

На правах рукописи



Бажин Павел Михайлович

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ В УСЛОВИЯХ СДВИГОВОГО
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ
НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 05.16.06

«Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Столин Александр Моисеевич
ФГБУН Институт структурной макрокинетики и
проблем материаловедения РАН,
заведующий лабораторией пластического
деформирования материалов, главный научный
сотрудник, руководитель НОЦ ИСМАН

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Шляпин Сергей Дмитриевич
ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)»,
Институт материаловедения и технологий материалов,
профессор кафедры Материаловедение и технология
обработки материалов

доктор физико-математических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Амосов Александр Петрович
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический
университет», заведующий кафедрой Металловедение,
порошковая металлургия

доктор технических наук, профессор
Шерышев Михаил Анатольевич
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева», профессор
кафедры технологии переработки пластмасс

Ведущая организация: **ФГБУН Институт проблем химической физики РАН**

Защита состоится «23» октября 2019 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.02, созданного на базе ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, БКЗ. С диссертацией можно ознакомиться в технической библиотеке ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>. Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенные печатью) просьба отправлять по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Диссертационный совет Д 002.060.02. Копии отзывов в электронном виде направлять по e-mail: kalash.ds@mail.ru

Автореферат разослан « » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук



Калашников И. Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Перспективным направлением в области материаловедения металлокерамических композиционных материалов является изучение влияния высокотемпературного сдвигового деформирования на их структуру и свойства. Механические воздействия при сдвиговом деформировании приводят к перемешиванию зарождающейся мелкодисперсной структуры, а быстрое остывание подавляет развитие пост-процессов кристаллизации и рекристаллизации. В результате имеет место эффект закалки начальной морфологии, т.е. не происходит срастания отдельных мелких зерен и образования единого каркаса. Прикладывая сдвиговые нагрузки к еще несформированному материалу при синтезе, можно существенным образом влиять на размер зерна, морфологию и взаимное расположение структурных составляющих в объеме. Однако, в технологиях порошковой металлургии можно заметить следующий недостаток: в них не нашли еще должного применения наиболее прогрессивные способы для получения изделий, использующие полезным образом сдвиговое деформирование материала, такие как экструзия, прокатка, штамповка. Это связано с тем, что тугоплавкие материалы чрезвычайно хрупкие и труднодеформируемые. В низкотемпературной области их разрушение происходит при весьма малых деформациях (менее 5%).

Открытие и изучение в шестидесятых годах XX века феномена твердофазного горения и создание новой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволило принципиально по-новому подойти к проблемам технологии получения изделий из тугоплавких соединений. Появилась возможность разработки новых методов, сочетающих процессы горения с использованием тепла химической реакции и сдвигового высокотемпературного деформирования продуктов горения. Методы, обеспечивающие синтез материала и получение изделий в одной установке, обещают перспективу: они экономичны, создают возможность получения изделий нужного профиля и размера с минимальными затратами материала, просты в технологическом плане.

Реализация любого способа получения изделий методами СВС базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к высокотемпературному сдвиговому деформированию. В связи с проблемой использования высокотемпературной сдвиговой деформации в процессах СВС возникает ряд общих вопросов и ключевых моментов. Они связаны с исследованиями процесса синтеза материалов в реальных физических и химических условиях, изучением технологических особенностей процесса формирования изделий в зависимости от технологических параметров и свойств материала, а также исследованиями материаловедческого характера. Если какое-то звено в комплексе такого рода исследований пропускается, то это неизбежно скажется на конечных свойствах материала и качестве изделий. Здесь требуется применение самых разнообразных подходов и

инструментальных методов: как общеизвестных, так и специфических. Отсутствие взаимосвязи в исследованиях процессов синтеза материалов и формования изделий может привести к неожиданным последствиям или вызвать огромные затруднения переработки того или иного материала.

В 1975 году были начаты исследования, связанные с разработкой метода, сочетающего СВС с прессованием продуктов горения, развитые в работах И.П. Боровинской, В.И. Ратникова, А.Н. Питюлина, В.Л. Кванина, Е.А. Левашова, А.П. Амосова, В.А. Щербакова. Низкая пористость продуктов горения в методе СВС-прессования обеспечивается воздействием на них высокого давления.

В 1982 году по предложению академика А.Г. Мержанова были начаты исследования по разработке нового технологического процесса СВС-экструзии. В 1987 году в ИСМАН под руководством профессора А.М. Столина была создана лаборатория пластического деформирования материалов, организация которой была вызвана необходимостью расширения технологических возможностей СВС и получением изделий многофункционального назначения из композиционных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного пластического деформирования. Много внимания было уделено техническому оснащению лаборатории необходимыми установками, стендами, приборами, прессовым оборудованием и оснасткой. К числу первых экспериментаторов следует отнести: Л.М. Бучацкого, В.В. Подлесова, Т.Н. Шишкину, теоретиков: Л.С. Стельмах, Н.Н. Жилиеву.

После длительного вынужденного перерыва в исследованиях процесса СВС-экструзии, вызванного падением интереса к наукоемким технологическим процессам в 90-е годы, с 2004 года были продолжены целенаправленные фундаментальные и прикладные исследования, по разработке научных и технологических основ получения различных изделий из новых многофункциональных материалов: композиционных керамических материалов с наноразмерными элементами структуры, материалов на основе МАХ-фазы состава титан-алюминий углерод, материалов на основе интерметаллидов, карбидов, боридов. Многочисленные исследования выполнены в направлении оптимизации технологических режимов СВС-экструзии и схем проведения экспериментов. Значительное место в этих работах занимает разработка специального оборудования для этого метода. Основное направление исследований было связано с получением «эксклюзивных» изделий для специальных практических задач: получение электродов для электроискрового легирования и электродуговой наплавки, анодов для электролиза цветных металлов, крупногабаритные плиты и пластины и т.д. Результаты этих исследований имеют общепризнанный отечественный приоритет. Подводя итоги проведенных исследований можно сделать общий вывод, что у новых методов, сочетающих процессы горения с использованием тепла химической реакции и высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов

горения, есть все предпосылки для эффективного использования в промышленности.

Таким образом, можно сделать вывод, что до настоящей работы закономерности структурообразования и формования изделий из порошков тугоплавких соединений в условиях процессов горения и высокотемпературного деформирования были времени мало изучены. Решение этих проблем представляет большой интерес как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения.

Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию фундаментальных и прикладных аспектов практического использования процессов сдвигового высокотемпературного деформирования в процессах СВС в двух направлениях. Первое – «синтетическое», связанное с получением порошков и их соединений (СВС-измельчение). Второе направление связано с получением в одну технологическую стадию готовых изделий (СВС-экструзия, свободное СВС-сжатие). В выполненном исследовании используется подход, который можно сформулировать следующим образом: как управлять технологическими процессами горения в сочетании с высокотемпературным сдвиговым деформированием продуктов горения, с целью изготовления изделий с заданной структурой и свойствами. Обоснование выполнимости реализации такого подхода является одной из задач проведенных исследований.

В диссертационной работе представлены результаты проведенных исследований, полученных в течение 2004-2018 гг. в рамках научно-исследовательских работ ИСМАН; грантов Президента РФ: № МК-4078.2014.8 «Разработка и создание материалов на основе МАХ-фазы Ti-Al-S в условиях высокотемпературного деформирования», 2014-2015 гг., № МК-3213.2017.8 «Разработка и получение жаростойких и твердосплавных материалов энергоэффективным методом СВС в условиях совместного действия давления со сдвигом», 2017-2018 гг.; РФФИ: №12-03-31015_мол_а «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов на основе МАХ-фазы в условиях пластического деформирования», № 12-03-97552-р_центр_а «Фундаментальные основы получения наноструктурированных керамических и композиционных материалов и изделий с использованием процессов горения и пластического деформирования», №14-48-03651_р_центр_а «Разработка и получение методом СВС-экструзии новых многофункциональных электродных материалов для нанесения защитных покрытий на детали сельскохозяйственной техники», №15-08-09137_а «Научные основы структурообразования и формования керамических материалов с наноразмерной структурой в режиме горения и высокотемпературного деформирования», №17-48-500553_р_а «Закономерности формирования слоистого металлического композиционного материала на основе МАХ-фазы Ti-Al-S на титановом сплаве»; ФЦП: ГК № ПЗ97 от 30 июля 2009 г. «Проведение поисковых исследований по получению композиционных

керамических материалов с наноразмерными элементами структуры и областей их применения. Математическое моделирование процесса СВС-экструзии», ГК № 14.740.11.0821 от «01» декабря 2010 г. «Разработка и получение методами СВС-компактирования интерметаллидов и МАХ-материалов для нанесения защитных покрытий на детали авиационных двигателей 5 и 6 поколения», ГК 14.575.21.0004 от 17.06.2014г. «Разработка научных и методических основ твердофазной технологии получения конструкционных керамических и металлокерамических изделий из новых наномодифицированных композитных материалов многофункционального назначения»; РНФ №16-19-10624 «Новые ультра-жаропрочные композиты с молибденовой матрицей»; РНФ № 18-79-10254 «Разработка технологии получения слоистых композиционных материалов на основе Ti/TiB и Ti/TiB₂ при сочетании процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования», хозяйственных договоров с ОАО «РУСАЛ ИТЦ», ЗАО «Мелита-К», в рамках реализации мероприятия по обеспечению развития вузовской системы грантовой поддержки молодых ученых (аспирантов и молодых НПР) Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров (дорожной карты) на 2013-2020 гг. грант № P02-2017-2-5.

Цель работы заключается в разработке научных и технологических основ процессов СВС в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования для получения композиционных материалов и изделий на основе тугоплавких соединений с заданными функциональными характеристиками для нужд различных отраслей промышленности.

Для достижения указанной цели поставлены и решены **следующие задачи**:

- изучить физико-химические, материаловедческие и реологические аспекты получения материалов и изделий из тугоплавких соединений в процессах, реализующих условия сочетания горения и высокотемпературного сдвигового деформирования: СВС-экструзия, свободное СВС-сжатие, СВС-измельчение.
- изучить закономерности и особенности реологического поведения СВС-материалов в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования, установить различные механизмы влияния давления со сдвигом на процессы структурообразования.
- изучить закономерности формования, фазо- и структурообразования композиционных и керамических материалов, в том числе с наноразмерной структурой, в условиях горения и высокотемпературного сдвигового деформирования.
- на основе известных математических моделей исследовать процессы деформирования порошковых систем с численным анализом плотности, скорости горения, температуры и напряженно-деформированного состояния материала в зависимости от давления, а также от начального распределения температуры и плотности по объему образца.

- разработать принципы и приемы управления ключевыми технологическими параметрами процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов горения для получения крупногабаритных изделий с заданной структурой и свойствами. Установить роль технологических и конструкционных параметров процесса на формирование структуры и свойств материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, керамических материалов с наноразмерной структурой, материалов группы СТИМ, интерметаллидов.

- наработать опытные партии и изучить возможность и перспективность применения электродов для электроискрового легирования и сварочных электродов для электродуговой наплавки из широкой гаммы композиционных материалов, электродов для электролиза цветных алюминия, а также опытные партии порошковых материалов для их дальнейшего практического использования при создании жаростойких композиционных материалов и магнитно-абразивных материалов.

Научная новизна заключается в развитии нового научного направления – самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования, которое способствует развитию и созданию новых передовых технологий, сочетающих процессы горения с использованием тепла химической реакции и сдвигового деформирования, для получения неорганических материалов и изделий.

- впервые выявлены закономерности влияния сдвигового высокотемпературного деформирования на микроструктуру и размеры структурных составляющих синтезируемых керамических материалов. Проведено сопоставление полученных результатов в условиях: СВС без приложения внешних усилий, СВС-экструзия, свободное СВС-сжатие, СВС-прессование. Показано, что особенности сочетания горения со сдвиговым высокотемпературным деформированием, позволяют эффективно управлять структурой и составом синтезируемых материалов, получать материалы и изделия с заданными свойствами.

- впервые установлены общие закономерности процесса формования и связанного с ним процесса структурообразования в синтезированных СВС-материалах. Дано определение критерия формуемости, как способности синтезированного материала к высокотемпературному сдвиговому деформированию, непривязанное к конкретному технологическому способу получения изделий.

- впервые исследованы особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в условиях воздействия давления со сдвигом в реакторах, реализующих принципы ограниченного и непрерывного воздействия на продукты горения. Установлено влияние давления со сдвигом на процесс СВС, свойства и качество синтезированных порошков на основе TiC, TiB, TiB₂, MoSi₂.

- впервые предложен и реализован реологический подход для изучения особенностей деформирования порошковых шихтовых материалов. Изучена кинетика деформирования при одноосном холодном прессовании, установлены механизмы деформирования порошковых материалов, определены их реологические свойства в зависимости от скорости деформирования, дисперсности и состава исходного порошкового материала, найдены оптимальные значения плотности шихтовых заготовок.

- раскрыта роль ключевых параметров СВС-экструзии: технологических (время задержки перед приложением давления, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса, время выдержки синтезированного материала под давлением, температура нагрева) и конструкционных (геометрические параметры формующей матрицы, наличие теплоизоляции) на формирование структуры и свойств материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, керамических материалов с наноразмерной структурой, материалов группы СТИМ, интерметаллидов.

- разработаны новые экспериментальные схемы СВС-экструзии с многоступенчатым обжатию синтезированного материала. На основе математических моделей тепловых режимов СВС-экструзии, позволяющих анализировать температурные поля по длине и по радиусу экструдированного образца, даны рекомендации и прогноз по влиянию технологических и конструктивных параметров для благоприятных условий получения изделий. Проведено качественное сопоставление теоретических и экспериментальных результатов.

- впервые разработаны принципы и приемы получения крупногабаритных изделий из композиционных керамических материалов в условиях сочетания процессов горения со сдвиговым высокотемпературным деформированием при использовании гидравлических прессов с малыми усилиями (менее 100 МПа). Изучена структура, физико-механические и эксплуатационные характеристики полученных изделий из материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, керамических материалов с наноразмерной структурой, материалов группы СТИМ, интерметаллидов.

- выявлены закономерности формирования легированных и наплавленных слоев полученными методом СВС-экструзии электродами при электроискровом легировании и электродуговой наплавки, установлены особенности строения защитных покрытий в зависимости от способа нанесения покрытия, материала электрода, технологических режимов, изучены их физико-механические и эксплуатационные характеристики, в том числе в реальных производственных и полевых условиях.

Практическая ценность работы.

Разработаны новые способы получения: материалов на основе Ti-Al-C (патент № 2479384 РФ), керамических изделий с наноразмерной структурой (патент № 2414991 РФ), керамических полых стержней (патент № 2663514 РФ), длинномерных цилиндрических стержней из материалов на основе Ti-Al-C (патент № 2668638 РФ), дисперсно-упрочненного композиционного

электродного материала для электроискрового легирования и электродуговой наплавки (патент № 2623942 РФ), плит из керамических и композиционных материалов (патент № 2657894 РФ).

Получены крупногабаритные плиты, пластины и длинномерные цилиндрические стержни на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, материалов группы СТИМ, керамических материалов с наноразмерной структурой, интерметаллидов.

Наработаны опытные партии из более 50 различного состава: СВС-электродные материалы для электроискрового легирования и электродуговой наплавки на основе карбидов, боридов и др., анодов для электрохимических производств, порошковые материалы на основе MoSi₂, TiC, TiB, TiB₂ для их дальнейшего практического использования при создании жаростойких композиционных материалов и при магнитно-абразивной обработке.

Разработаны установки для получения твердосплавных электродов для электроискрового легирования методом СВС-экструзии (патенты РФ № 93712, № 56236).

Разработаны дисперсно-упрочненные композиционные СВС-электродные материалы, используя которые, удалось получить защитный наплавленный слой с содержанием карбидной фазы до 80%. Результаты этой разработки нашли применение для решения задач сельхозмашиностроения при упрочнении деталей машин и механизмов, подвергающихся интенсивному трению (почвообрабатывающие агрегаты, дробилки зерна и кормов и др.) и разрушающему воздействию агрессивных сред (минеральные удобрения, транспорт, почва и др.).

