

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.Г. МЕРЖАНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК (ИСМАН)

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»

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
д.ф.-м.н., профессор
Столин Александр Моисеевич

Москва - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. О роли деформации в процессах СВС	20
1.1 Современные направления практического использования деформации для получения готовых изделий	20
1.2 Реологический подход для определения рациональных условий прессования порошковых заготовок	39
1.3 Изучение процессов высокотемпературного сдвигового деформирования. Сопоставление численных и экспериментальных исследований	52
1.4 Влияние сдвигового высокотемпературного деформирования на свойства и структуру СВС-материалов	65
Глава 2. Современные задачи развития СВС-экструзии	88
2.1 Модернизация оборудования и пресс-оснастки. Новые экспериментальные схемы СВС-экструзии	88
2.2 Особенности процесса СВС-экструзии при получении новых материалов и изделий	103
2.3 Структура и свойства крупногабаритных изделий из композитных и керамических материалов	132
Глава 3. Метод свободного СВС-сжатия. Формуемость СВС-материалов...	180
3.1 Формуемость СВС-материалов. Влияние высокотемпературного сдвигового деформирования на структуру СВС-материалов	180
3.2 Получение, структура и свойства крупногабаритных плит и пластин	202
3.3 Разработка и получение макрослойных керамических и композиционных покрытий	208
Глава 4. Метод СВС-измельчения для получения порошковых материалов.....	220

4.1 Оборудование для синтеза материалов в условиях воздействия давления со сдвигом, объекты. Метод СВС-измельчения	220
4.2 Технологические основы процесса СВС-измельчения	226
4.3 Влияние давления со сдвигом на структуру и свойства синтезированного порошка	238
Глава 5. Практические приложения разработанных материалов и изделий.....	262
5.1 СВС-электроды для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования	262
5.2 СВС-электроды для нанесения защитных покрытий методом электродуговой наплавки	303
5.3 СВС-электроды для электролиза цветных металлов	317
5.4 СВС-порошки для изготовления жаропрочных компактных образцов и магнитно-абразивной обработки	319
Общие выводы по работе	327
Список литературы	330
Приложения	366

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением в области материаловедения металлокерамических 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 кристалла. 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 [1-3]. В низкотемпературной области их разрушение происходит при весьма малых деформациях (менее 5%). Для полимерных или резиновых материалов наблюдается противоположная зависимость - способность к большим деформациям без разрушения, при этом деформация может достигать более сотни процентов [4].

Открытие и изучение в шестидесятых годах XX века феномена твердофазного горения позволило принципиально по-новому подойти к проблемам технологии получения материалов и изделий из тугоплавких соединений, основанной на использовании процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5-15].

На первом этапе развития СВС в течении двух десятилетий внимание исследователей было сосредоточено на изучении весьма сложных кинетических и структурных механизмов собственно процессов горения. В этот период времени

казалось, что теория горения и есть теорией СВС (сожги и все получится). Было получено методом СВС более 1000 химических соединений и веществ. На этом этапе уделялось внимание горению и химической кинетике. Однако вещество - это еще не материал, и нужно добиться, чтобы оно стало товаром [16].

На втором этапе развития СВС основной задачей стало, как в своей книге написал академик Анатолий Леонидович Бучаченко: «...дать веществу путевку в жизнь через химическую технологию - умную, чистую, экономичную, безопасную» [16]. Это привело к тому, что была создана новая область науки - структурная макрокинетика (СМК) [6], основной задачей которой является изучение структуры вещества в ходе химического превращения с учетом процессов тепло-и массообмена. Цель такого рода исследований - установление реальных механизмов структуро- и фазообразования различных материалов, определение параметров управления их механизмами и свойствами. Это стало заботой материаловедческих исследований.

Как написал академик Александр Григорьевич Межанов: «Однако из всего многообразия наиболее важных задач в области развития технологии СВС можно выделить две задачи, одна из которых «связана с прямым получением методом СВС (в одну технологическую стадию) изделий нужной формы, размеров, состава и структуры и в конечном счете, с заданными эксплуатационными свойствами. Первый положительный опыт такого синтеза есть, но конкретные задачи и их решения сильно отличаются друг от друга... Будущее СВС-изделий многообещающее» [7]. Методы, основанные на синтезе материала и получении готовых изделий в одной установке и в одну технологическую стадию, являются перспективными: они экономичны (синтез протекает за десятки секунд), создают возможность получения изделий нужного профиля и размера с минимальными затратами материала, минимальными затратами на последующую обработку и доводку до нужных размеров, просты в технологическом плане [17-26]. Однако с изучением прямого получения изделий методами СВС обнаружилась острая необходимость в дополнении уже накопленных знаний знаниями из механики и реологии сплошных и дисперсных сред. В связи с этим возникла настоятельная

необходимость создания нового направления СМК - структурной механики и реологии СВС-материалов [27-35]. При этом разработка процессов получения изделий необходимой формы, размеров и заданной пористости стала базироваться на основе знаний поведения продуктов горения при сдвиговом деформировании в высокотемпературной области. Особое внимание следует уделить вопросу реологического поведения хрупких труднодеформируемых тугоплавких материалов, их способности к пластическому течению в области высоких температур. С точки зрения реологии СВС-материалы мало изучены. При этом возникает важный вопрос: как правильно измерить реологические свойства этих материалов. СВС-материалы обладают специфическими свойствами по сравнению с объектами классической реологии [36-45], что делает принципиально невозможным применение известных схем и методов экспериментальной реологии, заставляет заново произвести изучение вискозиметрических течений, реологических координат, приборов и методик решения обратной задачи. Решение перечисленных задач одновременно с развитием приборной базы и накоплением экспериментальных и теоретических результатов, в том числе по динамике структурных превращений в процессе деформирования, является самостоятельным направлением в высокотемпературной реологии и реодинамике порошковых материалов [46-49].

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 [50-69]. Низкая пористость продуктов горения в методе СВС-прессования обеспечивается воздействием на них высокого давления. Этот метод нашел широкое распространение в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), в других организациях страны и за рубежом при получении компактных изделий из низкопористых или беспористых материалов на основе сложных карбидов, силицидов, боридов, карбонитридов и других композиционных материалов.

Естественные преимущества СВС, вытекающие из природы этого процесса, становятся наиболее очевидны при получении больших изделий, габаритные размеры которых более 100 мм [69]. Изготавливать такие изделия методом свободного спекания затруднительно, а горячим прессованием в электрически нагреваемых графитовых пресс-формах – длительно по времени, дорого и трудоемко. Поначалу казалось, что реализовать метод СВС-прессования крупногабаритных изделий можно лишь на мощных прессах с использованием специальной пресс-оснастки. Ранее для получения крупногабаритных изделий (габаритный размер более 100 мм) методом СВС-прессования использовался специализированный гидравлический пресс усилием 2000 т, который был изготовлен на Ново-Краматорском машиностроительном заводе в одном экземпляре. Обычно, при СВС-прессовании используются специальные пресс-формы, которые должны выдерживать достаточно высокие давления (~1000 МПа) и высокие тепловые нагрузки (~2000 К). Геометрические размеры пресс-формы должны соответствовать габаритным размерам прессуемой заготовки. Сложность использования такого специализированного и вспомогательного оборудования явилось препятствием для широкого распространения метода СВС-прессования в технологической практике получения крупногабаритных изделий. В связи с этим обстоятельством возникает проблема разработки новых методов получения крупногабаритных изделий, для которых характерно использование простого оборудования и эффективность которых заложена в использовании самого процесса СВС: энергоэффективность синтеза из-за отсутствия внешних источников тепла, кратковременность процесса, возможность работать с большими количествами вещества.

В 1982 году по предложению академика А.Г. Мержанова были начаты исследования по разработке нового технологического процесса СВС-экструзии [17-22]. В 1987 году в ИСМАН под руководством профессора А.М. Столина была создана лаборатория пластического деформирования материалов. Создание данной лаборатории позволило расширить технологические возможности СВС, что привело к возможности создания изделий многофункционального назначения из

тугоплавких неорганических не\посредственно в режиме горения и высокотемпературного пластического деформирования. Много внимания пришлось уделять техническому оснащению лаборатории необходимыми установками, стендами, приборами, прессовым оборудованием и оснасткой. К тому времени в лаборатории уже сложилась группа ученых. В числе первых надо назвать Л.М. Бучацкого, В.В. Подлесова, Т.Н. Шишкину, теоретиков: Л.С. Стельмах, Н.А. Жилияеву. Активно работали в лаборатории студенты и аспиранты. При изучении процесса СВС-экструзии весьма эффективным оказалось сочетание экспериментальных, теоретических и технологических методов исследований. Результаты этих исследований имеют общепризнанный отечественный приоритет.

Как технологическая операция СВС-экструзия имеет вполне однозначное и четкое назначение - придание синтезированным продуктам горения определенной формы и размера путем экструдирования их через формующую матрицу. При этом структурообразование материала изделия происходит в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования. Именно эта особенность метода привлекает внимание к СВС-экструзии как к процессу, в котором проявляется малоизученное свойство порошков тугоплавких неорганических соединений - способность к пластическому деформированию в области высоких температур (более 1000°С) и при сравнительно невысоких давлениях ($P < 500$ МПа).

Отметим, что как в технологическом, так и в научном отношении процессы СВС-прессования и экструзии принципиально отличаются один от другого. При реализации СВС-экструзии важно решить следующие две технологические задачи: не только получить из порошков беспористый материал, т.е. уплотнить его (это главная задача СВС-прессования), но и сформовать изделие из уплотненного материала (главная задача СВС-экструзии). Для СВС-прессования характерно объемное сжатие материала, а СВС-экструзия обеспечивает сдвиговое деформирование материала за счет реодинамического процесса выдавливания материала через матрицу. На основе проведенных исследований были сделаны выводы о ведущей роли высокотемпературного сдвигового деформирования в процессах, обуславливающих взаимодействие частиц при формовании материала

и получении готового изделия. При экструзии дополнительно реализуется процесс перемешивания, обусловленный действием растягивающих напряжений и сдвиговых деформаций, которые отсутствуют при прессовании. Процесс экструзии обеспечивает «залечивание» расслойных трещин и других дефектов и приводит к перемешиванию локальных образований с концентрациями связки, а, следовательно, более однородную структуру. Особенности деформирования пористой заготовки при выдавливании ее через матрицу обуславливают эффект ориентирования системы пор вдоль направления течения материала. Эта особенность расположения пор при СВС-экструзии является предпосылкой для текстурообразования материала. Кроме того, при прочих равных условиях она может положительно сказаться на прочностных характеристиках изделий.

