065-9026), LaB₆ (1101023) і TiB₂ (01-085-2084), додаткових фаз: CuTi₂ (01-072-0441), LaBO₃ (00-013-0113) і вуглецю (03-065-6212). Присутність вуглецю в щільних матеріалах майже завжди має місце після ПС [23, 24].

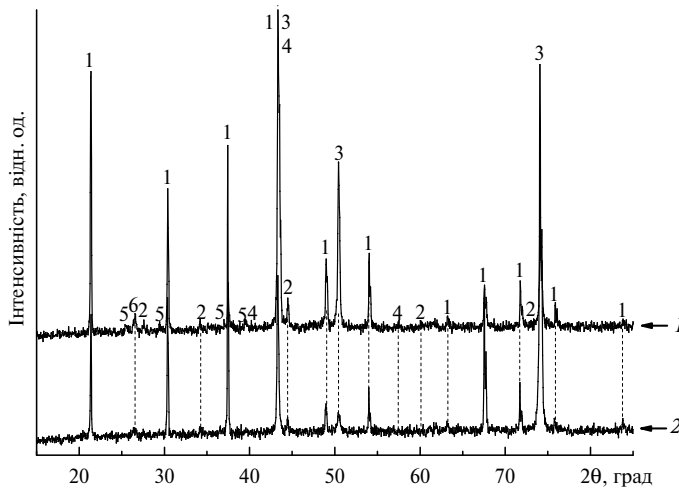


Рис. 5. Рентгенофазовий аналіз МКК Cu-(LaB₆-TiB₂), отриманого методом ПС при температурі 1050 °С: модифікована поверхня частинок (1) і вихідний порошок (2) LaB₆-TiB₂; LaB₆ (1), TiB₂ (2), Cu (3), CuTi₂ (4), LaBO₃ (5), С (6).

Утворення фази CuTi₂, згідно з діаграмою стану [25], можливе при 40 % (за масою) Cu і 60 % (за масою) Ti і температурі вище 1000 °С. Проте чистий титан у вихідних порошках не був присутній. На жаль, інформація стосовно взаємодії між TiB₂ і міддю з утворенням фази CuTi₂ у літературі відсутня. Можливо, саме монокристалічна природа волокон TiB₂ та/або феномени іскроплазмового спікання [24] обумовили взаємодію між міддю і TiB₂ з утворенням фази CuTi₂. Мала інтенсивність дифракційних максимумів фази CuTi₂ свідчить про малу її кількість та однорідне розподілення в об'ємі. Імовірно саме фаза CuTi₂ утворюється на поверхні розділу мідної матриці та армованих керамічних частинок [25]. Що стосується фази борату лантану (LaBO₃), то її утворення можливе при температурі 1000 °С за наступною реакцією [26]:



Під час витравлювання матриці LaB₆ з поверхні порошоків композита LaB₆-TiB₂ на поверхні формується шар нітрату лантану [27], який при нагріванні до 500 °С плавиться і одночасно розкладається на оксид лантану і NO₂. Оксид лантану при температурі вище 900 °С може реагувати з B₂O₃, який завжди присутній у боридах, у результаті чого і утворюється борат лантану.

Вимірювання міцності під час стискання зразків МКК показало, що зразки з вихідним порошком LaB₆-TiB₂, ущільнені при максимальних (1000 і 1050 °С) температурах ПС (рис. 6), руйнуються пластично і мають міцність 148±12 і 255±15 МПа відповідно. Пластичність отриманих металокерамічних композитів визначається пластичністю матричної фази (міді) і знаходиться на рівні металевих сплавів (до 12 % (див. рис. 6)). Більш того, поверхня руйнування характеризується інтеркристалітним руйнуванням по границі розділу керамічний композит-метал. МКК Cu-(LaB₆-TiB₂) з модифікованою поверхнею частинок LaB₆-TiB₂ після температури спікання 950 °С має змішаний

характер руйнування, що можна пояснити високим адгезійним і когерентним зв'язком між міддю і частинками композита. Дослідження поверхні зламів МКК, що містять частинки $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ з модифікованою поверхнею, свідчить про транскристалітний характер руйнування (рис. 7). Тобто, за рахунок високої міцності границі розділу між мідною матрицею та керамічними частинками шлях тріщини пролягає через керамічні частинки. Виконання роботи на руйнування керамічних частинок, що мають в декілька разів більшу міцність у порівнянні з мідною матрицею, і визначає високі значення міцності щільних МКК.