Разработано электронное методическое пособие «Детали машин и новые твердофазные технологии» для студентов, магистрантов, аспирантов и докторантов дневной формы обучения по направлению 150100 (Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014617135.).

Разработан лабораторный практикум «Синтез неорганических соединений в режиме горения» для изучения реологического поведения порошковых материалов при их одноосном холодном прессовании, формуемости СВС-материалов, технологических и конструктивных параметров СВС-экструзии на свойства и качество получаемых изделий.

Внедрение результатов работы:

- в ГНУ ВНИИТиН (г. Тамбов) организован участок упрочнения режущего инструмента и различных деталей машин, подвергающихся интенсивному износу.

- в ЗАО «Мелита-К» (г. Казань) организован участок упрочнения деталей и инструмента методом электроискрового легирования.

- в рамках программы «СТАРТ» созданы малые инновационные предприятия: ООО «СИНТЭЛ ПРОГРЕСС» (2006-2016 гг.), ООО «СВС-инструмент» (2014-2018 гг.) на базе которых проводились работы по нанесению защитных покрытий на детали и инструмент.

- результаты диссертационной работы были использованы на промышленных предприятиях: ООО «РУСАЛ ИТЦ» г. Красноярск, ОАО «ММП им. В.В. Чернышева» г. Москва, ЗАО «Мелита-К» г. Казань, ООО «Тамбовский ИТЦ Машиностроения» г. Тамбов, ООО «Фотон» (г. Воронеж), ООО «Эласт» (г. Тамбов); сельскохозяйственных предприятиях: АО «Хреновский конный завод» (Воронежская область), ООО «Юпитер» (Орловская область), а также в ФГБУН ИФТТ РАН (г. Черноголовка), НОЦ «Твердофазные технологии» (г. Тамбов) и др.

Достоверность результатов, научных положений и выводов, полученных в работе, основывается на физическом обосновании проведённых экспериментов, использовании классических экспериментальных методов исследования материалов и высокоточного современного оборудования, воспроизводимости экспериментальных данных, качественном и количественном соответствии с результатами, полученными другими авторами в данной области исследования, и использовании математического и статистического анализа экспериментальных данных.

Методология и методы исследования составили: исследования, включенные в диссертацию, базируются на фундаментальных положениях структурной макрокинетики, механики сплошных сред, реологии, процессов горения, а также на накопленном опыте и результатах работы в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, процессов высокотемпературного деформирования, высокоэнергетических процессов обработки материалов.

Экспериментальные методы исследования выбирались в соответствии с поставленной целью диссертационной работы с учётом особенностей изучаемых объектов и включали: метод электронной микроскопии с использованием: рентгеновский микроанализатор JСХА-733 «Superprobe» (JEOL, Япония), Electron probe X-Ray Microanalyser JСХА-733 JEOL «Superprobe» INCA Energy SEM 300 Microanalysis System; Автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55, Германия (Zeiss Ultra plus Field Emission Scanning Electron Microscope); сканирующий электронный микроскоп LEO 1450 VP (Carl Zeiss, Германия); инвертированный универсальный металлографический микроскоп Axiovert 200 MAT/M; метод рентгенофазового анализа на дифрактометры ДРОН-3М (Россия), ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария); методы измерения механических свойств с использованием универсальной испытательной машины Instron 1195, Instron Ltd., Великобритания; универсальный твердомер ИТ 5010-01 (Россия), ПМТ-3М-01 (Россия); метод измерения размера частиц на лазерном анализаторе размера частиц «Микросайзер-201С» (Россия); универсальный лазерный прибор измерения размера частиц FRITSCН ANALYSETTE 22 MicroTec plus с точностью измерения согласно ISO 13320 ("Fritsch GmbH", Германия); метод Раман-микроскопии на

приборе Thermo DXR Thermo Fisher Scientific, Швейцария), метод измерения трибологических характеристик на трибометре Nanovea TRB-1 (Канада), Tribometer, CSM Instruments (USA) и другие методы и методики. Для статистической обработки экспериментальных данных использовались стандартные и специально разработанные методики и программы.

Положения, выносимые на защиту.

Результаты экспериментальных исследований процессов фазо- и структурообразования материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, керамических материалов с наноразмерной структурой, материалов группы СТИМ, интерметаллидов в условиях высокотемпературного деформирования, закономерности влияния сдвигового высокотемпературного деформирования на микроструктуру и размеры структурных составляющих синтезируемых керамических материалов.

Методика оценки формуемости СВС-материалов в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования. Закономерности формирования различных классов СВС-материалов в зависимости от соотношений температуры горения и температур плавления исходных компонентов и продуктов горения.

Совокупность экспериментальных данных по влиянию давления со сдвигом при варьировании технологических и конструкционных параметров на формирование структуры и свойств порошковых материалов на основе TiC, TiB, TiB₂, MoSi₂.

Способ свободного СВС-сжатия для получения крупногабаритных плит, пластин и макрослойных материалов из композиционных керамических материалов в условиях, сочетающих процессы горения и сдвиговое высокотемпературное деформирование при использовании гидравлических прессов с малыми усилиями (менее 50 МПа). Преимущества и перспективы способа обоснованы при получении изделий из материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, TiB, TiB₂.

Технологические и конструктивные особенности процесса СВС-экструзии для получения длинномерных стержней материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, керамических материалов с наноразмерной структурой, материалов группы СТИМ, интерметаллидов в условиях высокотемпературного деформирования. Перспективы и возможности способа обоснованы при получении анодов для электролиза цветных металлов диаметрами 8-10 мм и длиной более 100 мм с содержанием МАХ-фазы до 95 масс. %, электродов для электроискрового легирования и электродуговой наплавки при нанесении защитных покрытий на детали и инструмент.

Закономерности формирования, физико-механические и трибологические свойства защитных покрытий, полученных электроискровым легированием и электродуговой наплавкой разработанными СВС-электродами.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на 50 конференциях, семинарах, симпозиумах и форумах, в том числе: «2-16 Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова» (Черноголовка, 2004-2018 г.); «Международная конференция по химической технологии» (Москва, 2007 г.); XIV Симпозиум по горению и взрыву (Черноголовка, 2008 г.); 3-5 международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2009-2011 гг.); Международный симпозиум «Сварка и родственные технологии» (Беларусь, Минск, 2010 г.); 25 симпозиум по реологии (Осташков, 2010 г.); 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Spain, Gijón, 2011); XIV Минский международный Форум по тепломассообмену (Беларусь, Минск, 2012 г.); Международный форум по материаловедению «Научно практический семинар «Новые материалы производству» (Москва, 2013 г.); XXVII Симпозиум по реологии (Тверь, 2014 г.); IV Международная научная конференция "Наноструктурные материалы - 2014: Беларусь-Россия-Украина" (Беларусь, Минск, 2014 г.); 10th International conference on composite science and technology (Portugal, Lisboa, 2015); XXVII Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2015 г.); XXV Международная конференция «Огнеупоры для промышленности-2016» (Москва, 2016); 88th International conference on Nanoscience, nanotechnology and advanced materials (IC2NAM) (Italy, Venice, 2017); 42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (USA, Daytona, Fla. 2018) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 124 печатных работы, в числе которых 70 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 10 патентов, 2 учебных пособий с грифом УМО, 2 главы в коллективных монографиях, 2 поданных заявок на изобретение и полезную модель.

Личный вклад соискателя в работы, выполненные в соавторстве, заключается в постановке задачи исследования на основе анализа литературных данных по теме работы, руководстве и личном участии во всех этапах экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту. В статьях по теме диссертации является основным соавтором.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, 5 глав, заключение и список цитированной литературы из 353 наименования отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 380 страницах машинописного текста, содержит 272 рисунка и 52 таблицы.

Автор выражает огромную благодарность научному консультанту профессору Столину Александру Моисеевичу за тщательное обсуждение полученных результатов, ценные и полезные советы и замечания.

Автор выражает благодарность соавторам совместных работ за вклад в проведенные экспериментальные и научные исследования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновано теоретическое и практическое значение темы исследования, ее актуальность, цель и задачи диссертационной работы, формулируется научная новизна и практическая значимость, указываются положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены современные направления практического использования деформации для получения готовых изделий. Рассмотрены основные методы, реализующие процессы формования материалов: горячее, изостатическое и квазиизостатическое прессование, методы интенсивного пластического деформирования: равноканальное угловое прессование, кручение под высоким давлением, а также формование литьем. Приведен обзор теоретических и экспериментальных работ в области СВС-экструзии.

Дано описание реологического подхода к нахождению оптимальных условий прессования порошковых шихтовых материалов. Такой подход основан на исследовании деформирования реальных материалов и приобретает первостепенное значение при анализе технологических проблем переработки этих материалов. Он позволяет установить механизмы деформирования порошковых материалов, определить их реологические свойства. Суть подхода состоит в экспериментальном изучении кривых «напряжение-деформация» в режиме постоянства скорости деформирования. Эти кривые инвариантны к оборудованию и к форме заготовки, при этом их получают непрерывно из одного опыта, а не дискретно из многих, как используют в традиционном подходе. Условно можно выделить в общем виде 3 основные стадии деформирования порошковых материалов (рис. 1). Первая стадия ограничена значениями деформаций до 20-35% в зависимости от состава шихты и сопровождается линейным ростом напряжений при увеличении деформаций. Вторая стадия соответствует деформациям от 20-35% до 40-45%. Эта стадия на диаграмме «напряжение - деформация» соответствует крутому нелинейному подъему напряжения при увеличении деформации. На этой стадии перемещение частиц происходит за счет аккомодации (приспособления) их между собой и частично за счет деформации объема частиц. Именно эта стадия представляет наибольший технологический интерес, так как в материале накапливается определенная доля пластической деформации. На третьей стадии при увеличении напряжения в широком диапазоне происходит малое изменение деформации. На данной стадии происходит деформация самих частиц. На основе полученных кривых были определены из одного опыта оптимальные параметры прессования для каждого состава порошковой смеси.

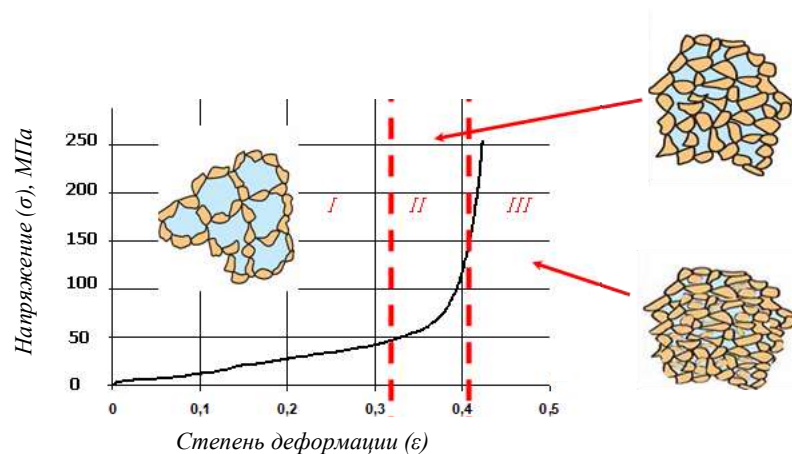


Рис.1. Основные стадии деформирования порошковых материалов.

Изучена конкуренция процессов сдвигового высокотемпературного деформирования и объемного уплотнения металлокерамических материалов при СВС-экструзии на основе реодинамических моделей. Основная задача теоретического рассмотрения этих моделей являлся анализ плотности, температуры и напряженно-деформированного состояния материала в процессе его прессования и экструзии в зависимости от давления, начального распределения температуры и плотности по объему образца. В качестве объектов исследования выбраны керамические материалы на основе $TiO_2+C+V+Al+Zr$. Для качественного и количественного сопоставления теоретических и экспериментальных данных, был проведен ряд экспериментов по получению длинномерных стержней методом СВС-экструзии.

На рисунке 2 показана теоретическая и экспериментальная зависимости относительной массовой координаты (q) которая пропорциональна длине экструдированной части стержня, от времени задержки при различных давлениях на плунжере пресса. Установлено, что с увеличением времени задержки резко снижается температура материала, в особенности, в отверстии профилирующей матрицы. Поэтому длина экструдированной части образца уменьшается. При выбранных параметрах расчета, время задержки 10 секунд соответствует полной закупорке выходного сечения матрицы. Следует отметить, что указанное время задержки, при котором возникает закупорка матрицы, соответствует экспериментальному значению.

Численное исследование неизотермической реодинамической модели СВС-экструзии позволило объяснить немонотонный вид зависимости влияния скорости перемещения плунжера пресса на длину получаемых образцов, обусловленную конкурентным влиянием механического воздействия на материал и его уплотнением (рис.3). Было выделено две ветви: на первой ветви изменение плотности, а, следовательно, и объемной вязкости, как меры сопротивления уплотнению, не существенно. Основное влияние на этом участке имеет увеличение нагрузки (давления), вызывающее рост скорости. На второй ветви более существенно влияние увеличения

плотности и, как следствие, повышение сопротивления деформированию. Это приводит к понижению скорости. При постоянных сдвиговой и объемной вязкостях этот эффект отсутствует и скорость возрастает с повышением давления. Таким образом, скорость плунжера прессы в реальной ситуации всегда ограничена.

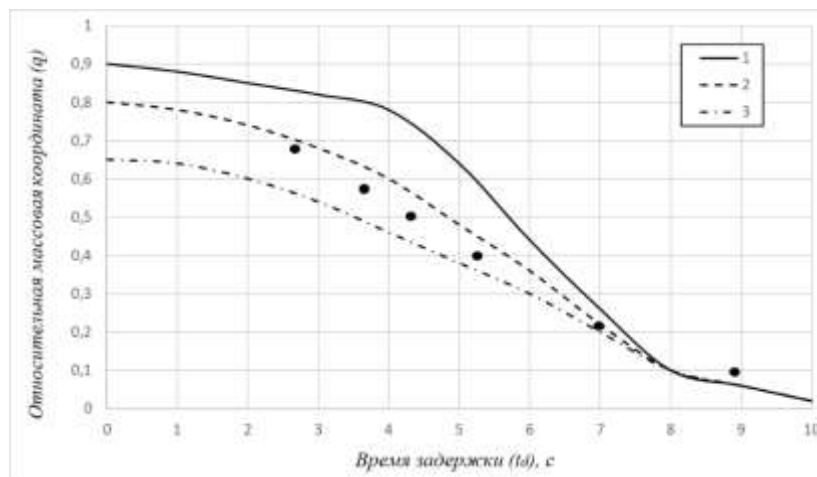


Рис. 2. Зависимость относительной массовой координаты (q) от времени задержки (t_d) для различных значений приложенного давления: 1- $P = 140$ МПа, 2- $P = 100$ МПа, 3- $P = 60$ МПа (● - экспериментальные точки при давлении прессования $P=100$ МПа).

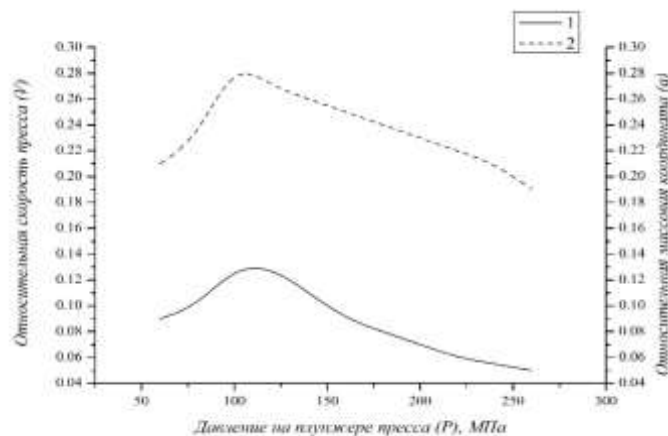


Рис. 3. Зависимость относительной скорости прессы (V) (кривая –1) и массовой координаты (q) (кривая - 2) от приложенного давления на плунжере прессы (P).