После длительного вынужденного перерыва в исследования процесса СВС-экструзии, вызванного падением интереса к наукоемким технологическим процессам в 90-е годы, были продолжены целенаправленные фундаментальные и прикладные исследования, которые привели к разработке научных и технологических основ процессов горения и высокотемпературного деформирования для получения изделий из новых многофункциональных материалов: композиционных керамических материалов с наноразмерными элементами структуры, материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, материалов на основе интерметаллидов, боридов и карбидов титана и др. Многочисленные исследования выполнены в направлении оптимизации режимов СВС-экструзии и схем проведения экспериментов. Значительное место в этих работах занимает разработка специального оборудования для этого метода. Для повышения производительности и воспроизводимости СВС-экструзии необходимо было провести усовершенствование технологического оборудования, что привело также к повышению качества разрабатываемых изделий. Разработаны новые способы получения материалов и изделий, новые схемы СВС-экструзии, а также новые нагревательные устройства, необходимые для нагрева исходной шихтовой заготовки, матрицы и пресс-формы. Результаты работы в этом направлении отражены в ряде патентов и заявок [70-79]. Возникли новые задачи: необходимость

модифицировать оборудование, изготовить пресс-оснастку под новую установку для СВС-экструзии. Потребовалось внести ряд новых методических и аппаратурных предложений не только для реализации самого процесса СВС-экструзии, но также и для вспомогательных технологических операций предварительного прессования шихтовых заготовок. Основное направление исследований было связано с получением «эксклюзивных» изделий для специальных практических задач: получение электродов для электродуговой наплавки, анодов для электролиза цветных металлов, клапаны для двигателей внутреннего сгорания, крупногабаритные плиты и пластины и т.д.

Таким образом, можно сделать вывод, что до настоящей работы закономерности структурообразования и формования готовых изделий из порошковых материалов в условиях горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и последующего высокотемпературного сдвигового деформирования были 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 высокотемпературного сдвигового деформирования в СВС в двух направлениях. Первое – «синтетическое», связанное с разработкой и получением порошковых материалов 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 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-C 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-C на титановом сплаве»; ФЦП: ГК № П397 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»; РФФИ №16-19-10624 «Новые ультра-жаропрочные композиты с

молибденовой матрицей»; 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 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 приложенного 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 состава 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 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-измельчение, 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 формирующей матрицы, наличие теплоизоляции) на формирование структуры и свойств материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, керамических материалов с наноразмерной структурой, материалов группы СТИМ, интерметаллидов.

- разработаны новые экспериментальные схемы СВС-экструзии с многоступенчатым обжатием 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 состава 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., аноды для электрохимических производств, 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.

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 соответствие с поставленной целью диссертационной работы с учётом особенностей изучаемых

объектов и включали: метод электронной микроскопии с использованием: рентгеновский микроанализатор JCXA-733 «Superprobe» (JEOL, Япония), Electron probe X-Ray Microanalyser JCXA-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 FRITSCH 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 из 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.

ГЛАВА 1. О РОЛИ ДЕФОРМАЦИИ В ПРОЦЕССАХ СВС

1.1 Современные направления практического использования деформации для получения готовых изделий

В наиболее распространенных традиционных методах переработки органических и неорганических материалов для получения изделий используются длительные технологические операции нагрева для перевода материала в вязко-текучее или высокоэластическое состояние. При этом возникает ряд принципиальных трудностей, связанных с неоднородным пространственно-временным распределением температуры, а длительность этих операций лимитирует общую производительность перерабатывающего оборудования. В этой связи весьма важным является разработка новых экологически чистых и ресурсосберегающих технологических процессов СВС, которые лишены вышеперечисленных недостатков. Преимущества СВС по сравнению с другими технологическими методами очевидны. Технология существенно упрощается и отпадает необходимость в сложном и дорогом оборудовании. Предложенный процесс относится к экологически чистым энерго- и ресурсосберегающим методам производства, поскольку отсутствуют отходы производства, не используется внешний нагрев и охлаждение. Последнее характерно для жидкофазных технологий. Это все делает заманчивым использование процессов твердофазной технологии для получения изделий из композиционных материалов (керамических и полимерных) конструкционного и функционального назначения.

В своем выступлении на заседании Президиума Академии Наук СССР в октябре 1988 года академик Н.С. Ениколопов сказал: «Во многих случаях можно благодаря твердофазным технологиям отказаться от растворителей, а это огромная экономия в энергии и капитальных затратах ... Это технологии XXI века. ... Этот метод уже реализуется в промышленности. За твердофазными технологиями будущее – я в этом уверен» [7, 80].

Информация, полученная при исследовании закономерностей твердофазной технологии органических и неорганических материалов, имеет фундаментальный

характер. Она способствует развитию физических представлений о механизмах пластической деформации твердых материалов, что является в настоящее время предметом детального изучения у нас и за рубежом в силу их теоретического и прикладного значения. Однако, несмотря на большой объем исследований, выполненных в данном направлении, полной ясности в трактовке этих процессов до сих пор не достигнуто. Практическая ценность полученных знаний о твердофазном деформировании и направленном регулировании свойств материалов путем создания новых специальных композиционных сплавов обусловлена разработкой технологических процессов получения новых изделий, не имеющих аналогов в мире, оборудования, внедренного в промышленное производство.

Важной фундаментальной проблемой развития твердофазной технологии является разработка физико-химических принципов управления структурообразованием материалов в процессе их синтеза в контролируемых условиях. Использование этой технологии позволяет решить общую фундаментальную задачу по созданию новых композиционных керамических материалов и изделий с улучшенными физико-механическими свойствами и широким спектром применения в промышленности.

Ярким примером твердофазных технологий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Практические приложения этого процесса связаны с получением функционально-градиентных материалов, сплавов, износостойких и сверхпрочных керамических и композиционных материалов, особо чистых химических соединений, наноматериалов и т.д.

Высоко оцениваются перспективы использования технологии СВС для получения различных нанопорошков. Первичные частицы продукта СВС, образующиеся во фронте горения, являются субмикрометровыми и наноразмерными. По окончании химических реакций их размер растет в результате процессов рекристаллизации и агломерации. Однако сам процесс горения предоставляет значительные возможности для их подавления, а также для

регулирования размера частиц и структуры синтезированных порошков. Общие принципы и средства такого регулирования и управления СВС-процессами сформулированы в обстоятельном обзоре [81]. Технологические достоинства использования СВС заложены в самом характере процесса горения различных систем.

Практическое использование процессов сдвигового высокотемпературного деформирования в СВС может происходить в двух направлениях. Первое – «синтетическое», связанное с получением порошковых материалов и их соединений. Второе направление связано с получением в одну технологическую стадию готовых изделий. При развитии технологии СВС главной задачей является получение именно изделий с заданной формой, структурой и физико-механическими свойствами. В наибольшей степени развиты работы в области СВС-прессования. Для данного метода характерно одноосное объемное прессование продуктов горения материала в жесткой пресс-форме [53-64]. Теоретические и экспериментальные исследования при разработке СВС-прессования были направлены на изучение кинетики уплотнения сгоревших материалов, установлении зависимостей качества получаемых прессовок от различных технологических параметров (давление, время задержки, время выдержки и т.д.). Однако, для технолога важно не только уплотнить материал, но и придать ему различную форму. С этой целью перспективно использование методов с наиболее благоприятной схемой напряженного состояния, которая реализуется при высокотемпературном сдвиговом деформировании материала в сочетании с процессом горения. Эти методы обеспечивают в одной технологической стадии за десятки секунд синтез материала и получение из него готового изделия, они перспективны, производительны, позволяют получить изделие нужного профиля, размера, структуры и с заданными физико-механическими характеристиками, просты в технологическом плане.

Ниже рассмотрены альтернативные методы, реализующие процессы деформирования и формования материалов для получения готовых изделий.

Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах

К наиболее простым методам для получения изделий, использующим деформацию, можно отнести холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах [82-87]. Этот метод технологически прост и применяется для получения изделий различной формы из порошковых материалов. На сегодняшний день этот метод широко известен и применим в промышленности. На рисунке 1 приведена характерная схема при холодном прессовании.

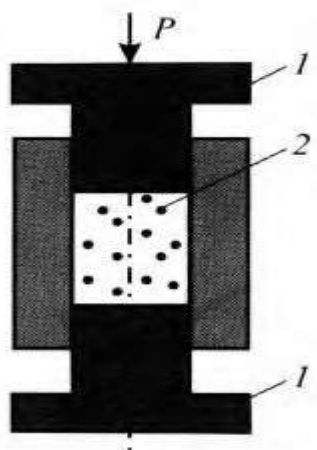


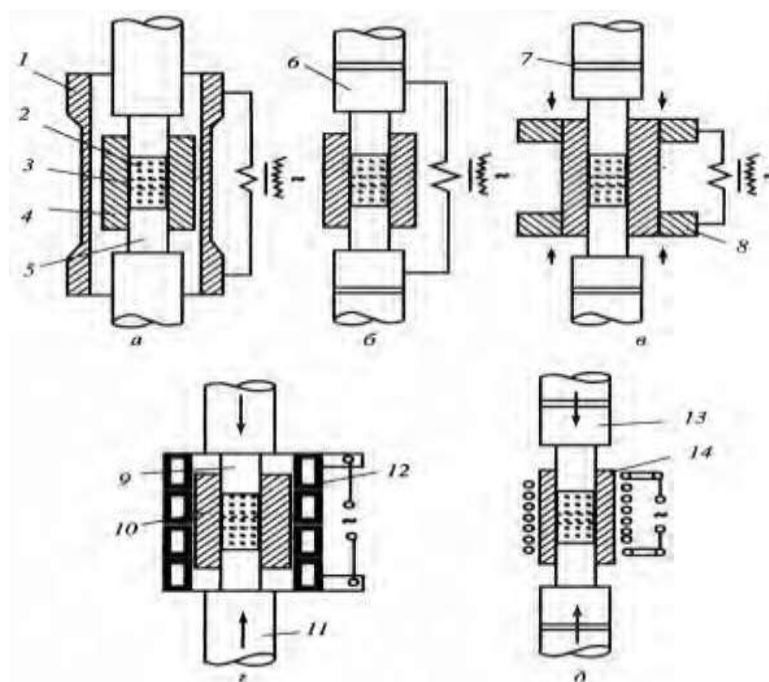
Рисунок 1 – Схема при холодном прессовании: 1 – пуансон, 2 – порошок

За счет того, что прессование происходит в жесткой пресс-форме, то происходит трение порошка о боковые ее стенки, что приводит к неравномерности распределения возникающих напряжений в прессовке. Это приводит к анизотропии свойств получаемых прессовок в различных направлениях. А так как после прессования образцы необходимо подвергать термообработке, то градиентность исходной структуры служит источником образования макро- и микродефектов в спекаемых изделиях [88, 89]. Для снижения трения о боковые стенки пресс-формы применяют различные смазки и пластификаторы. В этом случае снижается эффект трения, что приводит к равномерности распределения плотности в прессовке. Однако, попадая в прессовку, они зачастую снижают ее прочностные характеристики [90]. При прессовании наноразмерных порошков, в особенности с развитой удельной поверхностью (порядка 10-100 м²/г), внешнее трение о стенки более выражено. Для снижения влияния силы трения на характер прессования заготовок применяются колебания [91-93]. При их использовании повышается равномерность распределения плотности, снижается градиентность

внутренних напряжений в прессовке, при этом колебания дополнительно механоактивируют частицы порошка по механизму акустопластического эффекта [94, 95], дезагрегируют агломераты [96]. Стоит отметить, что колебания (особенно ультразвукового диапазона) в порошковом теле интенсивно затухают, при этом наблюдается существенная нелинейность при распространении ультразвука различной мощности в порошковой среде переменной плотности.