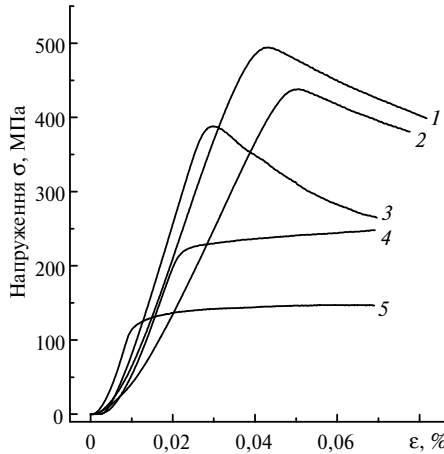


Рис. 6. Діаграма напруження–деформація МКК $\text{Cu-(LaV}_6\text{-TiB}_2)$, отриманого методом ІПС: модифікована поверхня частинок $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$, ущільнених при 1050 (1), 1000 (2) і 900 (3) °С, вихідний порошок $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$, ущільнений при 1050 (4) і 1000 (5) °С.

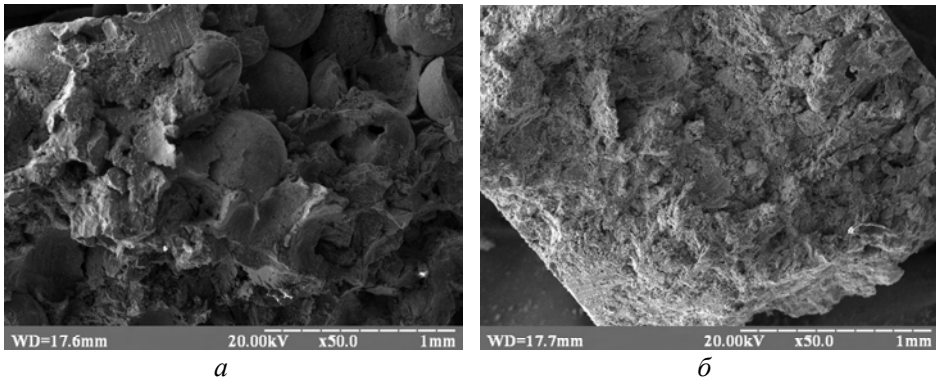


Рис. 7. Мікрознімки поверхні зламів МКК $\text{Cu-(LaV}_6\text{-TiB}_2)$, отриманого за методом ІПС при температурі 1050 °С, після вимірювання міцності під час стискання: вихідний порошок $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ (а), модифікована поверхня частинок $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ (б).

Результати вимірювання твердості МКК за Роквеллом представлено в таблиці. Показано, що твердість композитів з модифікованою поверхнею частинок $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ є вищою, ніж у композитів з вихідними порошками. Дані твердості добре корелюють зі значеннями міцності. Максимальні значення твердості мають МКК, отримані за методом ІПС при температурі 1050 °С, що можна пояснити найнижчою залишковою пористістю. Так, для МКК з модифікованою поверхнею $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ твердість сягає $90 \pm 0,7$ HRB, тоді як для зразків з керамічними частинками без модифікованої поверхні – $85 \pm 0,5$ HRB.

Значення твердості знаходиться на такому ж рівні, як у сплавів Cu–60W (10–11 клас RWMA) [1], які використовуються для точкового зварювання і мають високі зносостійкість та міцність.