Для изучения влияния сдвигового высокотемпературного деформирования на микроструктуру и размеры структурных составляющих синтезируемого керамического материала, было проведено сопоставительное сравнение экспериментальных результатов при получении материалов следующими методами: СВС без деформации, свободное СВС-сжатие, СВС-прессование, СВС-экструзия. В качестве объекта исследования был выбран состав шихтовой смеси в виде элементов (металлов и

неметаллов) и оксида: $TiO_2+C+B+Al+Zr$. Такой выбор исходного состава обеспечивает при синтезе продуктов горения различные скорости кристаллизации составляющих фаз: Al_2O_3 , ZrO_2 , TiC , TiB_2 . Из проведенного сопоставительного анализа структуры полученных керамических композитов можно сделать вывод о том, что материал, полученный методами СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия имеет наиболее однородную и мелкодисперсную структуру, при образованные эвтектические колонны $Al_2O_3-ZrO_2$ имеют размеры менее 100 нм (рис.4).

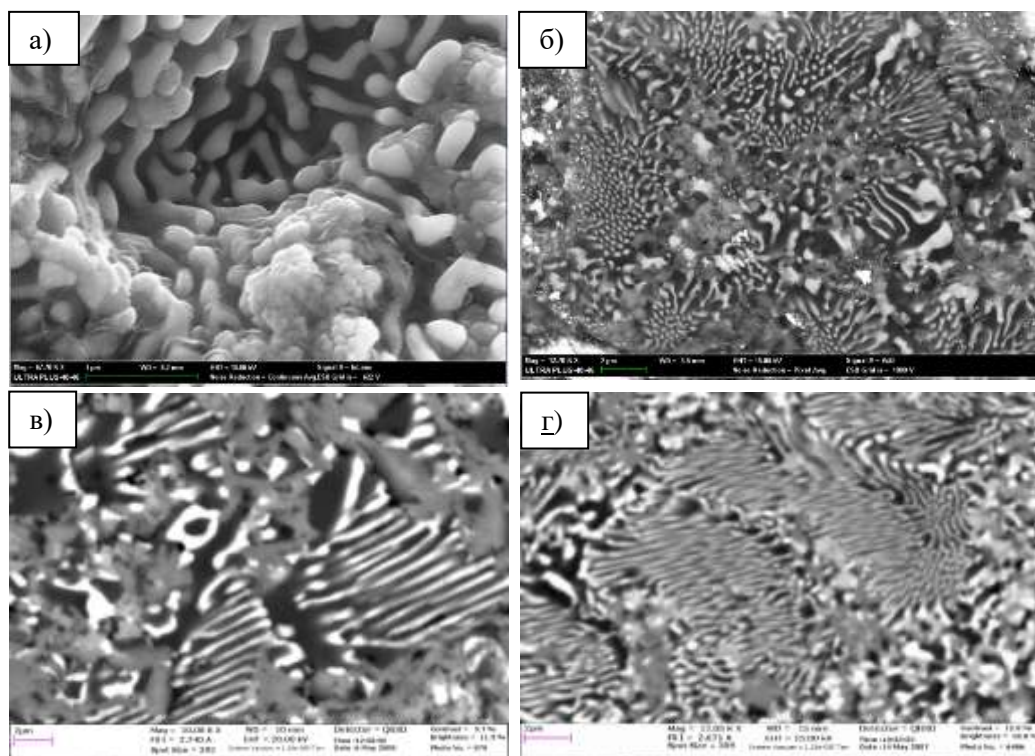


Рис. 4. Характерный вид микроструктуры материалов, полученных различными методами: а – СВС, б - свободное СВС-сжатие, в – СВС-прессование, г – СВС-экструзия.

Проведенные исследования показали, что получение наноразмерных элементов структуры композиционного керамического материала регулируется процессом горения экзотермической смеси исходных компонентов в сочетании со сдвиговым высокотемпературным деформированием и высокими скоростями охлаждения в условиях СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия. Выявлено различие в действии объемного сжатия продуктов горения при СВС-прессовании и сдвигового высокотемпературного деформирования при СВС-экструзии и СВС-сжатия на структуру и свойства полученного материала. Использование приложения внешней сдвиговой нагрузки непосредственно после синтеза позволяет значительно увеличить плотность получаемого материала. Максимальное значение этого параметра достигается в случае использования СВС-экструзии и составляет до 98% (таблица 1).

Табл.1. Относительная плотность полученных материалов.

Относительная плотность	Метод получения			
	СВС без внешней нагрузки	Свободное СВС-сжатие	СВС-прессование	СВС-экструзия
%	52±1	93±1	95±1	97±1

Вторая глава посвящена изучению современных задач развития СВС-экструзии для получения материалов на основе МАХ-фазы, керамических материалов с наноразмерной структурой, интерметаллидов, материалов группы СТИМ и др. С целью повышения производительности СВС-экструзии и функциональных возможностей, а также улучшения качества получаемых изделий было усовершенствовано оборудование, разработаны новые экспериментальные схемы, реализующие многоступенчатое обжатие синтезированного материала, созданы новые технологические устройства.

На основе проведенных теоретических и экспериментальных работ установлена роль ключевых параметров СВС-экструзии: технологических (время задержки перед приложением давления, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса, время выдержки синтезированного материала под давлением, температура нагрева) и конструкционных (геометрические параметры формующей матрицы, наличие теплоизоляции) на формирование структуры и свойств материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, керамических материалов на основе TiC-TiB₂-ZrO₂-Al₂O₃ с наноразмерной структурой, материалов группы СТИМ, интерметаллидов на основе Ni-Al.

К примеру, на рис.5 для материалов на основе МАХ-фазы составов Ti-Al-C приведена зависимость длины экструдированных стержней диаметром 3 мм от времени задержки перед приложением давления. Полученные зависимости имеют экстремальный характер, при которых, исходя из условия наибольшей полноты выдавливания, были определены рациональные интервалы времени задержки для каждого выбранного состава. Конкурентное взаимодействие различных процессов обуславливает немонотонный вид полученных зависимостей. Левая ветвь соответствует малым временам задержки, при которых реакция образования конечного продукта во всем объеме не завершена и синтезированный материал выдавливается в виде порошка. С увеличением времени задержки постепенно уменьшается полнота экструдирования (правая ветвь), поскольку остывание сформированного материала приводит к расширению потерявших способность к деформированию объемных зон образца. Заметим, что если временной интервал мал, то попадание времени задержки, найденного эмпирически, будет затруднен. Для воспроизводимости процесса СВС-экструзии наиболее благоприятен случай, когда этот интервал велик.

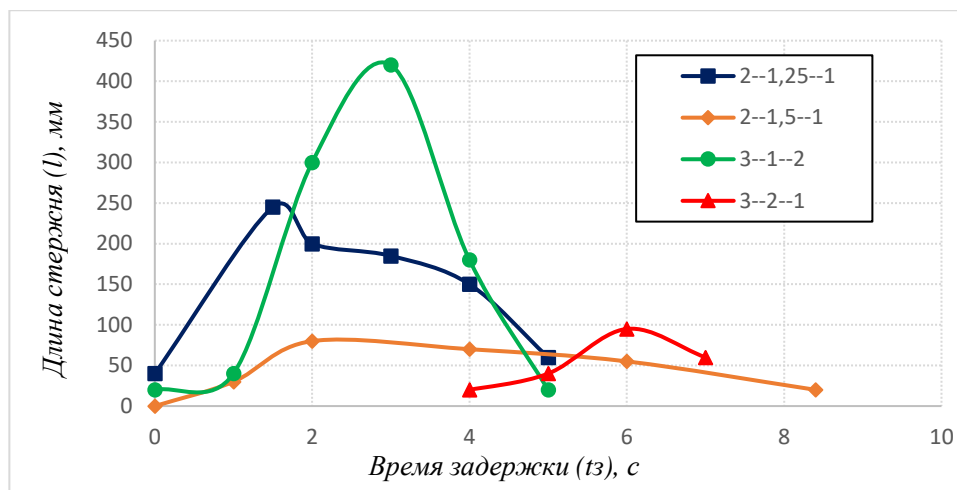


Рис. 5. Зависимость длины экструдированных стержней от времени задержки.

Одним из технологических параметров, существенно влияющим на процесс СВС-экструзии, является скорость перемещения плунжера пресса. Было установлено, что с увеличением скорости растет полнота выдавленного материала и, как следствие, длина экструдированных стержней. Проведенные исследования показали, что существует предельное значение скорости, при превышении которой нарушается нормальный режим экструзии, и продукт выдавливается в виде отдельных, плохо скомпактированных фрагментов или порошка (рис.6). Величина этой критической скорости зависит от состава материала и других технологических параметров процесса СВС-экструзии.

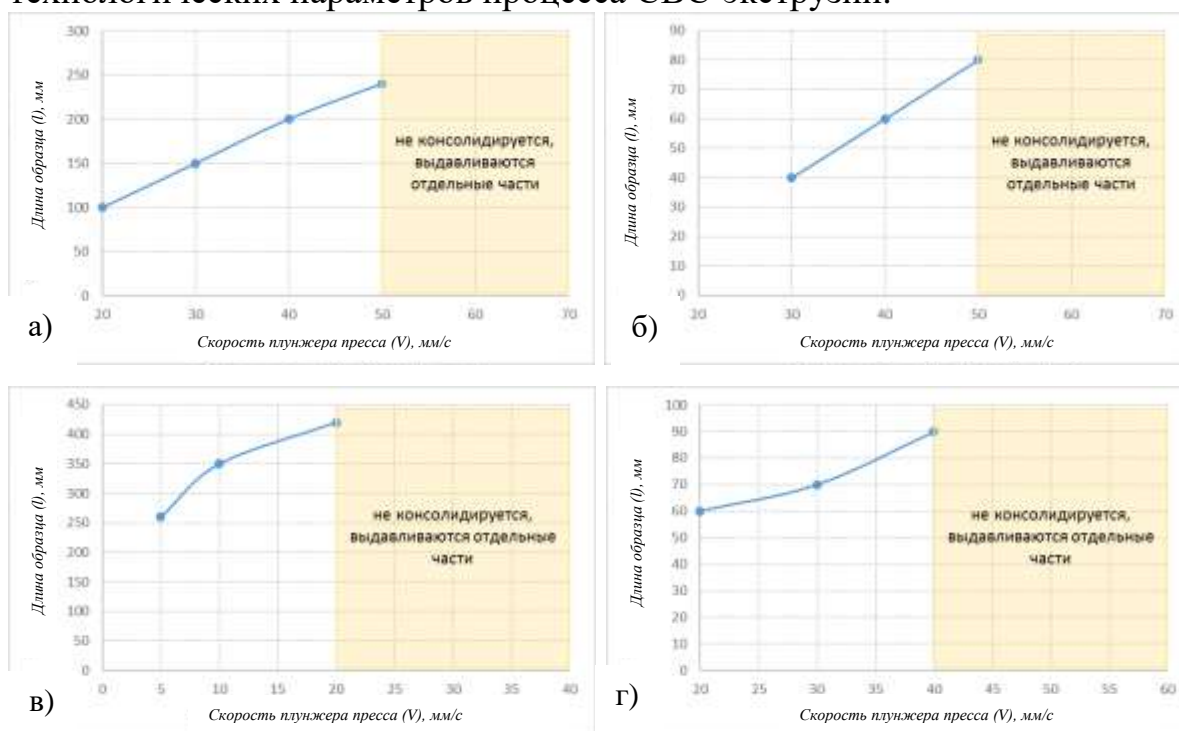


Рис. 6. Зависимость длины экструдированных стержней от скорости плунжера пресса для материалов на основе МАХ-фазы составов: а – 2-1,25-1, б – 2-1,5-1, в – 3-1-2, г – 3-2-1.

Для определения рационального интервала давления исследовалось влияние этого параметра на длину экструдированных образцов (рис.7). Анализируя полученные экспериментальные зависимости, можно сделать вывод, что процесс экструзии идет при росте давления из-за непрерывного остывания материала. Ограничивая давление сверху, мы прерываем процесс на разных стадиях. Факт насыщения зависимости $l(P)$ при неполном выдавливании можно объяснить потерей способности к пластическому деформированию синтезированного материала в пресс-остатке. Величина давления, соответствующая насыщению и являющаяся оптимальной для исследуемого состава TiC-Co+5 масс. %W, составляет 100 МПа. На рис. 8 приведены фотографии полученных образцов различных составов при рациональных параметрах СВС-экструзии.

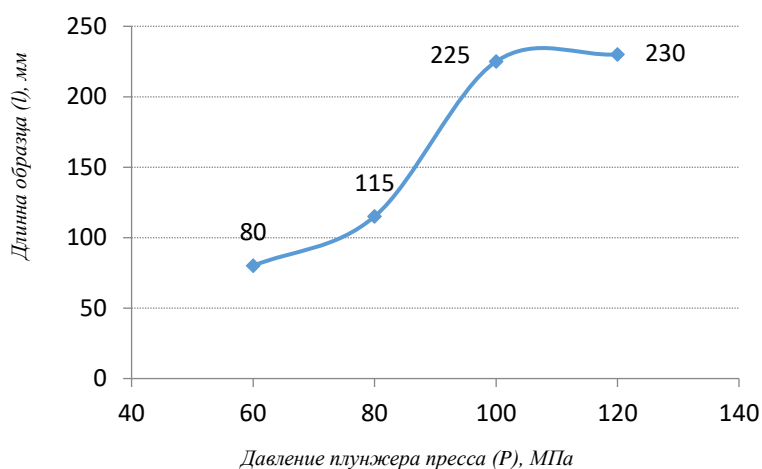


Рис. 7. Зависимость длины экструдированных образцов от давления прессования для материалов состава TiC-Co+5 масс. %W.

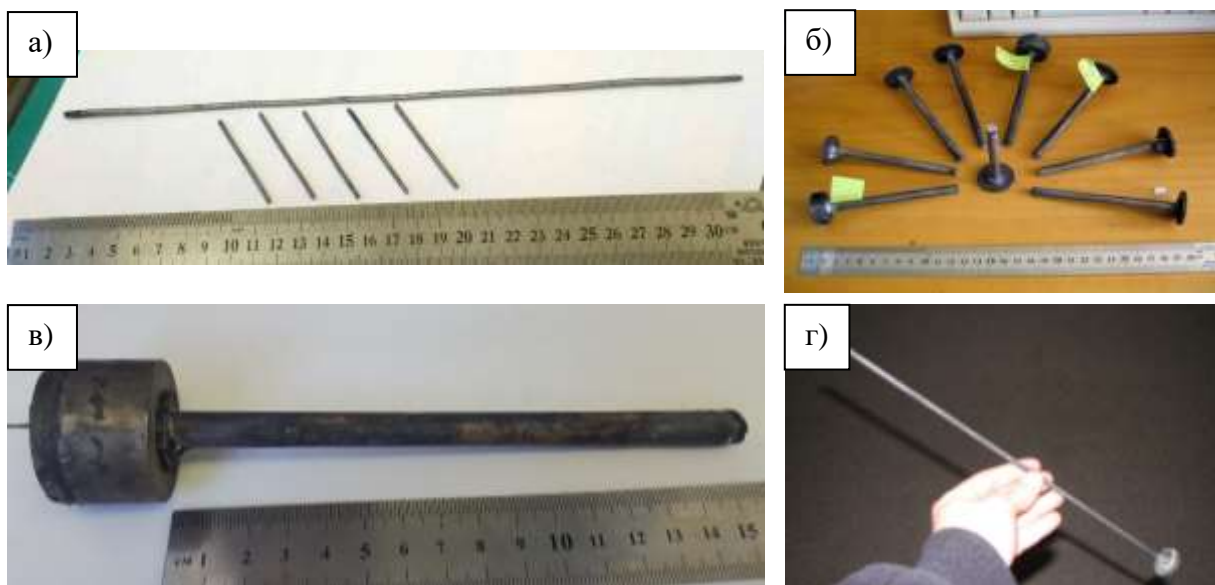


Рис. 8. Фото образцов состава: а - TiC-TiB-ZrO₂-Al₂O₃, б- 3Ti-2,3Al-2C, в- TiB₂-Fe-Ti, TiB-Ti.