Горячее прессование

Наиболее развитым технологическим методом и широко используемым в промышленности является горячее прессование [97-104]. На рисунке 2 представлены основные схемы характерные для данного метода. Этот метод также применяется для получения нанокерамики, обладающей эффектом сверхпластичности при повышенных температурах [105].



а – косвенный нагрев сопротивлением; б – прямой нагрев сопротивлением при подводе тока к пуансонам; в – прямой нагрев сопротивлением при подводе тока к матрице; г – индукционный нагрев токопроводящей (графитовой) матрицы; д – индукционный нагрев порошка в нетокопроводящей прессформе. 1 – нагреватель, 2 – порошок, 3 – спеченное изделие, 4 – матрица, 5,6 – пуансоны, 7 – изоляция, 8 – графитовый или медный контакт, 9 – графитовый пуансон, 10 – графитовая матрица, 11 – керамика, 12 – индуктор, 13 – керамический пуансон, 14 – керамическая матрица

Рисунок 2 - Схема двустороннего горячего прессования в пресс-формах в сочетании со способами нагрева [85]

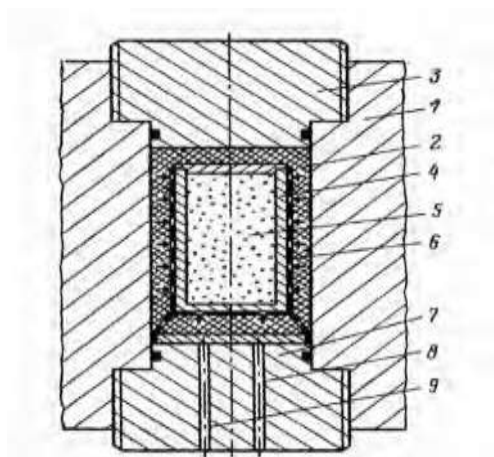
К недостаткам данного метода следует отнести использование пресс-форм, которые должны выдерживать высокие температурные и механические нагрузки, их материал не должен обладать сверхпластичностью, должен быть инертным по отношению к используемым порошкам при повышенных температурах. Наиболее перспективным направлением использования данного метода является получение конструкционной керамики, обладающей эффектом сверхпластичности при повышенных температурах [106].

Характерной особенностью горячего прессования является прессование керамических материалов в специальных пресс-формах в защитной атмосфере или без неё при высоких температурах, за счет индукционного печного нагрева [107]. К основным достоинствам метода горячего прессования следует отнести повышенные значения прочностных характеристик изделий, минимальные допуски по размерам заготовок, а также совмещение процессов прессования и спекания в одной технологической операции. К основным недостаткам применения метода горячего прессования относят относительно быстрый износ пресс-формы, низкую производительность. В работе [108] отмечается, что у керамических сегнетоэлектриков, полученных горячим прессованием при сравнении с сегнетоэлектриками, полученными обычным обжигом, возникают остаточные напряжения в материале, что приводит к снижению эксплуатационных свойств. Также установлено, что для некоторых типов электрокерамики её прочностные и макроструктурные характеристики после горячего прессования улучшаются, при этом снижаются их сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства. В работе [97] методом горячего прессования была получена циркониевая керамика, в которой был замечен значительный рост зёрен.

Изостатическое и квазиизостатическое прессование

Изостатическое прессование в гидрогазостатах (ХИП) [109-119], горячее изостатическое прессование (ГИП) [120-133], квазиизостатическое прессование [134-137] – широко используемые методы в промышленности. Сущность изостатического прессования заключается в уплотнении порошка всесторонним сжатием. Для этих целей были разработаны различные схемы. На рисунке 3

приведена характерная схема гидростатического прессования. Важным преимуществом данного метода является возможность изготовления изделий из пластичных, малопластичных и непластичных порошковых материалов заданной формы и размеров, которые затруднительно или невозможно изготовить другими методами.



1 – сосуд высокого давления; 2 – жидкость высокого давления; 3 – верхний затвор; 4 – упругая форма; 5 – прессуемый порошок; 6 – перфорированная корзина; 7 – нижний затвор; 8 – подвод высокого давления; 9 – отвод жидкости

Рисунок 3 - Принципиальная схема

При использовании в качестве рабочего тела газа (гелия, аргона и др.) возможно также обеспечить условия всестороннего сжатия. Однако таким методом возможно прессовать лишь предварительно полученную тем или иным способом заготовку. К недостаткам указанных методов следует отнести сложность в изготовлении деталей со сложной геометрией внутренних поверхностей (конические отверстия и другие отверстия переменного сечения). При этом для реализации указанного метода необходимо использование сложного технологического оборудования, использование высокого давления, высоких температур, а также применение одноразовых пресс-форм.

Особенностью метода квазиизостатического прессования является использование эластичной оболочки, сжимающийся при приложении высокого давления. Сущность метода заключается в том, что для передачи равномерного давления при прессовании служит эластичная оболочка, выполненная в основном из резины или синтетического каучука. При этом данная оболочка является

отпечатком внутренней или наружной поверхности изготавливаемой детали. Оболочка при прессовании передает нагрузку подобно жидкости высокой вязкости на всю поверхность прессовки изостатически, что обеспечивает объёмное обжатие материала. За счет квазиизостатического прессования полученные изделия отличаются практически равномерной плотности по всему объёму [1134]. Имеется небольшой перепад плотности от поверхности к центру в прессуемом изделии за счет того, что поверхностные слои заготовки уплотняются быстрее, тем самым препятствуя дальнейшей передаче давления внутрь изделия.

С наибольшими сложностями при использовании данного метода сталкиваются при изготовлении эластичных пресс-форм, их изготовление очень трудоемко, длительно по времени и дорогостояще. При этом данный метод невозможно автоматизировать и применить для массового изготовления изделий. Поэтому на сегодняшний день указанными методами изготавливают изделия относительно простой формы, которые механическими способами доводят до нужных размеров [110]. Перспективным направлением, высоко востребованным в современной промышленности, является получение объемных наноструктурных материалов. Объемные (конструкционные) наноматериалы привлекают к себе внимание необычными механическими и физическими свойствами. Микротвердость, прочность и огнестойкость изделий повышаются в несколько раз. Но промышленной технологии получения таких материалов пока не существует - слишком высока себестоимость такого производства.

Формование литьем

Формование литьем подразделяется на следующие виды: литье из водных, термопластичных шликеров или коллоидных гелей с последующим спеканием, центробежное литье, ленточное литье, вальцевание каландровым способом, литье с замораживанием в тонкостенных формах [108, 139-142].

Наибольшее распространение среди указанных методов получило шликерное литье. Данным методом без применения высоких давлений возможно получение изделий из керамических материалов практически любой формы, характеризующихся практически равномерным распределением физико-

механических свойств. Для получения конкретного изделия приготовленную суспензию порошка заданной текучести заливают в пористую керамическую или гипсовую форму, которая соответствует геометрической форме и размеров изготавливаемого изделия. После чего жидкость отфильтровывается через эту форму, либо впитывается в гипсовую форму. За счет чего порошковая масса плотным и равномерным слоем оседает на стенках формы и со временем заполняет всю полость. Далее проводят сушку формы, извлекают заготовку и спекают в печах. Положительным эффектом для равномерности распределения порошковой массы в форме является использование различного рода вибраций. Главным преимуществом данного метода является отсутствие напряженного состояния в заготовке, т.к. она не испытывает какие-либо деформации [143]. При этом основным недостатком шликерного литья является трудоёмкость технологического процесса, которая заключается в множестве технологических операций подготовки и обработки шликеров, сушки и последующей финишной обработки полученных изделий.

Методы интенсивной пластической деформации

Большой интерес вызывают методы интенсивной пластической деформации (ИПД), основанные на реализации высоких степеней деформации в металлах и сплавах до наноразмерного состояния. Для получения объемных наноматериалов есть определенные требования при реализации данных методов: 1. Деформируемый материал должен содержать структуры, имеющие большеугловые границы зерен, что повлечет при ИПД к существенному изменению свойств; 2. Деформируемые наноструктуры при ИПД должны быть распределены по всему объему деформируемого образца равномерно, это необходимо для получения материалов с равномерным распределением свойств; 3. Очень важно, чтобы деформируемые образцы не имели макродефектов [144-152].

Под руководством профессора Валиева Р.З. с сотрудниками в конце 80-х – начале 90-х были начаты работы по изучению возможности получения объемных материалов с наноразмерной структурой из металлов и сплавов по двум направлениям: кручение под высоким давлением (КВДУ) и равноканальное

угловое прессование (РКУП) [153-156]. Принцип кручения под высоким давлением, рисунок 4а был основан на принципе наковален Бриджмена и заключался в размещении деформируемого образца между бойками, его нагружения высоким давлением в несколько гигапаскалей и далее его деформирование с большими степенями деформации (более 10). За счет вращения нижнего бойка и силы поверхностного трения происходила деформация сдвига. При данном методе создаются условия гидростатического сжатия при этом деформируемые образцы не разрушаются. После деформирования образцы представляют из себя диски диаметром 10 - 20 мм с толщиной 0,2 - 0,5 мм. Установлено, что существенное измельчение структуры происходит за счет малых углов поворота бойка, а при нескольких оборотах формируется ультрамелкозернистая структура в материале с размером зерен 100 - 200 мкм. На конечный размер зерна сильное влияние оказывают технологические параметры КВДУ (давление сжатия, температура, скорость деформирования), а также характеристики и строение самого деформируемого материала.