З метою встановлення можливості застосування розроблених авторами матеріалів в якості електродів контактного зварювання приведено значення електричної провідності МКК, виражені у відсотках відносно IACS (див. таблицю). Показано, що електрична провідність зростає зі збільшенням густини МКК. На відміну від міцності та твердості МКК, електрична провідність для зразків з модифікованою поверхнею порошоків LaB₆–TiB₂ є нижчою на 3 %. Таку поведінку можна пояснити утворенням нових фаз на границі розділу Cu–(LaB₆–TiB₂), які було зафіксовано на рентгенівській дифрактограмі (див. рис. 5). Такі фази, як CuTi₂ та LaVO₃, присутні в зразках, де використовували частинки LaB₆–TiB₂ з модифікованою поверхнею. Зразки мають більший електричний опір, що і є основною причиною зниження електропровідності МКК. Варто зазначити, що значення електропровідності отриманих МКК знаходяться на такому ж рівні, як у кращих електродів контактного зварювання [1, 9–11, 28, 29].

ВИСНОВКИ

Для високощільних металокерамічних композитів Cu–(LaB₆–TiB₂), отриманих методом іскро-плазмового спікання при температурах 850–1050 °С, показано ефективність зміцнення границь розділу між мідною матрицею і керамічними частинками шляхом армування волокнами TiB₂. За рахунок армування міцність металокерамічних композитів зросла від 255±15 до 496±25 МПа. Проте за рахунок утворення низькопровідних фаз CuTi₂ і LaVO₃ на границі розділу керамічні частинки–мідь у зразках з модифікованою поверхнею LaB₆–TiB₂ значення електричної провідності дещо знизилося з 88 до 85 % IACS.

Одержані експериментальні дані значно розширюють можливість отримання металокерамічних композиційних матеріалів на мідній основі, зміцнених частинками керамічного композита LaB₆–TiB₂, і їх використання для деталей електротехнічного призначення.

1. Davis J.R. Copper and Copper Alloys. ASM International: Materials Park, 2001. 652 p.
2. Lu K. The future of metals. *Science*. 2010. Vol. 326, no. 16. P. 319–320.
3. Yang Z., Liu Y., Tian B., Zhang Y. Hot compression performance of TiC10/Cu–Al₂O₃ composite prepared by vacuum hot-pressed sintering. *Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 750–752. P. 99–102.
4. Zou C., Chen Z., Kang H., Wang W., Li R., Li T., Wang T. Study of enhanced dry sliding wear behavior and mechanical properties of Cu–TiB₂ composites fabricated by in situ casting process. *Wear*. 2017. Vol. 392–393. P. 118–125.
5. Wang F., Li Y., Wang X., Koizumi Y., Kenta Y., Chiba A. In-situ fabrication and characterization of ultrafine structured Cu–TiC composites with high strength and high conductivity by mechanical milling. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 657. P. 122–132.
6. Zhang R., Gao L., Guo J. Preparation and characterization of coated nanoscale Cu/SiCp composite particles. *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30, no. 3. P. 401–404.
7. Zhu C., Li W., He X., Zhang X., Han J. Study on the behavior in thermal shock and ablation resistance of TiC–TiB₂/Cu ceramic-matrix composite. *J. Aeronaut. Mater.* 2003. Vol. 23. P. 15–19.
8. Bagheri A. The effect of reinforcement percentages on properties of copper matrix composites reinforced with TiC particles. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 676. P. 120–126.
9. Tayeh T., Douin J., Jouannigot S., Zakhour M., Nakhil M., Silvain J.-F., Bobet J.-L. Hardness and Young's modulus behavior of Al composites reinforced by nanometric TiB₂ elaborated by mechanosynthesis. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 591. P. 1–8.