В диссертационной работе проведены материаловедческие исследования полученных длинномерных стержней, изучены их физико-механические характеристики. Показано, что распределение структурных составляющих по сечению экструдированных образцов равномерное. Например, на рис. 9 приведен характерный вид микроструктуры материалов на основе МАХ-фазы состава $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$ в центре и на периферии образца. Микроструктуры в обоих из них практически схожи: пластинчатые зерна МАХ-фазы расположены в матрице алюминиды титана. Можно отметить некоторое укрупнение размера зерен в центральной части стержня, не более чем на 10%, что объясняется более медленным остыванием этой части образца после экструзии.

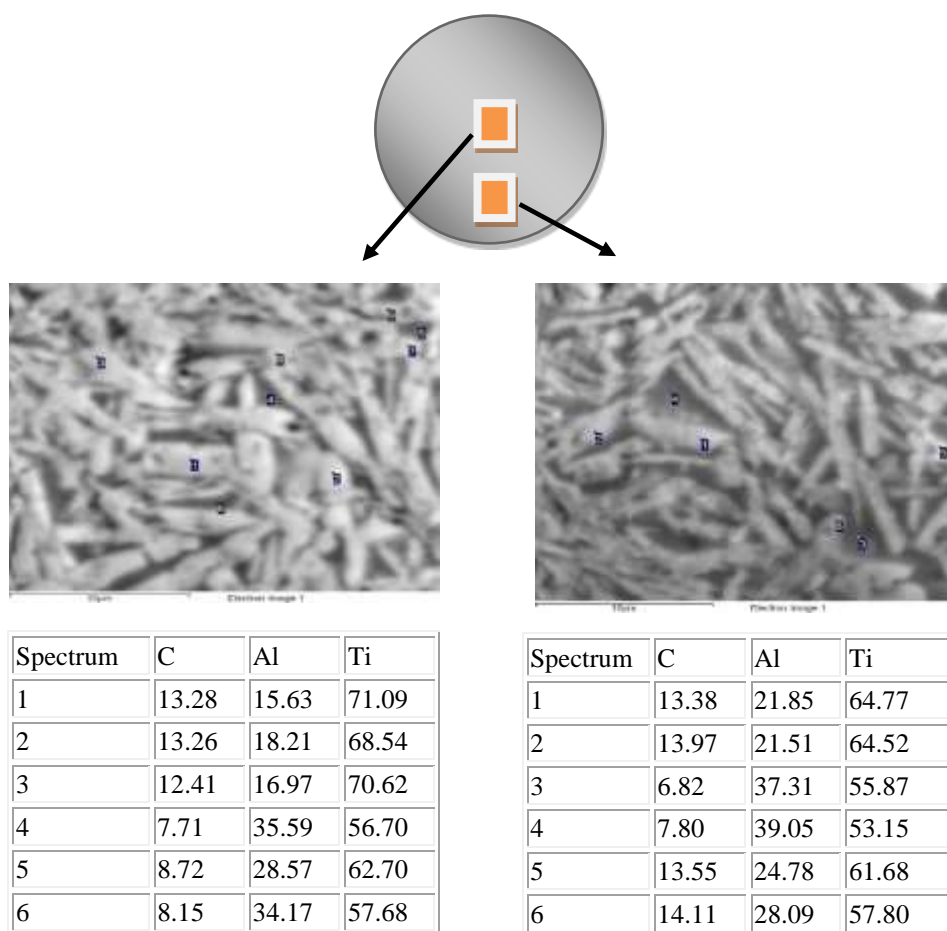


Рис. 9. Характерный вид микроструктуры материалов на основе МАХ-фазы состава $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$.

В работе установлено, что в зависимости от технологических режимов получения СВС-материалов с равными составами исходной шихты количество фаз сохраняется, однако, их весовое соотношение возможно регулировать. В таблице 2 приведен количественный анализ фазового состава полученных образцов из материалов на основе $\text{TiC}-\text{TiB}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ каждой из фаз в зависимости от главных технологических параметров СВС-

экструзии: времени задержки прессования τ_3 и скорости перемещения плунжера пресса V при давлении прессования 100 МПа. Как видно из таблицы 2 количество фаз TiB_2 , $\beta-ZrO_2$ снижается с увеличением скорости перемещения плунжера пресса, в то время как количество фаз Al_2O_3 и TiC имеют экстремум. Таким образом, варьируя технологическими параметрами СВС-экструзии можно заранее предсказать и сформировать нужную структуру синтезированного материала, что очень важно при получении изделий с заданными свойствами.

Табл. 2. Фазовый состав в зависимости от технологических параметров.

Технологические параметры		Фазовый состав, масс. %				
		TiB_2	Al_2O_3	TiC	$\beta-ZrO_2$	$\alpha-ZrO_2$
τ_3, c $V=35 \text{ мм/с}$	5	24,7	35,1	22,0	9,2	9,0
	7	22,9	34,9	21,8	10,1	10,3
τ_3, c $V=25 \text{ мм/с}$	5	29,0	26,6	25,2	10,2	9,0
	6	26,1	34,3	21,5	9,5	8,6
$V, \text{ мм/с}$ $\tau_3 = 5 c.$	15	29,9	30,0	22,4	10,2	7,5
	25	29,0	26,6	25,2	10,2	9,0
	35	24,5	35,4	22,0	9,1	9,1

В работе установлено влияние времени задержки перед приложением давления на структуру, дефектность поверхности (δ) и качество получаемых длинномерных стержней (K_δ). К примеру, для материалов на основе МАХ-фазы различных составов такая зависимость приведена в таблице 3.

Табл. 3. Зависимость времени задержки на качество экструдированных стержней.

Материал	$d, \text{ мм}$	ψ	t_3, c	$\delta, \text{ мм}$	K_δ
3Ti-2Al-C	3	0,99	5	0,2	0,87
			6	0,12	0,92
			7	0,1	0,93
2Ti-1,5Al-C			2	0,16	0,9
			4	0,1	0,93
			6	0,2	0,87
2Ti-1,25Al-C			1	0,12	0,92
			2	0,16	0,9
			3	0,2	0,87
3Ti-Al-2C	2	0,16	0,9		
	3	0,1	0,93		
	4	0,14	0,91		

В работе приведены численные и экспериментальные результаты исследования температурных полей при СВС-экструзии в материалах на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C. На основе математической модели тепловых режимов СВС-экструзии, позволяющей анализировать температурные поля (рис.10) по длине и по радиусу экструдированного образца модельного состава 64,2 масс.% Ti + 27,1 масс.% Al + 8,7 масс.% С, даны рекомендации и прогноз для реализации благоприятных условий образования МАХ-фазы в зависимости от степени деформации. Проведено качественное сопоставление теоретических и экспериментальных результатов. Установлено, что распределение температуры в экструдированной части изменяется в зависимости от радиуса стержня для фиксированного времени экструзии. При малых степенях деформации (для диаметра образца равным 5 мм) теплоотвод более интенсивен: в центре температура составляет 1421°С, на периферии уже 1323°С. Для стержней с большим диаметром за счет менее выраженного теплообмена температура выше на 200-270°С, а ее перепад по радиусу меньше. Поскольку температура образования МАХ-фазы составляет 1300-1500°С, то увеличение времени нахождения экструдированного материала в этом температурном интервале в большей степени способствует образованию МАХ-фазы. Таким образом, на основе приведенных численных результатов, установлено, что за счет менее выраженного теплоотвода при экструзии стержней с большими диаметрами, температурные и временные условия образования МАХ-фазы более благоприятны, чем для стержней малого диаметра. Теоретические расчеты были подтверждены экспериментально. Показано, что образцы диаметром 10 мм состоят до 90 масс.% из МАХ-фазы и не содержат карбида титана, а для образцов с диаметром 5 и 8 мм содержание карбида находится на уровне 6-8 масс.%. (рис. 11).

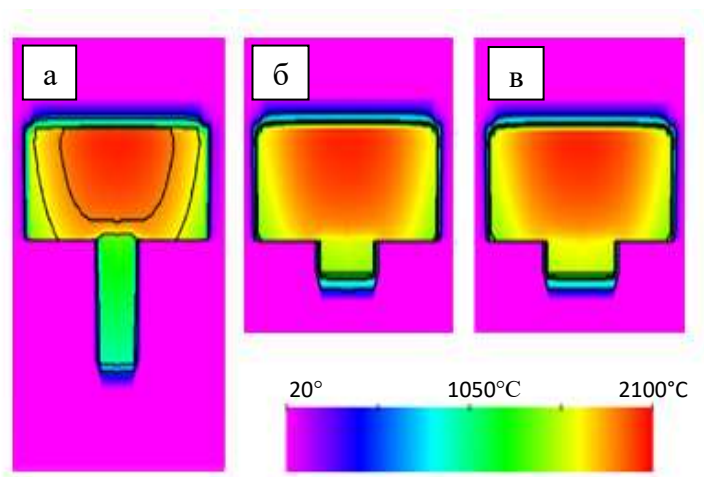


Рис.10. Распределение температуры в экструдированном стержне при времени экструзии $t_1 = 0,035$ с для диаметров: а – 5 мм, б – 8 мм, в – 10 мм.

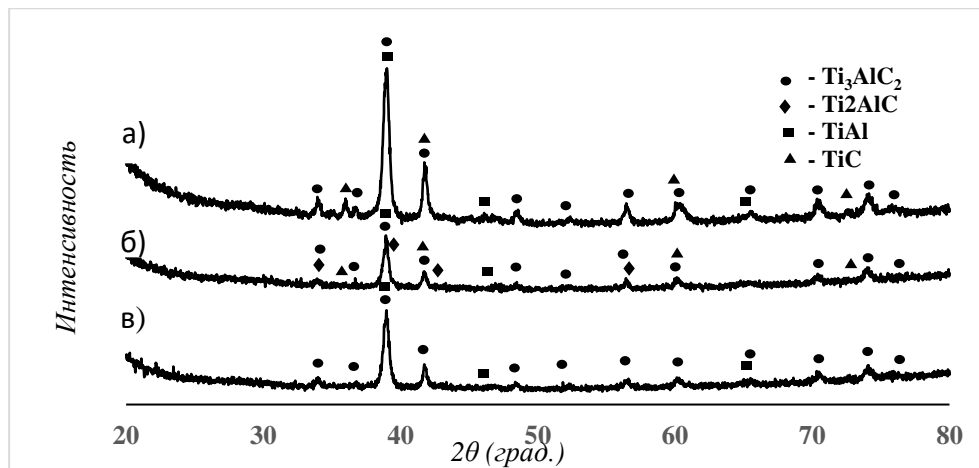


Рис.11. Результаты РФА экструдированных образцов диаметрами: а – 5 мм, б – 8 мм, в – 10 мм.

У полученных длинномерных стержней изучаемых составов измерены физико-механические характеристики: микротвердость, модуль упругости, электросопротивление, предел прочности на изгиб, на растяжения и др. Например, на рисунке 12 приведены зависимости удельного прироста массы испытуемых образцов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C при температуре 900°C в окислительной атмосфере воздуха от времени выдержки в печи согласно ГОСТ 21910-76. Установлено, что во всех случаях наблюдается характерная зависимость для окисления жаропрочных сплавов во времени. В первые часы окисления наблюдается наибольший прирост массы за счет образования на поверхности окисных пленок, которые в дальнейшем препятствуют проникновению кислорода внутрь образцов

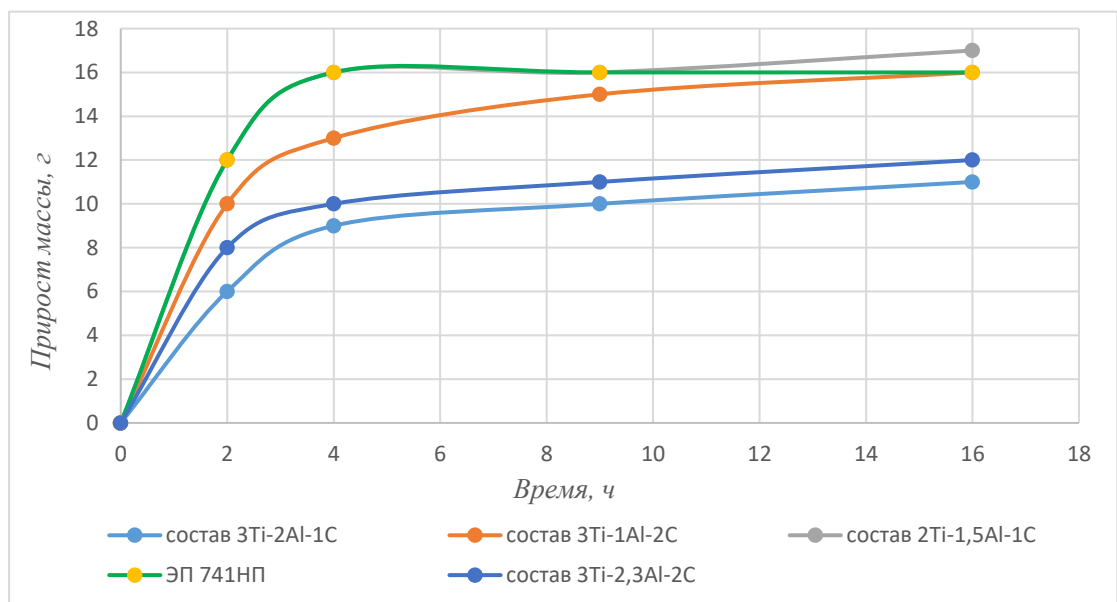


Рис. 12. Прирост массы испытуемых образцов при температуре 900°C в окислительной атмосфере воздуха.

Третья глава посвящена изучению формования изделий из порошков тугоплавких соединений в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования синтезируемого материала. Способность к формованию СВС-материалов открывает возможности применения наиболее простых технологических приемов, не требующих специальной пресс-формы при относительно небольших давлениях (менее 50 МПа). Изучение формуемости СВС-материалов как способности к высокотемпературному сдвиговому деформированию, не привязанное к конкретному технологическому оборудованию, позволяет резко сократить объем трудоемких экспериментов в реальных технологических условиях и получить некоторые физические представления о процессе и характере формования изделий в условиях сочетания горения и высокотемпературного сдвигового деформирования, например, при СВС-экструзии.

Особое внимание уделено методическим аспектам этой малоизученной проблеме. В качестве подхода для определения формуемости СВС-материалов предложен и разработан метод свободного СВС-сжатия. Сущность этого метода заключается в сдвиговом деформировании материала после прохождения волны горения под действием постоянного невысокого давления (~10-50 МПа) в условиях свободного одноосного сжатия (рис.13). В работе проведена систематизация экспериментальных исследований, позволяющих сделать выводы об общих закономерностях процесса формования и связанного с ним процесса структурообразования в синтезируемых материалах.

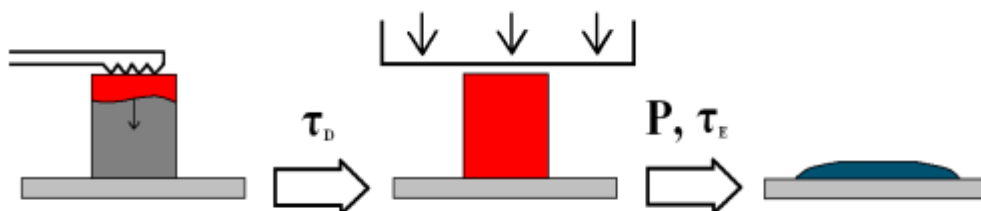


Рис.13. Принципиальная схема свободного СВС-сжатия.