С целью получения объемных материалов с наноразмерной структурой используют метод РКУП, рисунок 4 б. Сущность метода заключается в продавливании материала через два или более пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями. Эксперименты в зависимости от материала проводят при комнатной или повышенной температурах. Наибольшее внимание исследователи уделяют углу деформирования 90° , что соответствует при каждом проходе материала степени деформации равной 1. Также установлено, что измельчение зерна до наноструктурных составляющих зависит как от числа проходов через каналы, так и от направлений этих проходов. Важно отметить, что несмотря на высокие степени деформации материала он сохраняет свою целостность, даже если материал обладает низкими пластичными свойствами. При использовании метода РКУП возможно измельчение зерен до ультрамелкозернистого состояния, средними размерами до 200 до 500 нм.

Перечисленные методы ИПД широко используются во многих институтах РАН, занимающихся направлением наноструктурных сталей. К примеру, в

Институте физики перспективных материалов (г. Уфа) под руководством д.ф.-м.н., профессора УГАТУ Валиева Р.З. были получены объемные наноструктурные материалы. В качестве важнейшей характеристики обозначается структура границ зерен, которая для сохранения пластичности материала должна быть либо высокоугловой, либо иметь бимодальную структуру, когда зерна наноразмеров окружают более крупные микроразмерные зерна, которые должны составлять примерно 25% всего состава.

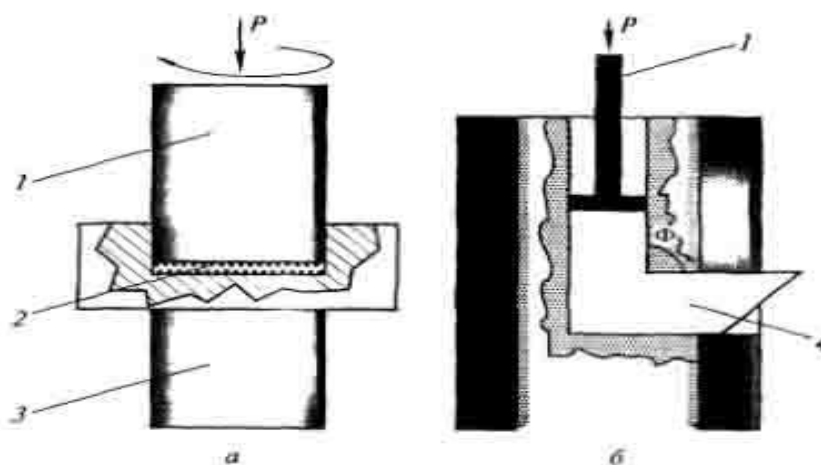


Рисунок 4 – принципиальная схема методов ИПД: а – КВДУ; б – РКУП; 1 – пуансон, 2 – деформируемый образец, 3 – суппорт, 4 – деформируемый образец

При совмещении методов РКУП с изотермической прокаткой были получены заготовки в виде листов из термически неупрочняемого сплава 1560 системы Al-Mg, термически упрочняемого сплава AA6061. После совмещения указанных процессов повышаются механические свойства деформируемой заготовки: предел прочности повышается до 475 и 500 МПа (эти показатели превышают на 30-50% аналогичных сплавов, полученных традиционными методами переработки), при этом относительное удлинение до разрушения составило 8%, а пластичность деформируемых материалов была высокой. Подобным образом ведет себя жаропрочный алюминиевый сплав АК4-1 после обработки повышается прочность и сохраняется пластичность. Установлено, что после ИПД образцы характеризуются высокими показателями прочности, пластичности, трещиностойкости (их значения повышаются до 2 раз) [155, 157].

Методы ИПД нашли применение в получении авиационного крепежа из алюминиевых сплавов с ультрамелкозернистой структурой, а также других изделий для авиации. Проводятся исследования возможности получения и использования материалов с наноразмерной структурой для газотурбинных двигателей нового поколения. Особое внимание уделяется разработке технологий для получения деталей сложной формы в условиях сверхпластичности, медико-биологическим имплантатам и приборам. Именно эти области выбирают многие разработчики как наиболее перспективные, поскольку при незначительном государственном финансировании необходим поиск крупных инвесторов, следовательно, выбирать нужно исключительно жизненно важные, а значит быстро окупаемые и заведомо прибыльные сферы реализации.

Заметное повышение физико-механических свойств после обработки методами ИПД было установлено для металлических сплавов с термоупругими мартенситными превращениями и эффектами памяти формы [158]. К таковым материалам относятся сплавы никелида титана. В качестве примера промышленного использования данных сплавов, можно привести разработанную муфту, изготовленную из данного материала методами ИПД с добавками железа [159], которая обеспечивает повышение герметичности при стыковке трубопроводов и деталей, при работе под высокими давлениями.

На сегодняшний день в Институте металлургии и материаловедения им. Байкова (Москва) под руководством д.т.н., профессора С.В. Добаткина по технологии интенсивно-пластической деформации (ИПД) осваивается производство мелких деталей для медицинского оборудования, инструментов и имплантантов [158-164]. До появления этого метода вместе с повышением микротвердости объемных наноматериалов снижалась их пластичность - они становились хрупкими. Причиной хрупкости являлась высокая остаточная пористость и загрязнения, которые неизбежно были в конструкциях, полученных компактированием нанопорошка, изготовленного шаровым размолотом или механическим легированием. С помощью методов ИПД и низкотемпературных отжигов достигается размер зерна материала менее 100 нм. На выходе получают

беспористые образцы с нано- и субмикроструктурной структурой. Получить такую структуру в феррито-перлитных, феррито-мартенситных и мартенситных углеродистых сталях, а также в высокоуглеродистых перлитных сталях, в коррозионностойких аустенитных, аустенито-ферритных и ферритных сталях можно, используя различные методы ИПД: кручение под гидростатическим давлением и РКУП [165-169]. Профессор Сергей Владимирович Добаткин отметил, что после РКУП сталь 10 имеет класс прочности 8.8, а сталь 08P - 12.9.

СВС-экструзия

В 1982 году по предложению академика А.Г. Мержанова были начаты исследования по разработке нового технологического процесса СВС-экструзии [17-22, 170]. В 1987 году в ИСМАН под руководством профессора А.М. Столина была создана лаборатория пластического деформирования материалов, с целью получения готовых изделий в одну технологическую стадию за десятки секунд из композитных и керамических материалов в условиях, сочетающих горение в режиме СВС и последующее высокотемпературное сдвиговое деформирование. Много внимания пришлось уделять техническому оснащению лаборатории необходимыми установками, стендами, приборами, прессовым оборудованием и оснасткой. К тому времени в лаборатории уже сложилась группа ученых. В числе первых экспериментаторов были: Л.М. Бучацкий, В.В. Подлесов, Т.Н. Шишкина; теоретиков: Л.С. Стельмах, Н.А. Жилева. Активно работали в лаборатории студенты и аспиранты. При изучении процесса СВС-экструзии весьма эффективным оказалось сочетание экспериментальных, теоретических и технологических методов исследований. Результаты этих исследований имеют общепризнанный отечественный приоритет.

Как технологическая операция СВС-экструзия имеет вполне однозначное и четкое назначение - придание синтезированным продуктам горения определенной формы и размера путем экструдирования их через формующую матрицу. При этом структурообразование материала изделия происходит в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования. Именно эта особенность метода привлекает внимание к СВС-экструзии как к процессу, в котором проявляется

малоизученное свойство порошков тугоплавких неорганических соединений - способность к пластическому деформированию в области высоких температур (более 1000°C) и при сравнительно невысоких давлениях ($P < 500$ МПа).

На первом этапе развития СВС-экструзии в период 80-90-е гг. были проведены многочисленные исследования в направлении оптимизации режимов СВС-экструзии и схем проведения экспериментов [170]. В частности, была реализована схема со сложным сдвигом синтезированного материала, в которой были совмещены поступательное и вращательное движение материала. Значительное место в этих работах занимает разработка специального оборудования для этого метода. Установка для СВС-экструзии базируется на использование серийно выпускаемого гидравлического пресса, в котором были проведены доработки для расширения и возможности регулирования скоростями перемещения плунжера пресса. Пресс автоматизирован, задаются временные параметры процесса: время инициирования химической реакции, время задержки перед приложением давления и время выдержки под заданным давлением. Установка также снабжена системами измерения давления прессования и скорости перемещения плунжера пресса. Проводили постоянное усовершенствование оборудования для повышения воспроизводимости процесса СВС-экструзии, повышения качества экструдированных материалов. На основе схемы, реализующей совмещение поступательного и вращательного движения синтезированного материала, были получены изделия со сложным геометрическим профилем, в том числе винтовые твердосплавные заготовки режущего инструмента – сверл, фрез и т.д.

Одним из основных вопросов при разработке СВС-экструзии являлся выбор объектов исследований. На основе проделанных экспериментальных и теоретических работ были выработаны основополагающие условия необходимые для возможности экструдировать продукты синтеза: в синтезируемом материале должно содержаться достаточное количество пластичной фазы, которая обеспечит возможность к пластическому деформированию всего материала. Первыми объектами при развитии технологии СВС-прессования были синтетические

твердые инструментальные материалы (СТИМ) [52, 53, 58, 171], которые содержали в качестве износостойкой составляющей карбиды и бориды (TiC, TiB, TiB₂, Cr₃C₂, TaC и др.), а также связку в виде металла или сплава (Ni, Co, Ti, сталь и др.). Первые исследования по СВС-экструзии были проведены на модельных образцах, составов TiC-Ni [170]. За счет наличие металлической связки материал в области высоких температур обладал пластичными свойствами, что позволяло сформовать готовое изделие. Пластическое деформирование продуктов горения возможно лишь в определенном температурно-временном интервале переработки. Этот интервал находится между температурой горения выбранного состава и температурой «живучести». Последняя определяется экспериментально и является нижней температурной границей, ниже которой материал перестает обладать пластичными свойствами. Экспериментально было установлено, что для композиционных материалов температура «живучести» составляет 0,7-0,9 от температуры плавления металлической связки, а не твердой основы. Конечно, выполнимость этого условия зависит и от количественного содержания металлической связки. К примеру, для материалов на основе карбида титана, содержание металлической связки никеля должно быть не менее 20 масс. %, при меньшем ее содержании синтезированный материал не обладает пластичными свойствами, и как следствие не экструдирется.

Важное значение было уделено вопросу реологического поведения хрупких труднодеформируемых тугоплавких материалов, их способности к пластическому течению в области высоких температур. При этом с реологической точки зрения СВС-материалы были изучены слабо. Возникает важный вопрос: как правильно измерить реологические свойства этих материалов. При сравнении СВС-материалов с классическими объектами реологии, становится понятно, что принципиально невозможно применение известных схем и методов экспериментальной реологии, что заставляет заново произвести изучение вискозиметрических течений, реологических координат, приборов и методик решения обратной задачи. Решение перечисленных задач, а также проектирование оборудования и разработка специфических способов определения реологических

характеристик СВС-материалов в будущем будет являться новым направлением в реологии и реодинамики порошковых материалов.