10. Tu J.P., Wang N.Y., Yang Y.Z., Qi W.X., Liu F., Zhang X.B., Lu H.M., Liu M.S. Preparation and properties of TiB₂ nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing. *Mater. Lett.* 2002. Vol. 52. P. 448–452.
11. Ying D.Y., Zhang D.L. Processing of Cu-Al₂O₃ metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vol. 286. P. 152–156.
12. Goto T., Matsui H., Settai R., Sakatsume S. Acoustic de Haas-van Alphen effect and electron-strain interaction in f-electron systems. *Physica B: Cond. Matter.* 1993. Vol. 186–188. P. 107–111.
13. Aono M., Nishitani R., Oshima C., Tanaka T., Bannai E., Kawai S. Direct observation of LaB₆(001) surface at high temperatures by X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy, low energy electron diffraction, auger electron spectroscopy, and work function measurements. *J. Appl. Phys.* 1979. Vol. 50, no. 7. P. 4802–4807.
14. Mandrus D., Sales B.C., Jin R. Localized vibrational mode analysis of the resistivity and specific heat of LaB₆. *Phys. Rev. B. Solid State.* 2001. Vol. 64, no. 1, art. 012302.
15. Qi K.C., Lin Z.L., Chen W.B., Cao G. C., Cheng J. B., Sun X. W. Formation of extremely high current density LaB₆ field emission arrays via e-beam deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93, no. 9, art. 093503.
16. Kosolapova T.Ya., Dvorina L.A., Sasov A.M. Production of refractory compound materials for electronic engineering applications by the powder metallurgy method. *Soviet Powder Metall. Metal Ceram.* 1985. Vol. 24, no. 9. P. 694–697.
17. Basu S.N., Hubbard K., Hirvonen J-P., Mitchell T.E., Nastasi M. Microstructure and stability of TiB₂ and Cu multilayers. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1990. Vol. 187. P. 156–160.
18. Loboda P. I., Soloviova T. O., Bogomol Yu. I. et. al. Effect of the crystallization kinetic parameters on the structure and properties of a eutectic alloy of the LaB₆-TiB₂ system. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37, no. 6. P. 394–401.
19. Badica P., Crisan A., Aldica G., Endo K., Borodianska H., Togano K., Awaji S., Watana-be K., Sakka Y., Vasylykiv O. Beautiful' unconventional synthesis and processing technologies of superconductors and some other materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011. Vol. 12. P. 1–13.
20. Demirskyi D., Borodianska H., Agrawal D., Ragulya A., Sakka Y., Vasylykiv O. Peculiarities of the neck growth process during initial stage of spark-plasma, microwave and conventional sintering of WC spheres. *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 523. P. 1–10.
21. Solodkyi I., Borodianska H., Zhao T., Sakka Y., Badica P., Vasylykiv O. B₂O₃ ceramic by in-situ reactive spark plasma sintering of a B₂O₃ and B powder mixture. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2014. Vol. 122. P. 336–340.
22. Zagorodnya E.V., Loboda P.I., Bogomol I., Solodhyy E.V., Zyma R.A. Microstructure and mechanical properties of the eutectic LaB₆-TiB₂ alloy obtained by electrodischarge sintering. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* 2011. Vol. 33. P. 351–360.
23. Solodkyi I., Xie S. S., Zhao T., Borodianska H., Sakka Y., Vasylykiv O. Synthesis of B₆O powder and spark plasma sintering of B₆O and B₆O-B₄C ceramics. *J. Ceram. Soc. Japan.* 2013. Vol. 121. P. 950–955.
24. Solodkyi I., Demirskyi D., Sakka Y., Vasylykiv O. Hardness and toughness control of brittle boron suboxide ceramics by consolidation of star-shaped particles by spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 3525–3530.
25. Dziadon A., Konieczny M. Structural transformations at the Cu-Ti interface during synthesis of copper-intermetallics layered composite. *Metallic Materials.* 2004. Vol. 42. P. 42–50.
26. Sari S., Senberber F. T., Yildirim M., Kipcak A.S., Yuksel S.A., Derun E.M. Lanthanum borate synthesis via the solid-state method from a La₂O₃ precursor: Electrical and optical properties. *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 200. P. 196–203.
27. Лобода П.І. Фізико-хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю: Автореф. дис. д.т.н. К.: ІПМ НАНУ, 2004. 44 с.
28. Xu Y. S., Jin C. P., Li P., Xu Y.H. Microstructure and properties of the dispersion-strengthened Cu-ZrO₂ composite for application of Spot-welding electrode. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 887–888. P. 32–38.
29. Zhang Z., Sheng Y., Xu X., Li W. Microstructural features and mechanical properties of in situ formed ZrB₂/Cu composites. *Adv. Eng. Mater.* 2015. Vol. 17. no. 9. P. 1338–1343.

Надійшла до редакції 18.06.18

Після доопрацювання 25.10.18

Прийнята до опублікування 30.10.18