В качестве критерия формуемости СВС-материалов была выбрана степень деформации, которая рассчитывалась по формуле:

$$\psi = 1 - \frac{S_H}{S_K},$$

где S_H - площадь горизонтального сечения исходной шихтовой заготовки, мм²; S_K - площадь горизонтального сечения деформированного синтезированного материала, мм². Следует иметь в виду, что измерение степени деформации имеет смысл лишь для материала, обладающего способностью к формованию.

В работе рассмотрены 3 класса СВС-материалов в зависимости от соотношения их температуры горения и плавления исходных компонентов и продуктов горения в ходе синтеза.

1. При температуре синтеза плавятся исходные компоненты и образуются твердофазные продукты реакции. При изучении зависимости степени деформации ψ от содержания и состава металлической связки (рис. 14) был обнаружен ее немонотонный характер, обусловленный конкурентным влиянием жидкой фазы и выделением тепла при химическом реагировании. Из экспериментальных результатов при синтезе материалов на основе борида титана следует важный вывод, что содержание металлической связки в композите не является обязательным условием для получения сформованного материала. Способность материала к формованию определяется не только количеством жидкой фазы, но и пластичностью самой связки. Установлено, что при увеличении в составе металлической комплексной связки (Ti + Fe) содержания железа до 20 масс.% происходит непрерывный рост степени деформации. Дальнейшее падение степени деформации связано со снижением температуры горения изучаемого состава.

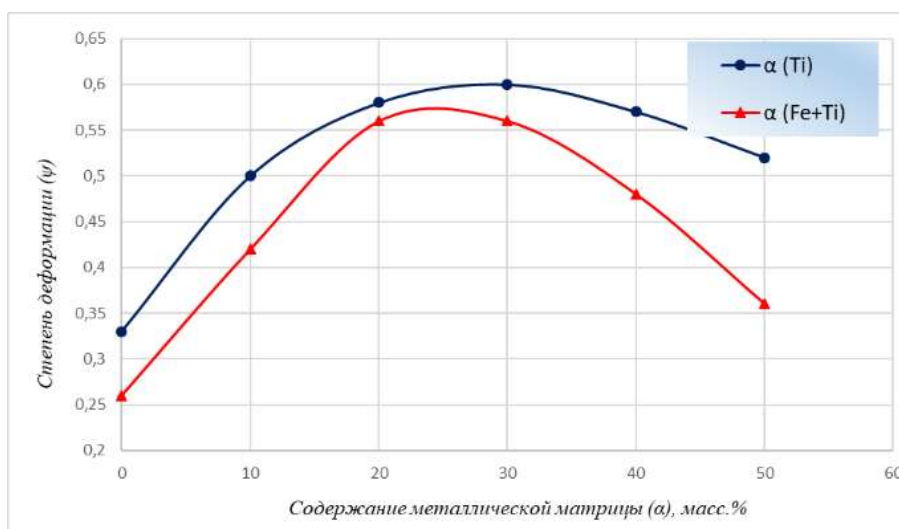


Рис.14. Зависимость степени деформации от содержания металлической связки для состава Ti-B.

2. Продукты реакции, и, хотя бы один из исходных реагентов, не плавятся при температуре, достигаемой в зоне горения. Примером может служить система Ti-C (рис. 15). В этом случае относительно крупнодисперсный компонент (титан) плавится в зоне прогрева и происходит проникновение расплава в область среды, занятой мелкодисперсным компонентом (углеродом). Таким образом, исходные компоненты образуют высоковязкую наполненную систему. Важным моментом является равномерное перемешивание расплава титана с мелкодисперсным тугоплавким компонентом. В экспериментах было обнаружено падение зависимости степени деформации от содержания металлической связки (Ni, Fe, Ti). Столь необычный характер зависимостей обусловлен несколькими факторами. Во-первых, в отмеченной на графике зоне до 20 масс.% связки конечный продукт синтеза получался несформованным, т.е. контакт между

образовавшимися частицами был непрочен либо отсутствовал. Таким образом, в отличие от системы Ti–V, при низком содержании связки пластичность материала крайне мала. Содержание 20 масс.% связки можно считать некоторой условной границей, обеспечивающей формуемость материала, несмотря на высокую температуру горения. Во-вторых, в данном случае при увеличении содержания связки не происходит роста пластичности материала. По-видимому, это связано с концентрационной неоднородностью и расслоением металлических компонентов в расплаве. Концентрационная неоднородность обусловлена плохим растеканием расплава Ti–Ni.

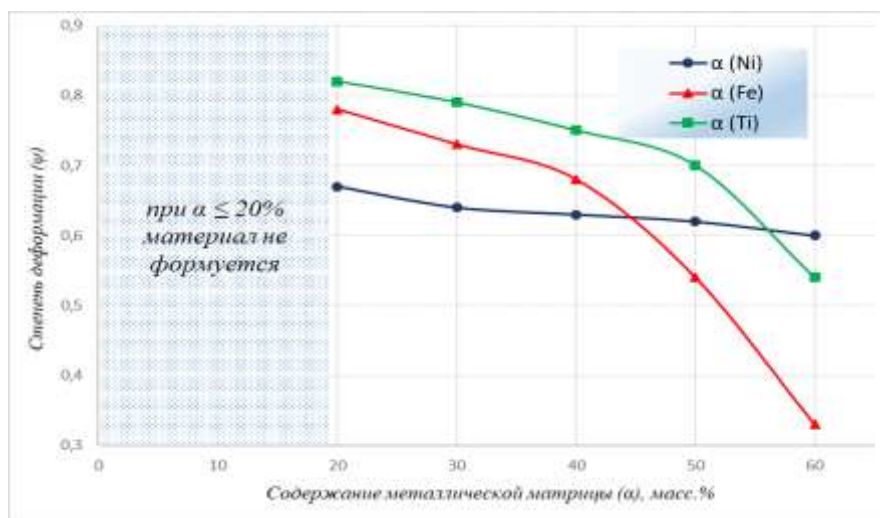


Рис.15. Зависимость степени деформации от содержания металлической связки для состава Ti-C.

3. Плавящиеся исходные компоненты и продукты реакции. Синтез данного класса систем возможен путем высокоэкзотермичного метода восстановления, протекающего в режиме горения (металлотермический СВС). В этом случае расплав реагентов и продуктов растекается даже без приложения внешнего давления. Таким образом в работе показано, что содержание металлической связки в синтезируемом материале не является обязательным условием для формования и получения компактного материала.

На рис. 16 приведена зависимость степени деформации более тугоплавкого материала на основе MoSi₂ от приложенного давления и наличия металлической связки. Установлено, что с увеличением приложенного давления синтезированный продукт испытывает большие напряжения и, как следствие, улучшается его способность к макроскопическому течению, степень деформации увеличивается. Установлено, что влияние металлической связки на формуемость материалов носит пороговый характер. Для материалов на основе MoSi₂ степень деформации наибольшая при 2 масс.% титана.

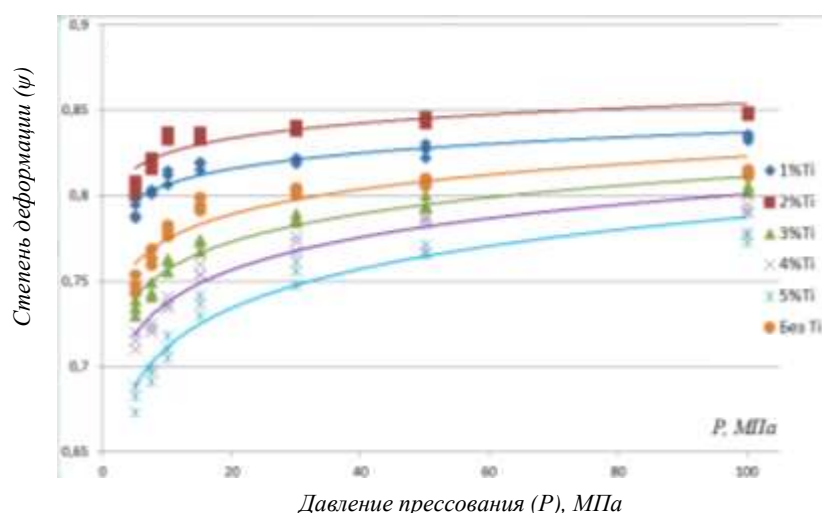


Рис. 16. Зависимость степени деформации материала на основе MoSi_2 от приложенного давления и содержания металлической связки.

Установлено, что зависимость степени деформации синтезированного материала от времени задержки перед приложением давления имеет один и тот же качественный вид кривых вне зависимости от размеров, формы и состава исходных образцов (рис. 17). Показано, что на первом участке, при малых временах задержки способность материала к высокотемпературному сдвиговому деформированию максимальна и изменяется слабо. Если этот интервал узкий ($\Delta_1 \leq 1$ с), то можно прогнозировать, что технологический процесс получения изделий будет «жестким», поскольку трудно удовлетворить условию попадания времени задержки в этот интервал. На втором участке происходит резкое снижение степени деформации, что соответствует низкой воспроизводимости технологического процесса, поскольку малым изменениям времени задержки будут соответствовать сильные изменения способности к высокотемпературному деформированию.

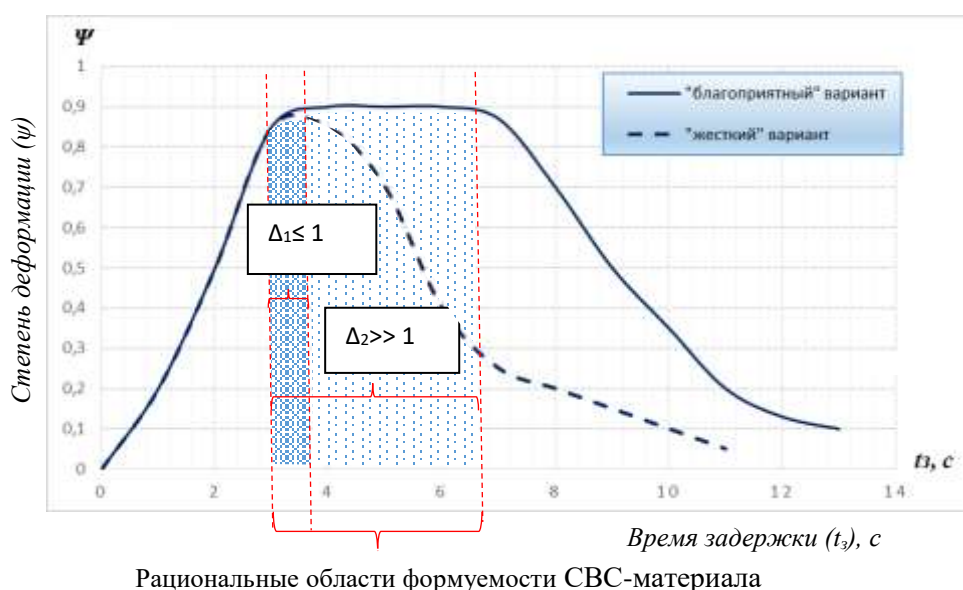


Рис. 17. Зависимость степени деформации от времени задержки для различных технологических режимов формуемости.

Показано, что методом свободного СВС-сжатия возможно получение компактных плит и пластин при использовании прессового оборудования с малым усилием (менее 50 МПа). В результате отработки технологических режимов метода были получены компактные пластины размерами 140×100×10 мм, 120×80×8 мм и 80×40×8 мм, в том числе сложной геометрией (рис. 18). В качестве объектов исследования были выбраны материалы на основе боридов и диборидов титана, МАХ-фазы состава Ti-Al-C и др., которые широко используются в авиационной, автомобильной, металлургической промышленности, медицине и др.



а) б) в)
Рис. 18. Фото пластин из материалов на основе: а – TiB, б – МАХ-фазы состава Ti-Al-C, в – МАХ-фазы состава Ti-Al-C сложная геометрия.

Была разработана специальная пресс-оснастка с подвижными боковыми границами. Это привело к равномерному распределению усилия при сжатии по всей высоте деформируемого материала. За счёт этого стало возможно получение изделий с варьируемыми размерами, в том числе с отношением высоты к диаметру исходной заготовки свыше 2 при использовании гидравлических прессов с малым усилием (менее 50 МПа). Таким образом, практически устранилось вредное влияние внешнего трения о стенки пресс-формы на качество получаемого компактного изделия, снялись ограничения соответствия геометрических размеров пресс-формы и заготовки, появилась возможность использовать одну пресс-форму для изделий с варьируемыми размерами.

Методом свободного СВС-сжатия были получены макрослойные покрытия на металлических подложках из материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C (рис.19), Ni-Al, Ti-Al и др. За счет внешнего давления и высоких температур горения выбранных составов, которые выше температуры плавления подложки, происходит взаимодействие между расплавленными продуктами горения и поверхностным расплавленным слоем подложки. В результате образуется градиентная зона между синтезированным материалом и подложкой и происходит их прочное сцепление. Толщина зоны взаимной диффузии реагентов составляет 5-200 мкм в зависимости от состава материала, материала подложки и технологических режимов процесса.

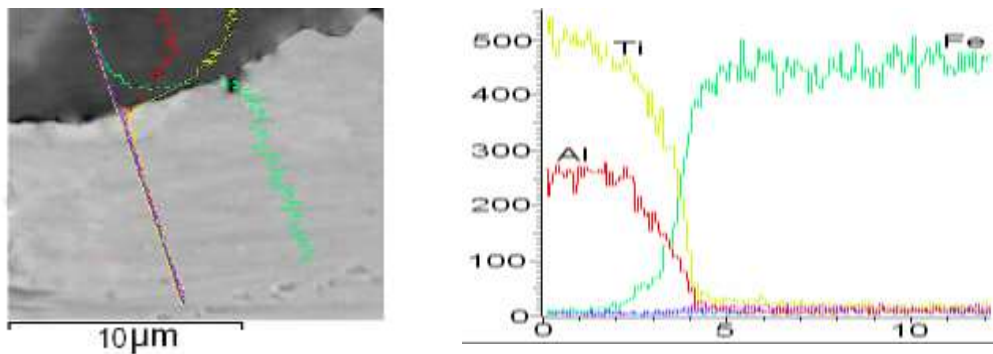


Рис.19. Концентрационные кривые на границе: материал на основе МАХ-фазы – стальная подложка.

В четвертой главе рассматривается самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях воздействия давления со сдвигом материалов на основе TiC , TiB_2 , $MoSi_2$. Совместное действие сдвига и давления в процессе СВС впервые реализовано в так называемом процессе СВС-измельчения при получении порошков тугоплавких бескислородных соединений. Суть этого процесса заключается в том, что разогретые в ходе синтеза продукты измельчаются за счет приложения разного рода механических воздействий. При подобном подходе появляется возможность получения порошков тугоплавких соединений в одну технологическую стадию, избегая трудностей, связанных с измельчением остывших продуктов синтеза. Разработаны две модификации установок, реализующие указанные условия. Одну из них можно отнести к открытому типу реактора (реактор вытеснения), другая установка относится к закрытому типу реактора непрерывного действия (реактор смешения). Реактор вытеснения характеризуется градиентом концентраций реагирующих веществ по длине аппарата со значительной разницей концентраций на входе и выходе из реактора. Реактор смешения характеризуется неограниченным временем механического воздействия на продукты горения. Среди технологических параметров, влияющих на синтез порошкового материала методом СВС в условиях давления со сдвиговым деформированием следует выделить три параметра: давление подачи, скорость вращения ротора, время задержки перед деформированием (время от завершения горения исходной заготовки до момента приложения сдвигового деформирования). Было проведено исследование влияния указанных параметров на структуру и качество синтезированного порошка (рис.20). Немонотонный характер зависимости приложенного давления (рис. 20 а) обусловлен конкурентным влиянием двух факторов: механического воздействия на синтезированный материал и его спекание под действием приложенного давления. Горячий пористый материал уплотняется под действием внешнего давления, из отдельных частиц образуется структурный каркас, в процессе охлаждения в материале интенсивно идет спекание и остывание продуктов горения. Кроме того, в материале идет структуро- и фазообразование. Соприкасающиеся зерна кристаллического вещества при этом образуют общую границу.