В работах [21, 29, 33, 170] представлены экспериментальные исследования формирования структуры и свойств экструдированных СВС-материалов. Используя исходные реагенты Ti-Zr-V-Ni, проведено прямое сопоставление картины структурообразования и фазообразования при СВС без приложения давления при прессовании и экструзии. Оказалось, что влияние высокого давления на структуру является сильным и в большинстве случаев положительным. Отсутствуют непрореагировавшие объемы, содержащие свободные титан и цирконий, и достигается более высокая однородность процесса структуро- и фазообразования. При экструзии дополнительно реализуется процесс перемешивания, обусловленный действием растягивающих напряжений и сдвиговых деформаций, которые отсутствуют при первых двух способах. Этот процесс обеспечивает «залечивание» расслоенных трещин и других дефектов и перемешивание локальных образований с концентрациями связки, а, следовательно, более однородную структуру. Отмечено, что особенности деформирования пористой заготовки при выдавливании ее через матрицу обуславливают эффект ориентирования системы пор вдоль направления течения материала. Эта особенность расположения пор при СВС-экструзии является предпосылкой для текстурообразования материала. Кроме того, при прочих равных условиях она может положительно сказаться на прочностных характеристиках изделий [172].

Наблюдались интересные эффекты, связанные с образованием текстур деформации, анизотропией свойств и деформирования зерен за счет действия сдвиговых напряжений. Исходный литой материал, рисунок 5а, имеет структуру с крупными дендритными зернами с развитыми осями без какой-либо ориентации. При степени деформации 75%, рисунок 5б, наблюдается ориентирование зерен вольфрама в направлении течения материала в очаге деформации. С увеличением степени деформации до 85%, рисунок 5в, и до 90%, рисунок 5г ориентирование

зерен становится более выраженным. В поперечном сечении размер зерен меньше приблизительно в 2 раза.

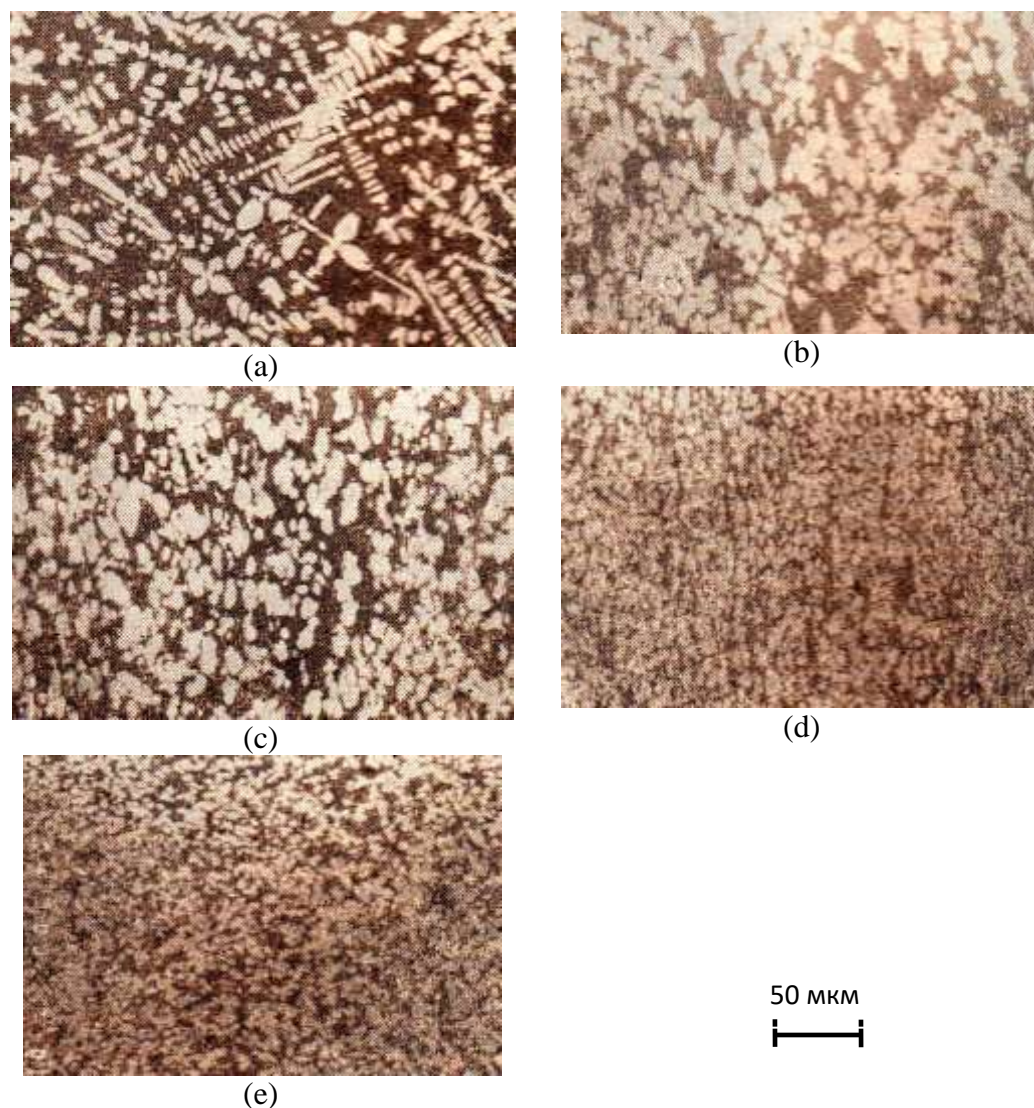


Рисунок 5 - Структура материала: а – исходный, б – после 75% степени деформации, в – после 85 % степени деформации, г – после 90 % степени деформации.

Уже первые эксперименты по отработке экспериментальных схем процесса СВС-экструзии показали, что при получении изделий необходимо разрабатывать оптимальные технологические параметры. Для снижения количества предварительных экспериментальных работ были проведено математическое моделирование процесса СВС-экструзии. Математическое моделирование СВС-экструзии включало в себя:

- разработку тепловых моделей процессов СВС-экструзии и СВС-прессования, на основе которых определялись возникающие температурные поля в синтезированном материале, в экструдированном образце и пресс-форме [173-176]. Расчетные данные позволили предсказать характер экструдирования синтезированного материала, условия, при котором материал затвердевал или закупоривал отверстие формующей матрицы, а также показывали на градиентность структуры в материале.

- разработку неизотермических реодинамических моделей СВС-компактирования с учетом кинетики уплотнения и напряженно-деформированного состояния в синтезируемом материале [177-186]. Результатом разработанных моделей являлись теоретические зависимости изменения плотности материала от приложенного давления в режиме деформирования. На основе математических моделей, были получены следующие результаты:

- режимы уплотнения порошковых материалов;
- зависимость влияния теплового фактора на напряженно-деформируемое состояние порошковых материалов;
- режимы уплотнения и экструдирования СВС-материалов;
- зависимости влияния технологических и конструктивных параметров СВС-экструзии на качество экструдированных изделий [185, 187-191];
- новые неизотермические методы расчета геометрических параметров пресс-формы при СВС-экструзии и прессовании, которые учитывают нестационарность и неизотермичность СВС-процессов, а также возникающую термическую градиентность по толщине стенок пресс-формы [192-195].

Проведенные теоретические исследования позволили сократить количество предварительных экспериментальных исследований при отработке технологических режимов СВС-экструзии при получении изделий, а также, с учетом реальных условия проведения СВС-экструзии, позволили спроектировать пресс-оснастку [172]. Теоретические работы стали ключом к пониманию закономерностей высокотемпературного деформирования СВС-материалов и

получению готовых изделий. Исследования в области математического моделирования были продолжены в современных работах [196-200].

Подводя итог исследований первого этапа развития СВС-экструзии можно сделать общий вывод, что была обоснована принципиальная возможность получения длинномерных цилиндрических изделий и развиты методы математического моделирования этого процесса. Однако внешние обстоятельства, привели к торможению фундаментальных и прикладных исследований в этом направлении.

Что касается развитие работ по СВС-экструзии в других странах, то таких работ практически не найдено. Приоритет лаборатории пластического деформирования материалов ИСМАН в этом направлении основополагающий. Однако имеются некоторые единичные работы, направленные на получение методом СВС-экструзии образцов, в иностранной литературе этот метод называют «горячая экструзия». Так, например, в работе [201] в экструдированных образцах из материалов на основе интерметаллида Ni_3Al было установлено снижение пористости. В работах с Российскими коллегами из Института физики прочности и материаловедения СО РАН (Томск) [202-204] также при экструзии интерметаллидных соединений на основе алюминида никеля было выявлено положительное влияние сдвигового деформирования после синтеза. В работе [205] в качестве объекта исследования был выбран многокомпонентный материал $NiAl-TiC-Al_2O_3$. В результате синтеза было обнаружено, что по границам интерметаллидных зерен никелида алюминия расположена МАХ-фаза стехиометрического состава Ti_2AlC с гексагональной структурой размерами 100 нм. В работе также отмечается положительное влияние экструзии на структуру и свойства полученных образцов. В работе [206] были получены образцы диаметром 6 мм и длиной не более 20 мм из исходных материалов: NiO, Al, Ni, В, рисунок 6. Установлено повышение микротвердости экструдата на 20% и повышение пластичности при растяжении исследуемых образцов, этот результат объясняется снижением размера зерна в материале после экструзии.



Рисунок 6 – Экструдат диаметром 6 мм

Также было установлено, что экструдированные образцы обладают более высокой плотностью и более равномерным распределением оксидной фазы в интерметаллидной матрице Ni_3Al .

1.2 Реологический подход для определения рациональных условий прессования порошковых заготовок

Порошковые материалы представляют собой специфические реологические объекты. Изучение поведения этих материалов при деформировании с учетом их пористости является важной проблемой порошковой металлургии и технологии СВС.

При изготовлении шихтовых заготовок (прессовок) используют предварительное холодное прессование исходных шихтовых порошковых материалов [207]. Наиболее распространен способ одностороннего прессования заготовок в закрытых пресс-формах. Одноосное сжатие является одним из основных видов испытания пористых порошковых материалов [208]. Существенное влияние на протекание процессов горения в режиме СВС оказывает относительная плотность и равномерность ее распределения по всему объему заготовки. Обычно, зависимость этой характеристики от плотности заготовки имеет экстремальный характер. При низких значениях плотностей реакционная поверхность контакта между частицами порошка мала, а, следовательно, малы скорость и температура горения. При больших значениях плотностей увеличение

кондуктивного теплоотвода из зоны реакции также приводит к снижению характеристик процесса горения. Таким образом, рациональная плотность шихтовых заготовок оказывает существенное влияние на полноту протекания химической реакции. Кроме этого требования, режим прессования должен обеспечивать технологическую прочность заготовки при ее извлечении из пресс-формы и ее дальнейшую транспортировку и использование при дальнейшем получении изделий методами силового СВС-компактирования (прессования или экструзии).