Межчастичный контакт расширяется, развивается процесс срастания частиц. Развитие этого процесса зависит от наличия жидкой фазы, которая разделяет смежные частицы, и действия внутренних и внешних сил. На восходящей ветви влияние спекания на изменение выхода продукта незначительно, и основное влияние на этом участке оказывает увеличение давления, которое вызывает его рост. На падающей ветви более существенное влияние оказывает второй фактор- возрастание интенсивности процесса спекания при повышении давления и, как следствие, выход продукта снижается. В работе установлено, что выход продукта дисперсностью менее 400 мкм повышается с увеличением скорости вращения ротора (рис. 20 б) за счет повышения интенсивности механических воздействий на синтезированный материал. Обоснована практическая возможность измельчения не успевших остыть до комнатной температуры продуктов горения в одном технологическом цикле.

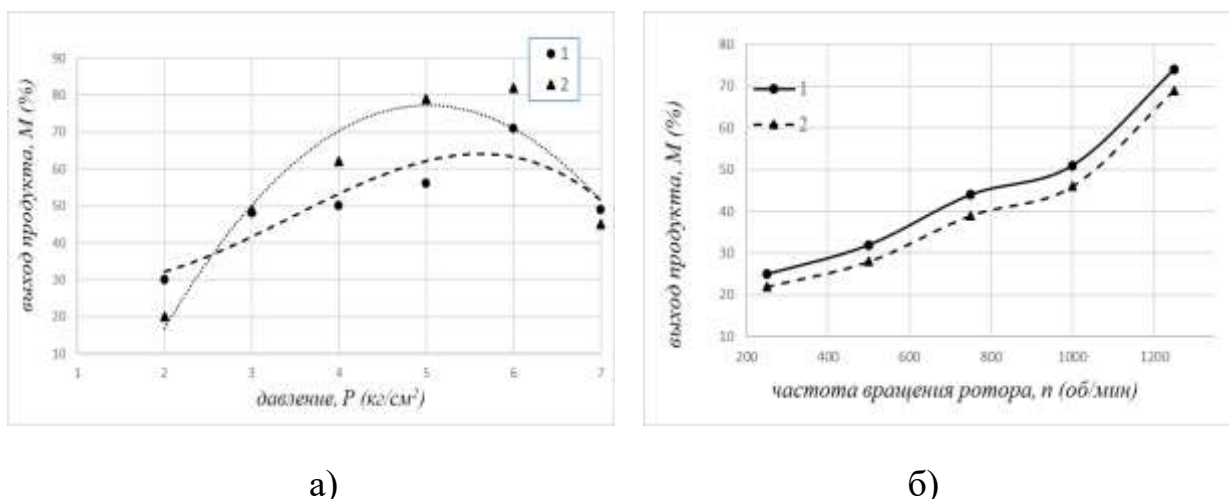


Рис. 20. Зависимости выхода измельченного продукта дисперсностью менее 400 мкм от технологических параметров СВС-измельчения, 1 – диаметр камеры 25 мм, 2 – диаметр камеры 20 мм: а - от давления подачи P , $t_s = 0$ с, $n = 3600$ об/мин; б - от частоты вращения ротора, $P = 5$ кг/см².

Анализ качества полученного порошка в реакторе открытого типа проводился путем сравнения его дисперсности и микроструктуры с порошком карбида титана, полученного традиционным СВС-методом. Результаты гранулометрического анализа показали (рис.21), что для порошка, полученного в результате сочетания давления со сдвигом в процессе СВС-измельчения практически отсутствует бимодальность и содержится больше мелкой фракции TiC , чем у порошков, полученных традиционным СВС-методом.

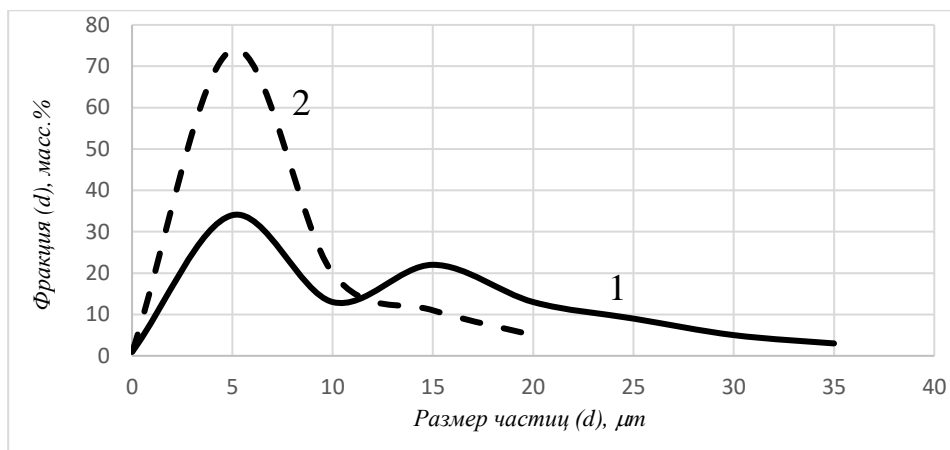


Рис.21. Результаты гранулометрического анализа (гистограмма) продуктов синтеза, полученных методами: 1 – СВС со сдвиговым деформированием, открытый тип реактора, $P = 5 \text{ кГ/см}^2$, $n = 3600 \text{ об/мин}$, $t_s = 0 \text{ с}$; 2 - СВС без сдвигового деформирования.

В работе на примере модельных составов на основе TiC и TiB_2 показано, что давление со сдвигом не влияет на изменение фазового состава и параметры кристаллической решетки синтезированного материала (рис.22).

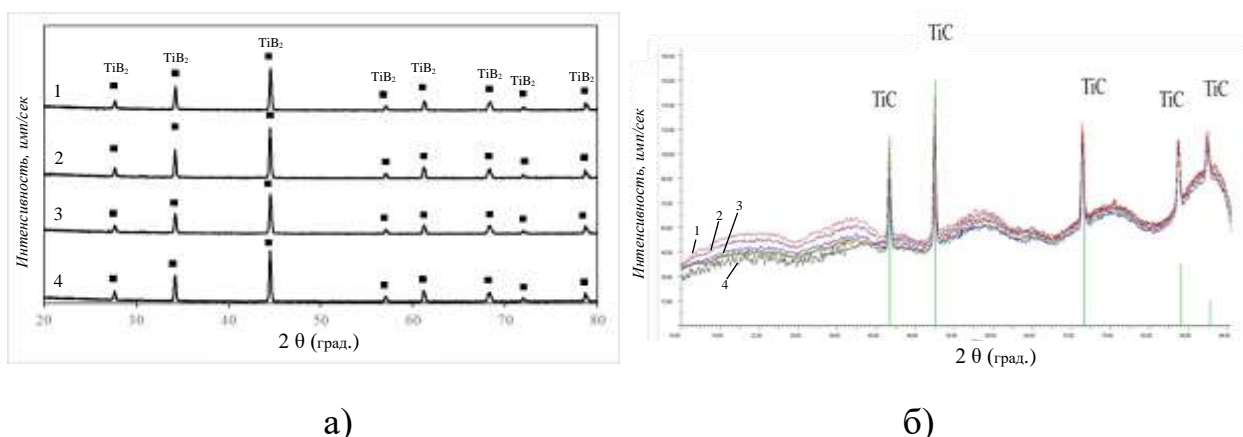


Рис. 22. Результаты РФА синтезированного порошка, 1 - СВС без воздействий, 2 - СВС + давление со сдвигом ($n = 120 \text{ об/мин}$, $t_s = 5 \text{ с}$), 3 - СВС + давление со сдвигом ($n = 240 \text{ об/мин}$, $t_s = 5 \text{ с}$); 4 - СВС + давление со сдвигом ($n = 600 \text{ об/мин}$, $t_s = 5 \text{ с}$): а – материал на основе TiB_2 ; б – материал на основе TiC .

На рис. 23 приведена характерная микроструктура частиц диборида титана, полученных методом СВС и методом СВС в условиях воздействия давления со сдвигом. Основная доля частиц, полученных в условиях СВС без механических воздействий, представляет собой вискрыеры длиной до 20-25 мкм. При воздействии давления со сдвигом происходит выравнивание температурного поля внутри синтезированного материала, что приводит к образованию округлой формы у практически всей массы частиц. С

увеличением частоты вращения ротора эта особенность выражается в большей степени.

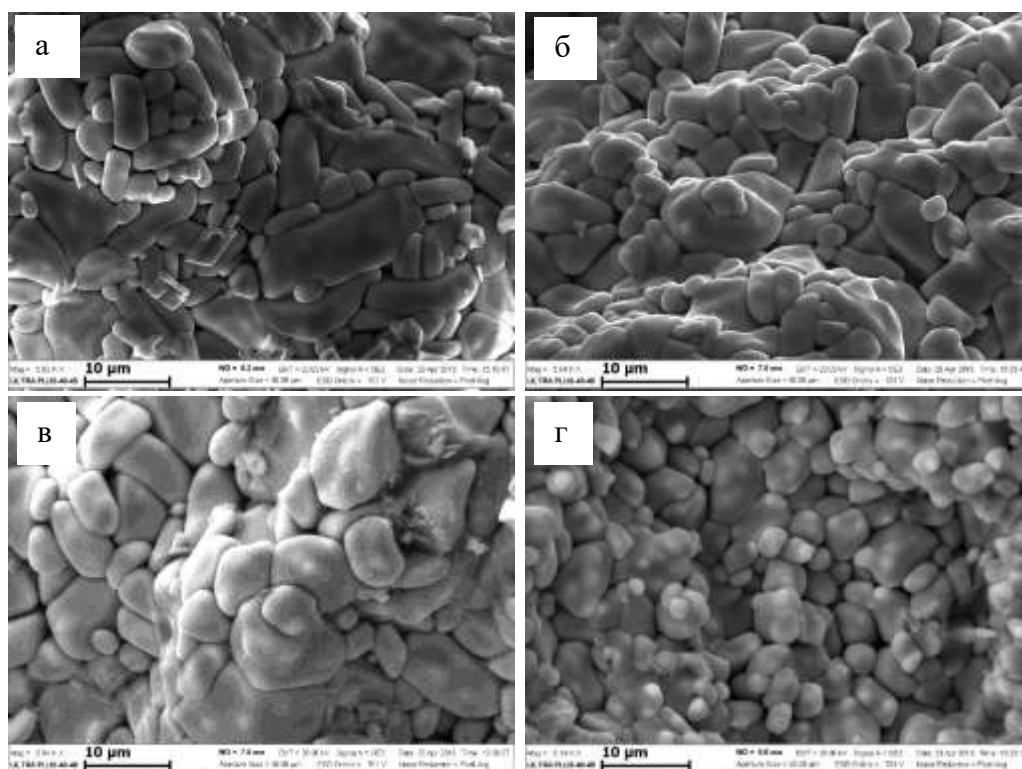


Рис.23. Результаты РФА синтезированного материала на основе TiV_2 : а - СВС, б – СВС + 120 об/мин, в – СВС + 450 об/мин, г – СВС + 600 об/мин.

Таким образом, воздействие давления со сдвигом при синтезе и последующем отсыивании материала препятствует спеканию и агломерированию образовавшихся частиц друг с другом, а также приводит к разрушению спекшихся частиц диборида титана между собой. Интенсивное перемешивание порошка, за счет вращения ротора, препятствует укрупнению частиц при остывании синтезированного материала, а также препятствует их росту в одном направлении.

Пятая глава посвящена изучению практического приложения разработанных композиционных материалов и изделий. Наиболее широко развитое направление применения полученных изделий является использование СВС-электродов для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования (ЭИЛ) на детали и инструмент. В работе изучены зависимости суммарной эрозии анода и суммарного привеса катода от удельного времени легирования, энергии разряда при ЭИЛ и состава СВС-электрода: керамические материалы на основе TiV_2 - TiC - Al_2O_3 - ZrO_2 , МАХ-фазы состава Ti - Al - C , интерметаллидов на основе $NiAl$, СТИМ. Рассчитанный критерий Палатника для разработанных СВС-электродных материалов, указывает на возможность формирования покрытия на используемых металлических подложках. В работе изучены и оптимизированы технологические режимы ЭИЛ для титановых

подложек и ряда широко используемых сталей в промышленности: Р18, Р6М5, 70Х14МФ и др. Установлено, что наноразмерность исходной структуры СВС-электродных материалов и особенности процесса ЭИЛ, приводят к образованию наноразмерных кристаллитов на поверхности покрытия (рис.24).

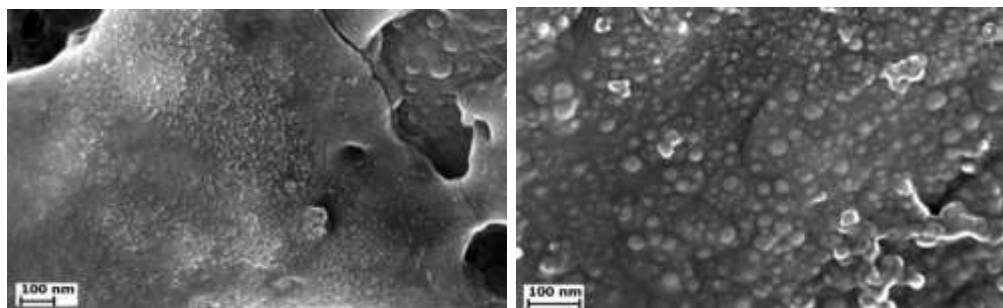


Рис.24. Микроструктура поверхности покрытия из керамического СВС-электрода с наноразмерной структурой.

Проведенные лабораторные исследования на жаростойкость в окислительной атмосфере воздуха при температуре 850°C в сравнении с промышленным сплавом аналогом ЭП 741НП показали, что покрытия, полученные СВС-электродами на основе интерметаллидов Ni-Al и материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C имеют характер окисления с привесом массы образца, что указывает на образование оксидной пленки на поверхности покрытия, предотвращающей выгорание материала. Полученные защитные покрытия обладают жаростойкостью $0,54 \cdot 10^{-3}$ г/см² в течении 100 часов и имеют значение одного порядка с авиационным сплавом. Установлено, что за весь период испытаний кислород не проникает глубже, чем толщина нанесенного покрытия (рис.25).

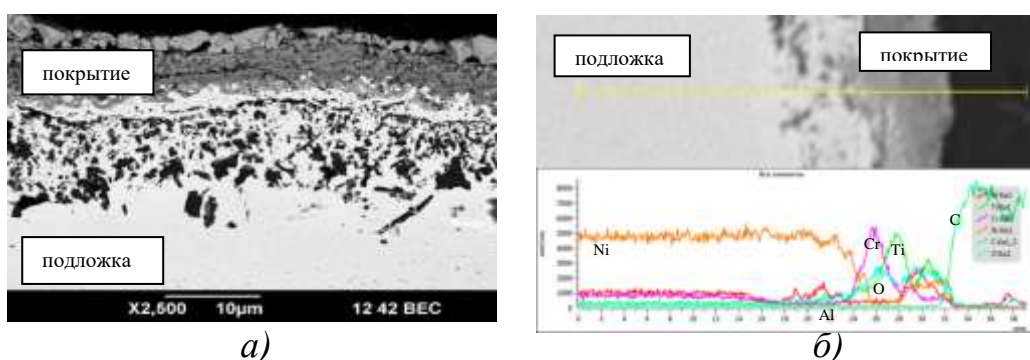


Рис. 25. а – Характерный вид защитного покрытия на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C после окисления; б - распределение элементов по глубине окисленного слоя.

Установлено, что размеры структурных износостойких составляющих на поверхности покрытия, как правило, соответствуют их размерам в исходных электродах (рис. 26 а). По мере приближения к

подложке размер зерен уменьшается и достигает порядка 20-100 нм (рис. 26 б). Это можно объяснить различными скоростями теплоотвода. Подложка охлаждается интенсивнее, следовательно, интенсивнее охлаждаются структурные составляющие покрытия. В результате чего зерна не успевают вырасти до крупных размеров. На поверхности под действием постоянных разрядов теплоотвод снижается, в результате температура расплава выше и зерна вырастают до более крупных размеров (до 1-2 мкм), также на поверхности наблюдаются отколовшиеся с поверхности электрода зерна исходных размеров.

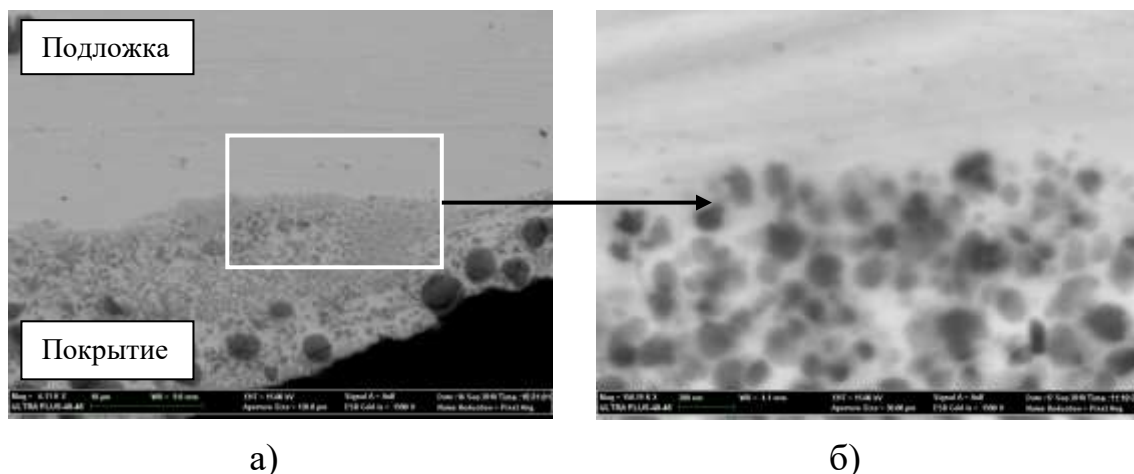


Рис.26. Результаты СЭМ на границе покрытие - подложка.

Проведенные исследования показали, что использование СВС-электродов в процессе нанесения методом ЭИЛ позволяет получать покрытия толщиной от 5 до 200 мкм. Сплошность покрытий достигает до 100%, а чистота поверхности - от Rz 100 до Ra 6,3. Покрытия отличаются высокой твердостью (10-30 ГПа), хорошей адгезией с подложкой и значительно повышают жаро-, коррозионно- и износостойкость деталей, на рабочие поверхности которых их наносят.

Проведены сравнительные трибологические испытания защитных покрытий, на основе разработанных СВС-электродов и известных марок ВК, ТК. К примеру, показано, что покрытия на основе наноструктурной керамики на стали 3 при нагрузке 5 Н и скорости - 10 см/сек обладают меньшим износом в 4,7 раза по сравнению с образцом без покрытия, и в 3-3,2 раза по сравнению с известными твердосплавными электродными материалами. Наименьшим коэффициентом трения обладают покрытия на основе наноструктурной керамики, который составил при пробеге контртела 125 м – менее 0,2 (рис. 27).

Промышленные и полевые испытания инструмента и деталей машин показали перспективность использования СВС-электродов для нанесения защитных покрытий. К таковым относятся испытания ножей ботвосрезателя на свеклоуборочном комбайне Holmer Terra DOS (увеличение износостойкости в 2-4 раза), метчиков (увеличение стойкости до 4 раз),

шнеки и гильзы из стали 12Х18Н10Т сушильных машин ЛК4, ЛК8 и КТЛК4 (повышение стойкости в 2,5-3,3 раза) и др.

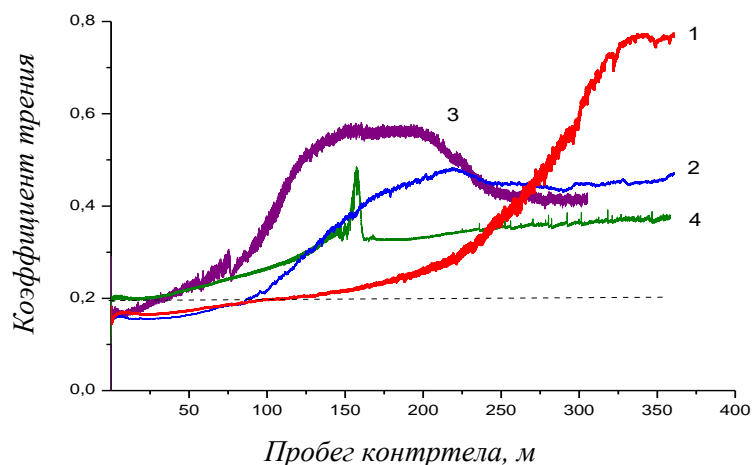


Рис. 27. Результаты трибологических испытаний образцов с покрытиями на основе СВС-электрода: 1- $\text{TiB}_2\text{-TiC-Al}_2\text{O}_3$, 2- TiC-Co , 3 – $\text{TiC-Cr}_2\text{C-Fe}$, 4 – без покрытия.

В работе развито новое направление использования СВС-электродов для нанесения защитных покрытий методом электродуговой наплавки. К примеру, в качестве СВС-электродов были использованы материалы на основе TiC-Co и $\text{TiC-Co-W}_2\text{C}$. Впервые получено в наплавленном покрытии до 70-80 масс.% карбидной фазы, что очень важно для повышения износостойкости покрытия. В наплавленном слое выделено несколько характерных зон. Первая зона – поверхностный слой покрытия. На поверхности микроструктура наплавленного слоя существенно отличается от микроструктуры исходного электрода. Округлые зерна карбида титана после наплавки и кристаллизации становятся вытянутыми по направлению отвода теплоты столбчатыми дендритными зернами с максимальными размерами до 100 мкм (рис.28).

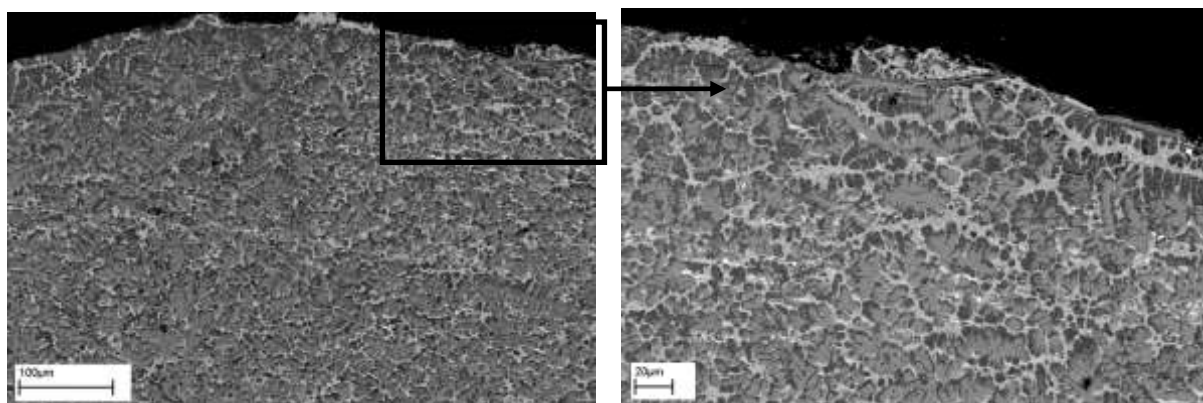


Рис. 28. Поверхностный слой наплавленного покрытия на основе СВС-электродного материала состава $\text{TiC-Co-W}_2\text{C}$.

В этом случае, появляется возможность получения ориентированных структур, обладающих анизотропией свойств. При удалении от поверхности наплавленного слоя вглубь подложки, композиционные частицы становятся округлыми и уменьшаются в размерах до 15-20 мкм, при этом дендритных зерен практически не наблюдается. Это происходит из-за того, что теплоотвод с подложкой больше, чем на поверхности наплавленного слоя, и зерна не успевают консолидироваться между собой и вырасти до более крупных размеров. Переходная зона обуславливает взаимную диффузию материала покрытия и подложки. Концентрационные кривые показывают, что железо проникает на всю высоту наплавленного слоя (рис. 29). Явно выраженная область между материалом СВС-электрода и подложки не наблюдается. Карбидные зерна в переходной зоне имеются двух типов: в виде сферических, которые от поверхности наплавленного слоя уменьшаются в размерах с 15 до 7 мкм, и виде эвтектических колонн толщиной менее 1 мкм, направленных в зону максимального теплоотвода (вглубь подложки). Наибольшее количество карбидной эвтектики наблюдается в краевых участках наплавленного слоя.

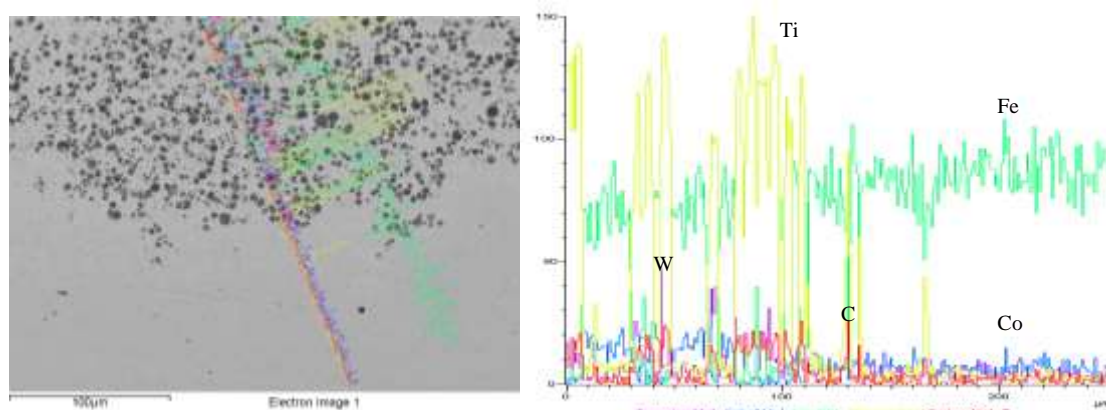


Рис.29. Микроструктура переходной зоны и концентрационные кривые.

Разработанные защитные наплавочные покрытия нашли применение при обработке долот лемеха плуга Multi master 112 фирмы KUNN (повышение износостойкости более 2,5 раза), долот комбинированного культиватора Top Down 500 (повышение износостойкости в 1,8 раза) и др.

В 2014 г. в рамках договора № 9110R233 от «Разработка МАХ-материала на основе алюминия и технологии изготовления из него электродов» от 29.04.2014г. были проведены исследования по определению возможности изготовления и измерению характеристик электродов из материалов на основе МАХ-фазы методом СВС-экструзии. Подготовлены опытные партии образцов этих материалов диаметром 8-10 мм и длиной 50-100 мм для электрохимических испытаний. По результатам испытаний образцов, изготовленных целиком из материалов на основе МАХ-фазы установлено, что наиболее перспективными являются материалы, в состав которых входят МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , которые можно рассматривать

в качестве перспективных материалов электродов для получения алюминия электролизом.

На основе полученных данных был выполнен договор № 9110R398/856 от 28.08.2016г. на тему «Разработка композиционных материалов Ti-Al-C и Fe-Ti-V и СВС технологии изготовления из них электродов». В результате выполнения договора были получены крупногабаритные плиты размерами 150 x 100 мм и толщиной 3-10 мм.

Наработаны опытные партии порошков на основе MoSi_2 для их дальнейшего практического использования при создании жаростойких композиционных материалов методом внутренней кристаллизации (совместно с ИФТТ РАН, г. Черноголовка).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Развито новое научное направление: СВС в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования, которое способствует развитию и созданию новых передовых технологий (СВС-экструзия, СВС-измельчение, СВС-сжатие), сочетающих процессы горения с использованием тепла химической реакции и сдвиговое высокотемпературное деформирование, для получения композиционных материалов и изделий на основе тугоплавких соединений.
2. Впервые разработан реологический подход для изучения особенностей деформирования порошковых материалов, определены их реологические характеристики в зависимости от состава исходного порошкового материала, скорости деформирования, дисперсности, установлены рациональные интервалы давления прессования, обеспечивающего заданную плотность шихтовых заготовок из одного опыта.
3. Впервые выявлено различие в действии объемного сжатия продуктов горения при СВС-прессовании и высокотемпературного сдвигового деформирования (СВС-экструзия, свободное СВС-сжатие) на структуру и свойства полученного материала. Установлено, что сдвиговые нагрузки приводят к уменьшению размера структурных составляющих в 2-5 раз, снижению пористости материала до 2% и увеличению физико-механических характеристик.
4. Впервые изучено влияние давления со сдвигом на процесс СВС и качество синтезированных порошков на основе TiC, TiB, TiB₂, MoSi₂. Показано, что давление со сдвигом способствует перемешиванию зарождающейся мелкодисперсной структуры и подавляют развитие процессов кристаллизации и рекристаллизации. Установлено, что, прикладывая сдвиговые нагрузки к еще несформированному материалу при синтезе, возможно существенным образом влиять на размер зерна, снижая его до 15-20 раз, изменять морфологию агломерированных частиц.
5. Обоснована возможность получения крупногабаритных изделий из композиционных керамических материалов методом свободного СВС-сжатия в условиях, сочетающих процессы горения со сдвиговым

высокотемпературным деформированием при использовании гидравлических прессов с малыми усилиями (менее 50 МПа). Изучена структура, физико-механические и эксплуатационные характеристики изделий из материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, керамических материалов с наноразмерной структурой, материалов группы СТИМ, интерметаллидов.

6. На основе математических моделей тепловых режимов СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия даны рекомендации и прогноз по влиянию технологических и конструктивных параметров, обеспечивающих рациональные условия для получения изделий с заданной структурой.

7. Установлены рациональные технологические параметры СВС-экструзии (время задержки перед приложением давления, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса, время выдержки синтезированного материала под нагрузкой, температура нагрева) и конструкционные (геометрические параметры формующей матрицы, наличие теплоизоляции) для получения изделий длиной до 500 мм и диаметром до 10 мм с заданной структурой и свойствами из материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, керамических материалов с наноразмерной структурой, материалов группы СТИМ, интерметаллидов.

8. Нарботаны опытные партии из более 50 различного состава новых материалов: СВС-электроды, полученные методом СВС-экструзии для электроискрового легирования и электродуговой наплавки, на основе керамических материалов с наноразмерной структурой, МАХ-фаз состава Ti-Al-C, карбидов, боридов и др., аноды для электрохимических производств, полученные методами СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия, полученные методом СВС-измельчения порошковые материалы на основе $MoSi_2$, TiC, TiB, TiB_2 для их дальнейшего практического использования при создании жаростойких композиционных материалов и при магнитно-абразивной обработке.

9. Изучены закономерности формирования легированных и наплавленных слоев полученными методом СВС-экструзии электродами при электроискровом легировании и электродуговой наплавке. Установлено, что использование СВС-электродов в процессе нанесения методом ЭИЛ позволяет получать покрытия толщиной от 5 до 200 мкм, сплошностью до 100%, чистотой поверхности - от Rz 100 до Ra 6,3, высокой твердостью (10 - 30 ГПа). Установлено, что наплавленный слой содержит до 80 масс.% карбидной фазы TiC с твердостью до 60 HRC. При этом микротвердость поверхности металлической основы увеличивается в 4,5 - 5 раза. Испытания деталей с защитными покрытиями в производственных и полевых условиях показали увеличение их срока службы в 1,5 - 4 раза.