Важнейший вопрос в теории и практике холодного прессования порошков состоит в установлении зависимости между давлением прессования и плотностью шихтовых заготовок, на основе которой проводится оценка уплотняемости порошков, что позволяет выбрать необходимое давление, обеспечивающее заданное значение плотности. С этой целью проводится большое число экспериментов, для каждого значения давления отдельный эксперимент. Эти эксперименты проводят в условиях статического нагружения в режиме постоянного давления при нагружении [209]. На практике предварительное прессование шихтовых заготовок осуществляется в специальных пресс-формах на гидравлических прессах, позволяющих создавать постоянное давление. При указанных способах возникает неопределенность в трактовке результатов. Связано это с тем, что уплотнение порошковых материалов является нестационарным процессом, при этом плотность прессовки зависит от времени выдержки под заданным давлением. Для каждого конкретного состава заготовок, обладающих рациональной плотностью, зависимость давления прессования от плотности находятся эмпирически.

Нами впервые для нахождения рационального интервала прессования порошковых заготовок был предложен реологический подход [210]. С реологической точки зрения относительное изменение плотности или объема порошкового материала есть деформация. Такой подход основан на исследовании деформирования реальных материалов [181, 211]. В рамках предложенного подхода предложено рассматривать уплотнение порошковых материалов как

нестационарные процессы деформирования, которые зависят от реологических факторов [212, 213]. На основе предложенного подхода возможно установить механизмы деформирования порошковых материалов, определить их реологические характеристики и т.д. Сущность подхода заключается в изучении экспериментальных зависимостей «напряжение-деформация», полученных в режиме постоянной скорости деформирования материалов (в традиционных способах зависимости получают исходя из условия постоянства давления прессования). Важным моментом получаемых зависимостей является их инвариантность к используемому оборудованию и к форме самой заготовки. Главным преимуществом является то, что данные зависимости получаются из одного эксперимента, а не при множестве, характерных для традиционных методов.

Была впервые предложена и разработана методика по определению необходимого давления прессования порошковых шихтовых заготовок с использованием машины сжатия «ИНСТРОН». Для проведения экспериментов выбиралось максимальное усилие 10 тонн, скорость нагружения выбиралась постоянной. Принципиальная схема предложенного метода приведена на рисунке 7.

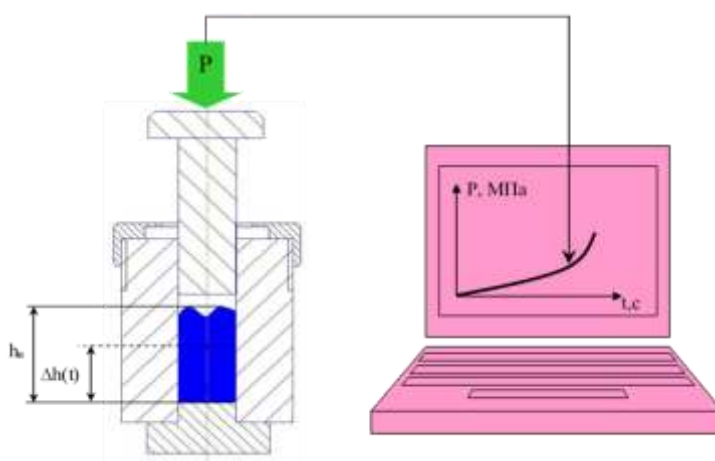


Рисунок 7 – Принципиальная схема для определения плотности заготовки

При проведении экспериментов использовалась стальная пресс-форма, в которую помещали исследуемый порошковый материал высотой $h_n = 40$ мм с

диаметром загрузочной камеры 12 мм. Собранную пресс-форму с порошковым материалом размещали под плунжером и проводили сжатие при постоянной скорости. Результатом эксперимента являлась зависимость «давление прессования - время», которая последовательно перестраивалась в зависимости «давление прессования – изменение высоты», «давление прессования - деформация» и «давление прессования – относительная плотность». По полученной диаграмме «давление прессования – относительная плотность» определяется нужное давление прессования заготовки с учетом ее рациональной плотности [210].

В качестве примера в таблице 1 приведены исходные данные порошковых составов материалов группы СТИМ. Исходными параметрами для проведения экспериментов являются: высота насыпного слоя – h_n , масса шихтовой смеси – m , насыпная плотность – ρ_n , плотность компактной (беспористой) системы – ρ_c , относительная начальная плотность – $\rho_{он}$.

Таблица 1 - Исходные данные порошковых смесей

Марка твердого сплава	h_n , мм	m , г	ρ_n , кг/м ³	ρ_c , кг/м ³	$\rho_{он}$
СТИМ-2/30Н	40	5,6	1238,5	4553,6	0,27
СТИМ-4	40	6,2	1371,2	3847,2	0,36
СТИМ-4Б	40	5,4	1194,3	3494,2	0,34
СТИМ-6Н	40	5,6	1238,5	3650,3	0,32

Плотность компактной заготовки определяют по следующей формуле:

$$\frac{1}{\rho_c} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{\rho_i},$$

где c_i и ρ_i – концентрация и плотность i -го компонента порошкового материала соответственно. Относительная начальная плотность системы определяется по формуле:

$$\rho_{он} = \frac{\rho_n}{\rho_c}.$$

Ниже приведены полученные зависимости для модельного состава на основе Ti-B, полученные при нагружения с постоянной скоростью равной 5 мм/мин. В

результате получались кинетические кривые, представляющие собой зависимость давления прессования от времени, рисунок 8.

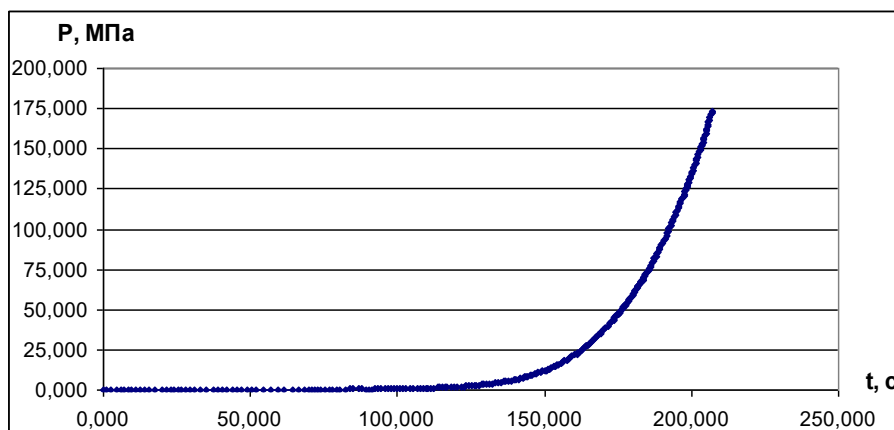


Рисунок 8 - Зависимость «давление прессования – время»

Полученная зависимость «давление прессования – время» перестраивалась в зависимость «давление прессования – изменение высоты». Далее строилась реологическая кривая «напряжение - деформация», рисунок 9, учитывая, что деформация рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \Delta h_{(t)} / h_H,$$

где $\Delta h_{(t)}$ – изменение высоты порошкового материала в зависимости от времени нагружения. Принимая допущение об однородности деформирования, принимаем напряжение равным давлению прессования.

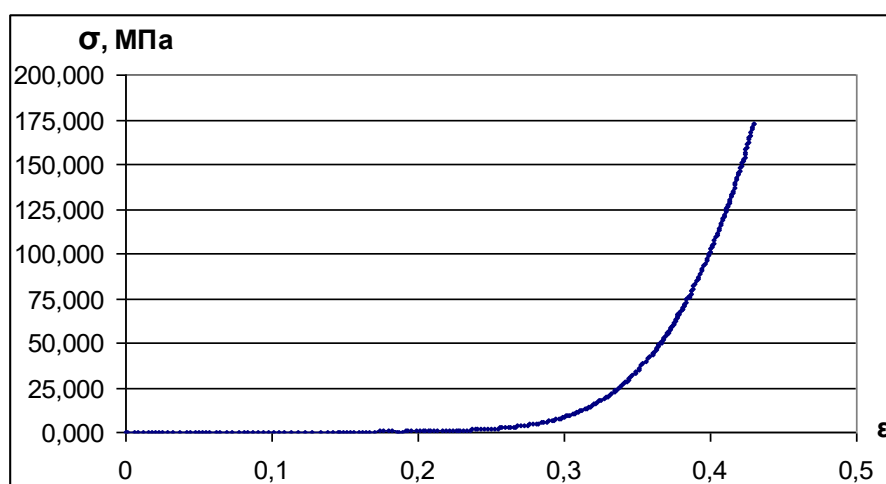


Рисунок 9 - Реологическая кривая «напряжение - деформация»

На основе полученной зависимости определяют реологические характеристики изучаемого порошкового материала. К таким характеристикам

относятся: модуль сжимаемости G , конечное значение деформации линейного участка кривой «напряжение – деформация» ε^* , коэффициент сжимаемости $k_{сж}$. Деформация ε^* - характеризует начало смены стадий деформирования порошковых материалов. Модуль сжимаемости определяется как тангенс угла наклона линейного участка диаграммы «напряжение-деформация». Коэффициент сжимаемости $k_{сж}$ характеризует обратимое уменьшение высоты порошкового материала под действием давления на диаграмме «давление прессования – изменение высоты» и количественно определяется по формуле:

$$k_{сж} = -\frac{1}{h_{нач}} \cdot \frac{\Delta h'}{\Delta p'}$$

где $\Delta h'$ и $\Delta p'$ – предельные значения изменения высоты и давления линейного участка. Коэффициент сжимаемости по физическому смыслу характеризует способность порошкового материала к уплотнению на начальной стадии. На этой стадии происходит максимальная интенсивность уплотнения порошкового материала. В таблице 2 представлены полученные значения реологических характеристик для исследуемых систем при скорости нагружения 5 мм/мин. Эти характеристики можно будет в дальнейшем использовать для математического моделирования СВС – прессования и экструзии порошковых материалов.

Таблица 2 - Реологические характеристики порошковых материалов

Марка твердого сплава	G , МПа	ε^*	$k_{сж}$, 10^{-6} Па $^{-1}$
СТИМ-2/30Н	15,2	0,25	0,066
СТИМ-4	11,2	0,27	0,089
СТИМ-4Б	8,5	0,34	0,117
СТИМ-6Н	14,1	0,15	0,071

Изучение закономерностей уплотнения порошковых шихтовых материалов проводят на основе реологической кривой «напряжение - деформация». На этой кривой условно выделены основные стадии деформирования порошковых материалов, рисунок 10 [212]. На первой стадии происходит линейный рост

напряжений в зависимости от увеличения деформации. Эта стадия ограничена значениями деформаций до 20-35 % и зависит от состава порошкового материала. На данной стадии, учитывая, что порошковые материалы обладают большой пористостью, увеличение деформации происходит за счет перемещения частиц порошка в поры, за счет чего не требуются приложение больших усилий.

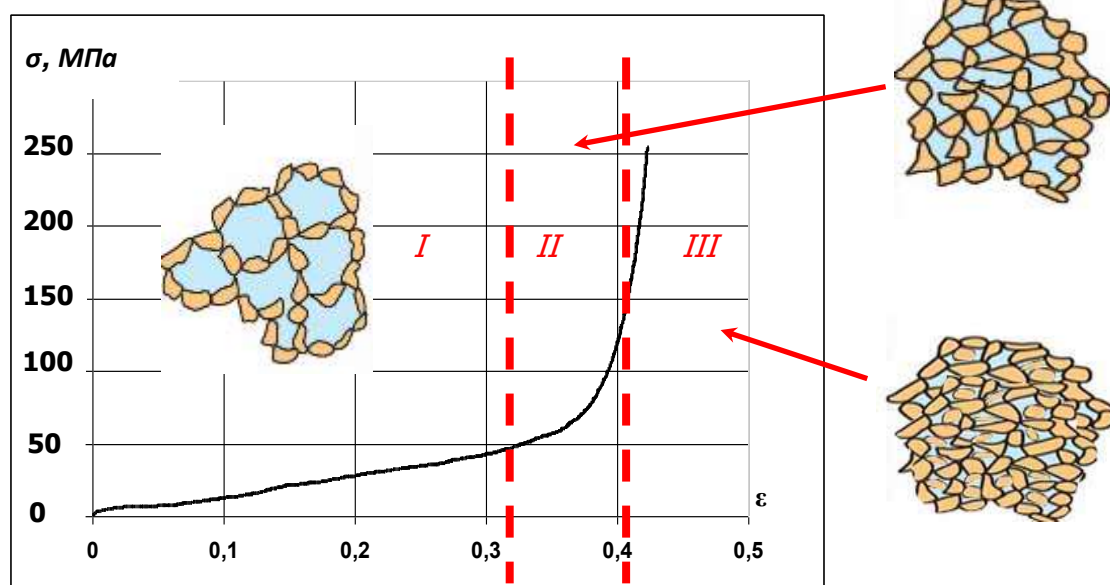


Рисунок 10 - Модельная схема основных стадий деформирования порошковых материалов

На второй стадии деформации материала достигают от 20 % до 40-45 %. На данной стадии линейность зависимости давление – деформация пропадает и происходит резкий нелинейный подъем значений напряжения. Это происходит из-за того, что уплотнение порошкового материала протекает за счет аккомодации частиц друг относительно друга во всем объеме материала [214], для аккомодации которых необходимо повышенное давление, что и приводит к его резкому росту. На данной стадии накапливается определенная доля пластической деформации в материале, однако при этом пластическое состояние нехарактерно для всех точек в объеме материала [215]. В связи с этим возникают сложности с определением условий пластичности для порошков [216]. На третьей стадии при увеличении напряжения в широком диапазоне происходит малое изменение деформации. На

этой стадии происходит разрушение самих частиц за счет межзеренного контакта между собой, что требует повышенных значений давления.

Одна из главных целей проведенных исследований является определение рационального интервала прикладываемого давления, которое обеспечивает заданные значения плотности шихтовых заготовок, необходимое для полноты протекания химической реакции в режиме СВС. Известно, что для успешного осуществления процессов синтеза в процессах СВС относительная плотность шихтовой заготовки (по отношению к плотности компактного материала) должна составлять 0,5-0,7 [217].

С целью определения рационального интервала давлений прессования порошковых материалов строится зависимость «давление прессования – относительная плотность», рисунок 11. Относительную плотность заготовки $\rho_{отн}$ определяют по следующей формуле:

$$\rho_{отн} = \frac{\rho(t)}{\rho_c},$$

где $\rho(t)$ – текущая плотность пористой среды, которая определяется по формуле:

$$\rho(t) = \frac{m}{S \cdot h(t)},$$

где m – масса, S – площадь, $h(t)$ – текущая высота заготовки.

На основе полученной диаграммы «давление прессования – относительная плотность» с учетом рациональной относительной плотности для каждого состава порошковых заготовок определяются рациональные интервалы давления прессования. В качестве давления прессования порошковых заготовок для последующего процесса СВС-экструзии рекомендуется брать среднее значение.

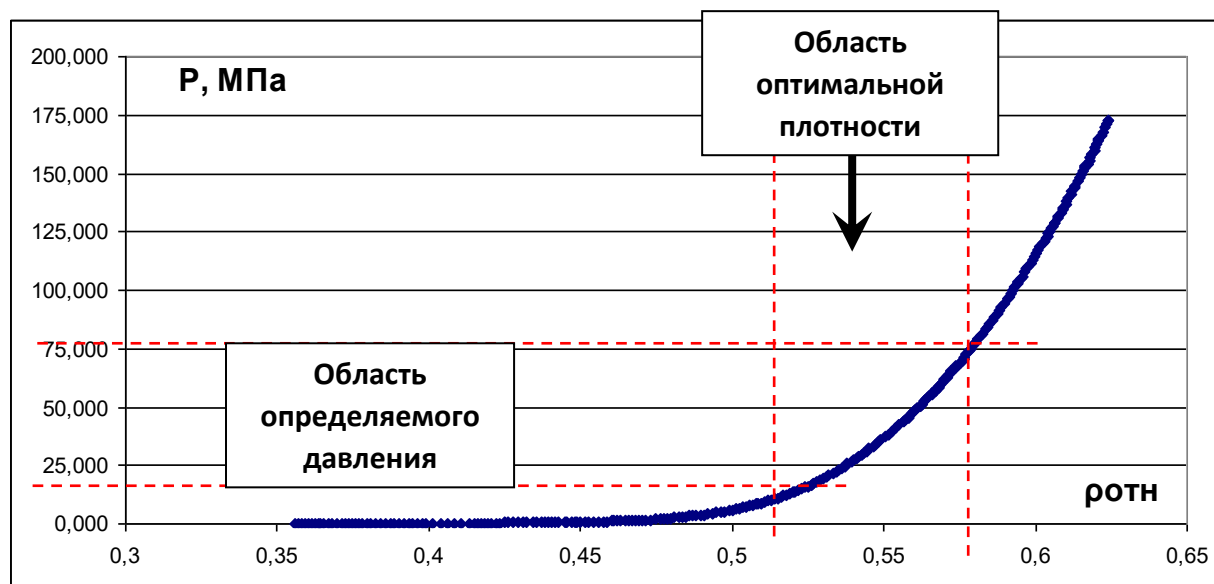


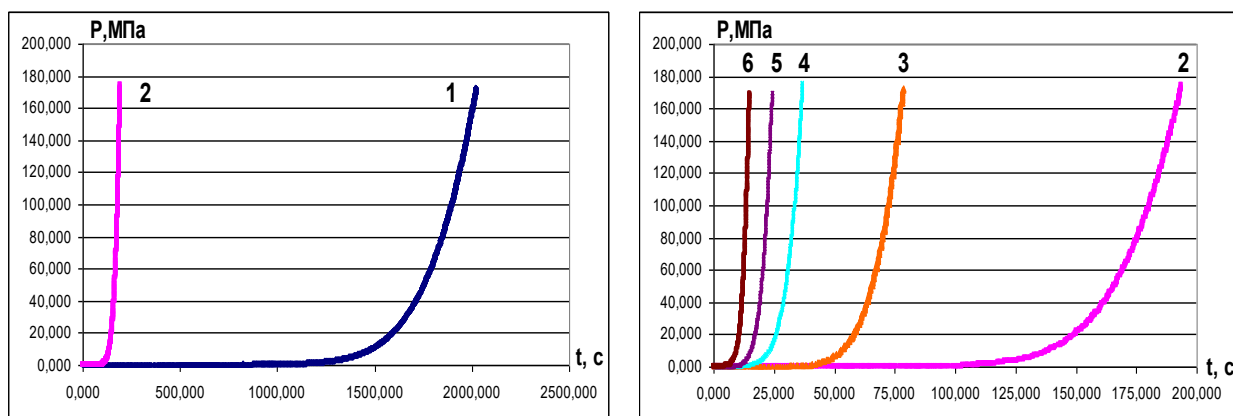
Рисунок 11 - Зависимость «давление прессования – относительная плотность»

В таблице 3 приведены интервалы давлений, где в материале накапливается определенная доля пластичности для исследуемых порошковых шихтовых материалов, а также величины давлений необходимые для получения шихтовых заготовок необходимых для СВС-экструзии.

Таблица 3 - Давление прессования порошковых материалов

Марка сплава	твердого	Давление прессования, МПа	Давления прессования для СВС-экструзии, МПа
СТИМ-2/30Н		3,9-97,2	50
СТИМ-4		10,2-72,7	40
СТИМ-4Б		5,5-56,2	30
СТИМ-6Н		12,6-77,4	45

В работе проведено изучение влияния скорости деформирования на реологические свойства порошковых шихтовых материалов проводилось на модельном состав Ti-C-Ni. Исследования проводились по описанной выше методике, диапазон скоростей составлял 0,5-50 мм/ мин. Для наглядности графики были разделены на два рисунка в связи с разными масштабами времени, рисунок 12. Установлено, что при увеличении скорости нагружения темп нарастания давления прессования растет до момента, при котором происходит резкое повышение значений давления за незначительное изменение времени.



1 – $V = 0,5$ мм/мин; 2 – $V = 5$ мм/мин, 3 – $V = 10$ мм/мин;
 4 - $V = 20$ мм/мин; 5 - $V = 30$ мм/мин; 6 - $V = 50$ мм/мин.

Рисунок 12 - Зависимость «давление прессования - время»

Введем временную характеристику ($\tau_{и}$) время индукции – время достижения какого-то большого значения давления, изменение которого мало влияет на значения периода индукции. Это время можно условно принять за значение, при котором материал переходит на третью стадию прессования. В таблице 4 приведены времена индукции для различных скоростей нагружения.

Таблица 4 - Времена индукции

V , мм/мин	0,5	5	10	20	30	50
$\tau_{и}$, с	2000	200	80	30	20	15

На основе полученных результатов, установлено, что при скоростях нагружения более 20 мм/мин времена индукции практически одинаковы, что говорит о том, что при дальнейшем увеличении скорости нагружения характер деформирования порошкового материала не должен меняться. Построим реологические кривые, которые покажут характер зависимости реологических свойств исследуемых материалов от скорости нагружения, рисунок 13.