Основное содержание диссертации отражено в работах:

1. Konstantinov, A.S. Ti-B-based composite materials: Properties, basic fabrication methods, and fields of application (review) / A.S. Konstantinov, P.M.

Bazhin, A.M. Stolin, E.V. Kostitsyna, A.S. Ignatov // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – Vol. 108. – P. 79–88. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.02.027.

2. Столин, А.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошка карбида титана в условиях давления со сдвигом / А.М. Столин, П.М. Бажин, М.И. Алымов, М.В. Михеев // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. - № 6. - С. 547-553. DOI: 10.7868/S0002337X18060015. [Stolin, A.M. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Titanium Carbide Powder under Pressure–Shear Conditions / A.M. Stolin, P.M. Bazhin, M.I. Alymov, and M.V. Mikheev // *Inorganic Materials*. – 2018. - Vol. 54. - No. 6. - P. 521–527. DOI: 10.1134/S0020168518060146].

3. Столин, А.М. Получение крупногабаритных компактных плит из керамических порошковых материалов методом свободного СВС-сжатия / А.М. Столин, П.М. Бажин, А.С. Константинов, М.И. Алымов // *Доклады академии наук. Химическая технология*. - 2018. - Т. 480. - № 6. - С. 681-683. [Stolin, A.M. Production of Large Compact Plates from Ceramic Powder Materials by Unconfined SHS Compaction / A.M. Stolin, P.M. Bazhin, A.S. Konstantinov, and Corresponding Member of the RAS M.I. Alymov // *Doklady Chemistry*. – 2018. - Vol. 480. - Part 2. - P. 136–138. DOI: 10.1134/S0012500818060083].

4. Бажин, П.М. Получение керамических материалов на основе TiC-W₂C-Co методом СВС-экструзии / П.М. Бажин, А.М. Столин, А.С. Савельев, Аборкин А.В. // *Новые огнеупоры*. - 2017. - №1. - С.21-24. [Bazhin, P.M. Preparation of Ceramic Materials Based on TiC-W₂C-Co by SHS-Extrusion / P.M. Bazhin, A.S. Savel'ev, A.M. Stolin, A.V. Aborkin // *Refractories and Industrial Ceramics*. - 2017. - P.1-4. DOI: 10.1007/s11148-017-0050-y].

5. Бажин, П.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях совместного действия давления со сдвигом / П.М. Бажин, А.М. Столин, М.В. Михеев, чл.-корр. РАН М.И. Алымов // *Доклады академии наук, Химическая технология*. 2017. - Т. 473. - № 5. - С. 568-571. DOI: 10.7868/S0869565217110135. [Bazhin, P.M. Self-Propagating High-Temperature Synthesis under the Combined Action of Pressure and Shear / P.M. Bazhin, A.M. Stolin, M.V. Mikheev, and Corresponding Member of the RAS M.I. Alymov // *Doklady Chemistry*. – 2017. - Vol. 473. - Part 2. - P. 95–97. DOI: 10.1134/S001250081704005X.

6. Bazhin, P.M. The Impact of Mechanical Effects on Granulometric Composition of TiB₂ – Based Materials / P.M. Bazhin, A.M. Stolin, A.S. Konstantinov // *Advanced Materials & Technologies*. - 2017. - No. 3. - P. 40-43. DOI: 10.17277/amt.2017.03.pp.040-043.

7. Bazhin, P.V. Ceramic Ti–B Composites Synthesized by Combustion Followed by High-Temperature Deformation / Pavel M. Bazhin, Alexander M. Stolin, Alexander S. Konstantinov, Elena V. Kostitsyna, and Andrey S. Ignatov // *Materials*. – 2016. – No. 9(12). – № 1027. DOI:10.3390/ma9121027.

8. Столин, А.М. Электродные материалы на основе МАХ-фазы Ti-Al-C / П.М. Бажин, О.А. Аверичев, М.И. Алымов, А.О. Гусев, Д.А. Симаков //

- Неорганические материалы. - Т.52. - №10. - С. 1069–1072. [Stolin, A.M. Electrode Materials Based on a Ti–Al–C MAX Phase / Stolin, A.M. P.M. Bazhin, O.A. Averichev, M.I. Alymov, A.O. Gusev, and D.A. Simakov // *Inorganic Materials*. - 2016. - Vol. 52. - No. 10. - P. 998–1001. DOI: 10.1134/S0020168516100174].
9. Bazhin, P.M. Combustion of Ti–Al–C Compacts in Air and Helium: A TRXRD Study / P.M. Bazhin, D.Yu. Kovalev, M.A. Luginina, and O.A. Averichev // *International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis*. - 2016. - Vol. 25. - No. 1. - P. 30–34. DOI: 10.3103/S1061386216010027.
10. Bajin, P.M. The research of structure and mechanical properties of superhard electro-spark coatings for hardwearing mining tools / P.M. Bajin, A.P. Chijikov, D.V. Leybo, K.O. Chuprunov, A.G. Yudin, M.A. Alymov, D.V. Kuznetsov // *Journal «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering»*. - 2016. - Vol.112. - No.1. - № 012021. DOI:10.1088/1757-899X/112/1/012021.
11. Бажин, П.М. Электроискровые покрытия, полученные керамическими СВС-электродными материалами с наноразмерной структурой / П.М. Бажин, А.М. Столин, Н.Г. Зарипов А.П. Чижиков // *Журнал Электронная обработка металлов*. - 2016. - №3. - С.1-8. [Bazhin, P.M. Electrospark Coatings Produced by Ceramic Nanostructured SHS Electrode Materials / P.M. Bazhin, A.M. Stolin, N.G. Zaripov and A.P. Chizhikov // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. - 2016. - Vol. 52. - No. 3. - P. 217–224. DOI 10.3103/S1068375516030030].
12. Stolin, A.M. Deposition of protective coatings by electric arc cladding with SHS electrodes / A.M. Stolin, P.M. Bazhin, M.V. Mikheev, O.A. Averichev, A.S. Saguidollayev, K.T. Kylyshbaev // *Welding international*. - Vol.29. - No.8. - P. 657-660. DOI: 10.1080/09507116.2014.960703.
13. Stolin, A.M. SHS Extrusion: An Overview / A. M. Stolin and P. M. Bazhin // *International Journal of Self Propagating High-Temperature Synthesis*.- 2014.- Vol. 23. - No. 2. - P. 65–73.
14. Столин, А.М. Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А.М. Столин, П.М. Бажин // *Теоретические основы химической технологии*. - 2014. - Т.48. - №6. - С.603-615. DOI 10.7868/S0040357114060116. [Stolin, A.M. Manufacture of Multipurpose Composite and Ceramic Materials in the Combustion Regime and High-temperature Deformation (SHS Extrusion) / A.M. Stolin and P.M. Bazhin // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2014. - Vol. 48. - No. 6. - P. 751–763. DOI 10.1134/S0040579514060104].
15. Столин, А.М. Получение наноструктурных композиционных керамических материалов и изделий в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А.М. Столин, П.М. Бажин, М.И. Алымов // *Российские нанотехнологии*. - 2014. - Т.9. - № 9-10. - С. 1-13. [Stolin, A.M. Preparation of Nanostructured Composite Ceramic

Materials and Products under Conditions of a Combination of Combustion and High-temperature Deformation (SHS Extrusion) / P. M. Bazhin, A. M. Stolin, and M. I. Alymov // *Nanotechnologies in Russia*. – 2014. - Vol. 9. - No. 11–12. - P. 583–600].

16. Бажин, П.М. Особенности получения длинномерных изделий из керамического материала с наноразмерной структурой методом СВС-экструзии / П.М. Бажин, А.М. Столин, М.И. Алымов, А.П. Чижиков // *Перспективные материалы*. - 2014. - №11. - С. 73-79. [Bazhin, P.M. Peculiarities of the production of elongated items from a ceramic material with nanoscale structure by the SHS extrusion method / P. M. Bazhin, A. M. Stolin, M. I. Alymov, A. P. Chizhikov // *Inorganic Materials: Applied Research*. - 2015. - Vol. 6. - No.2. – P. 187-192. DOI 10.1134/S2075113315020069].

17. Бажин, П.М. О конкуренции процессов сдвигового деформирования и объемного уплотнения металлокерамических материалов при СВС-экструзии / П.М. Бажин, Л.С. Стельмах, А.М. Столин, Е.В. Костицина // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2012. – Т. 18. - №2. С. 226-234.

18. Столин, А.М. Использование процесса СВС-экструзии для получения композитной нанокерамики / А.М. Столин, П.М. Бажин, Р.В. Хайрулина // *Перспективные материалы*. 2012.- №2. - С.77-82.

19. Пантелеенко, Ф.И. Нанесение карбидных покрытий на режущий инструмент с использованием СВС и ЭИЛ / Ф.И. Пантелеенко, А.М. Столин, Л.В. Маркова, В.В. Саранцев, П.М. Бажин, Е.Л. Азаренко // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2012. – №2 (86). С.24-28.

20. Пантелеенко, Ф.И. Создание композиционных покрытий на основе карбида титана электроискровым легированием / Ф.И. Пантелеенко, В.В. Саранцев, А.М. Столин, П.М. Бажин, Е.Л. Азаренко // *Электронная обработка металлов*. – 2011. - №4. С.106-115. [Panteleenko, F.I. Formation of Composite Coatings Based on Titanium Carbide via Electrospark Alloying / F.I. Panteleenko, V.V. Sarantsev, A.M. Stolin; et al. // *Surface Engineering and applied electrochemistry*. - 2011. - Vol.47. - №4. - P. 328-337. DOI: 10.3103/S1068375511040107].

21. Бажин, П.М. СВС-экструзия материалов на основе МАХ-фазы Ti-Al-C / П.М. Бажин, А.М. Столин // *ДАН*. - 2011. - Т.439. - №5. - С. 630-632. [Bazhin, P.M. SHS extrusion of materials based on the Ti-Al-C MAX phase / P.M. Bazhin, A.M. Stolin // *Doklady chemistry*. - 2011. - Vol.439. – P. 237-239. DOI: 10.1134/S0012500811080052].

22. Бажин, П.М. Композитная нанокерамика, полученная методом СВС-экструзии / П.М. Бажин, А.М. Столин, В.А. Щербачков, Е.В. Замяткина // *ДАН. Химическая технология*. - 2010. - Т. 430. - № 5. - С. 650-653. [Bazhin, P.M. Ceramic nanocomposite produced by SHS extrusion / P.M. Bazhin, A.M. Stolin, V.A. Shcherbakov, E.V. Zamyatkina // *Doklady Chemistry*. - 2010. - Т. 430. - № 2. - С. 58-61].

23. Stolin, A.M. Hot Forging of MAX Compounds SHS-Produced in the Ti-Al-C System / A.M. Stolin, D. Vrel, S.N. Galyshev, A. Hendaoui, P.M. Bazhin and A.E. Sytshev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2009. - Vol. 18. - No. 3. - P. 194-199.

24. Stolin, A.M. Cold uniaxial compaction of Ti-containing powders: Rheological aspects / A.M. Stolin, P.M. Bazhin and D.V. Pugachev // International Journal of Self Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. - Vol. 17. - No. 2. - P. 154-155.

25. Столин, А.М. Реологическое поведение порошковых шихтовых материалов при холодном одноосном прессовании / А.М. Столин, П.М. Бажин, Д.В. Пугачев // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. - № 4. - С. 28-31.

Патенты, свидетельство и заявки:

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014617135. Баронин Г.С., Шапкин К.В., Бажин П.М., Кобзев Д.Е., Завражин Д.О. Электронное методическое пособие «Детали машин и новые твердофазные технологии». 27.05.2014.

2. Патент № 2479384 РФ. МПК В22F3/23, С22С1/04. Способ получения материалов на основе Ti-Al-C / П.М. Бажин, А.М. Столин, - Заявлено 27.01.2012. – Оpubл. 20.04.2013. – Бюл. № 11.

3. Патент № 2414991 РФ. МПК В22F3/23, В22F3/20, В82В3/00. Способ получения керамических изделий с наноразмерной структурой / П.М. Бажин, А.М. Столин, Л.С. Стельмах, В.А. Щербаков, - Заявлено 17.03.2010. - Оpubл. 27.03.2011. – Бюл. № 9.

4. Патент № 93712 РФ. МПК В22F3/14, В22F3/20. Установка для получения твердосплавных электродов для электроискрового легирования / П.М. Бажин, А.М. Столин, Л.С. Стельмах, - Заявлено 12.11.2009. – Оpubл. 10.05.2010. – Бюл. № 13.

5. Патент № 56236 РФ. МПК. В22F3/14. Установка для получения твердосплавных электродов для электроискрового легирования / П.М. Бажин, А.М. Столин, Л.С. Стельмах, Заявлено 10.05.2006. – Оpubл. 10.09.2006. – Бюл. № 25.

6. Патент № 2663514 РФ. МК. В22F3/23, В22F3/14, С22С1/05. Способ изготовления керамических полых стержней / А.П. Чижиков, П.М. Бажин, А.М. Столин. – Заявлено 15.05.2017. – Оpubл. 07.08.2018. – Бюл. № 22.

7. Патент № 2668638 РФ. МПК. В22F3/23, С22С1/04. Способ получения длинномерных цилиндрических стержней из материалов на основе Ti-Al-C / А.М. Столин, М.И. Алымов, П.М. Бажин, О.А. Аверичев, Д.А. Симаков, А.О. Гусев, - Заявлено 20.09.2017. – Оpubл. 02.10.2018. – Бюл. № 28.

8. Патент № 2623942 РФ. МПК. В22F3/23, В22F3/20, С22С 29/00, В23К 35/22. Способ изготовления дисперсно-упрочненного композиционного электродного материала для электроискрового легирования и электродуговой наплавки / П.М. Бажин, А.М. Столин, О.А. Аверичев, А.С. Савельев, - Заявлено 02.06.2016. – Оpubл. 29.06.2017. – Бюл. № 19.

9. Патент № 2657894 РФ. МПК. В22F3/23, В22F3/02, В22F7/04, В32В15/04. Способ изготовления плит из керамических и композиционных материалов / П.М. Бажин, А.М. Столин, А.П. Чижиков, Л.С. Стельмах, - Заявлено 09.11.2016. – Оpubл. 18.06.2018. – Бюл. № 17.
10. Патент № 2678858 РФ. МПК. В22F 9/16, В22F 3/23, С22С 1/04, С22С 29/00. Способ получения порошковых материалов тугоплавких соединений П.М. Бажин, А.М. Столин, А.С. Константинов, М.В. Михеев, - Заявлено 12.12.2017. – Оpubл. 04.02.2019. – Бюл. № 4.
11. Патент РФ, Бажин П.М., Столин А.М. Устройство для изготовления длинномерных стержней (Заявка № 2018115074 от 24.04.2018 г.).

Учебные пособия:

1. Синтез неорганических соединений в режиме горения: Лаб. практикум/ А.М. Столин, Г.С. Баронин, М.Р. Филонов, П.М. Бажин.- М.: Изд. Дом МИСиС, 2011.- 38с.
2. Детали машин и новые технологии: методические. указания/ сост.: Г.С. Баронин, П.М. Бажин, Д.Е. Кобзев, Д.О. Завражин.-изд. ГОУ ВПО ТГТУ, 2010.- 32 с.

Главы в коллективных монографиях:

1. Перспективные технологии / под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: Издательство УО "ВГТУ" 2011. – 599с. Глава 21. Создание композиционных покрытий при использовании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискрового легирования и определение их свойств, с. 502-522. (Пантелеенко Ф.И., Реут О.П., Столин А.М., Ивашко В.С., Саранцев В.В., Маркова Л.В., Бажин П.М.).
2. Технологическое горение / под ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. – 2018 г. Глава 15. Современные направления практического использования высокотемпературного сдвигового деформирования порошковых материалов в технологии СВС. С. 372-394 (П.М. Бажин, А.М. Столин).