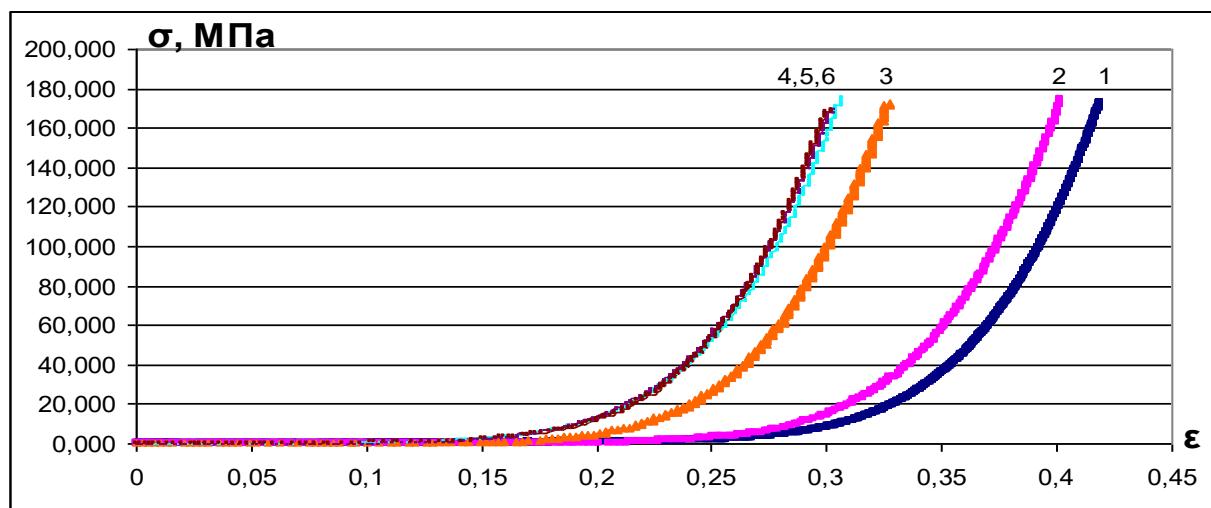


Рисунок 13 - Реологические кривые

Действительно, из рисунка 13 видно, что крутизна кривых с увеличением скорости растет, а, следовательно, изменяются реологические характеристики прессуемого материала. При достижении скоростей более 20 мм/мин крутизна практически не меняется, происходит наложение кривых, т.е. наступает момент «насыщения», при котором дальнейшее увеличение скорости нагружения не приводит к каким-либо изменениям реологических свойств материала.

На основании реологических кривых для исследуемой системы были определены реологические характеристики в зависимости от скорости нагружения, приведенные в таблице 5.

Таблица 5 - Реологические характеристики состава Ti-C-Ni

V, мм/мин	G, МПа	ε^*	$k_{сж}, 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$
0,5	8,92	0,26	0,112
5	15,2	0,25	0,066
10	30,13	0,2	0,033
более 20	38,27	0,18	0,026

С увеличением скорости нагружения происходит увеличение модуля сжимаемости материала, и необходимо увеличить давление прессования для того, чтобы спрессовать образец до необходимой степени деформации. Это можно объяснить строением сыпного материала, который имеет большую пористость,

которую заполняют частицы порошка при наложении давления. При малых скоростях происходит более равномерное заполнение пор частицами порошка, т.е. частицам достаточно времени сориентироваться относительно заполняемого промежутка. При больших скоростях частицы не успевают принять необходимое положение для заполнения конкретного пространства, они встречают на своем пути другие неориентированные частицы, происходит их взаимодействие друг с другом, возможна и их деформация, что требует гораздо больших усилий. При достижении достаточно большой скорости (более 20 мм/мин) характер деформирования материала не меняется, т.к. достигаются большие величины давления прессования, которые превосходят сопротивление контакта частиц порошка друг с другом.

Было изучено влияние дисперсности порошка на характер уплотнения на модельном составе на основе Ti-B с различными размерами частиц основной фракции титана. Равный размер частиц был достигнут при использовании сит с размерами решетки, мкм: 45, 81, 200. Из рисунка 14 видно, что чем меньше дисперсность порошка, тем необходимо приложить меньшее давление до заданного значения деформации. Это можно объяснить строением насыпного материала. Чем менее дисперсный порошок прессуется, тем происходит в большей степени заполнение пустот частичками порошка и более позднее деформирование самих частиц, и для этого требуются небольшие усилия.

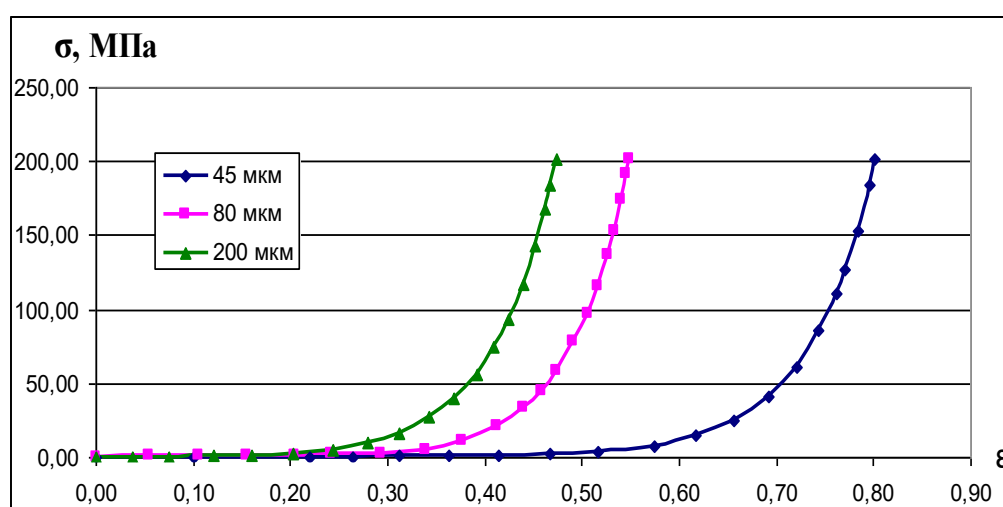


Рисунок 14 – Зависимость влияния дисперсности порошка

В работах [218-220] было исследовано реологическое поведение порошковых материалов $\text{Mo}+\text{MoO}_3+\text{Si}+\text{Al}$ и $\text{Mo}+\text{MoO}_3+\text{Si}+\text{Al}+\text{Ti}$, при синтезе которых образовывался материал на основе MoSi_2 с содержанием 5-15 масс. % Al_2O_3 и 1-5 масс.% Ti в конечном продукте. Получены следующие реологические характеристики в зависимости от скорости нагружения, таблица 6. Определены рациональные значения давления прессования исходных шихтовых заготовок, таблица 7.

Таблица 6 - Реологические характеристики материалов, полученные при различных скоростях нагружения [220]

Скорость нагружения, мм/с	Параметр	Химический состав, масс. %							
		5% Al_2O_3	10% Al_2O_3	15% Al_2O_3	5% Al_2O_3+ 1%Ti	5% Al_2O_3+ 2%Ti	5% Al_2O_3+ 3%Ti	5% Al_2O_3+ 4%Ti	5% Al_2O_3+ 5%Ti
5	G, МПа	12,12	8,39	10,29	8,16	8,27	8,48	8,60	8,65
	ε^*	0,25	0,26	0,27	0,25	0,23	0,23	0,21	0,21
	$k_{\text{сж}}$, Па ⁻¹	$0,08 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$
10	G, МПа	8,50	8,39	8,44	11,37	9,75	10,28	10,74	10,22
	ε^*	0,24	0,26	0,26	0,25	0,28	0,25	0,23	0,23
	$k_{\text{сж}}$, Па ⁻¹	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,11 \cdot 10^{-6}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	$0,10 \cdot 10^{-6}$	$0,10 \cdot 10^{-6}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	$0,10 \cdot 10^{-6}$
20	G, МПа	13,17	9,54	8,04	16,62	19,74	23,85	27,42	30,12
	ε^*	0,23	0,23	0,24	0,24	0,23	0,23	0,23	0,23
	$k_{\text{сж}}$, Па ⁻¹	$0,08 \cdot 10^{-6}$	$0,10 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,06 \cdot 10^{-6}$	$0,05 \cdot 10^{-6}$	$0,04 \cdot 10^{-6}$	$0,04 \cdot 10^{-6}$	$0,03 \cdot 10^{-6}$

Таблица 7 – Рациональные параметры давления прессования [220]

Скорость нагружения, мм/с	Рациональные параметры давления прессования, МПа							
	Химический состав, масс. %							
	5% Al_2O_3	10% Al_2O_3	15% Al_2O_3	5% Al_2O_3+ 1%Ti	5% Al_2O_3+ 2%Ti	5% Al_2O_3+ 3%Ti	5% Al_2O_3+ 4%Ti	5% Al_2O_3+ 5%Ti
5	2,6- 29	2,3 - 26	2,2- 22	3,6 - 39	3,8 - 45	4 - 51	4,8 - 59	5 - 62
10	2,8 - 30	3,1 - 26	3,3 - 24	3,8 - 43	4 - 49	4 - 55	5 - 63	5,3 - 72
20	3 - 32	3, 6 - 28	4 - 26	4,1 - 43	4,2 - 51	4,5 - 57	5 - 65	5,6 – 73

1.3 Изучение процессов высокотемпературного сдвигового деформирования. Сопоставление численных и экспериментальных исследований

Изучение процессов высокотемпературного сдвигового деформирования керамических материалов проведем на основе процесса СВС-экструзии. При СВС-экструзии важно не только уплотнить материал, но и сформовать из него изделие. При сдвиговом деформировании происходит течение материала через формующую матрицу, закономерности которого зависят от реологических свойств деформируемого материала. При кристаллизации синтезированного материала при охлаждении необходимо предотвратить возникновение больших термических напряжений в образце и в стенках пресс-формы [221]. Проведенное математическое моделирование процесса СВС-экструзии базируется на реодинамических моделях, разработанных д.т.н. Стельмах Л.С. [186, 222, 223], основанных на неизотермическом течении сжимаемых сред. Исследуемыми параметрами модели являются: макроскопическая плотность, распределение температурного поля в образце, экструдате и пресс-форме, напряжения, возникающие в синтезированном и деформированном материале. Вводится предположение, что уплотнение и последующее высокотемпературное сдвиговое деформирование происходит по механизму вязкого течения массы в поры (согласно теории Я.И. Френкеля). При таком подходе способность синтезированного материала к высокотемпературному деформированию определяется свойствами твердой фазы, наличием и степенью пористости.

Формулировка математической модели

В качестве объектов исследования выбраны керамические материалы на основе $TiO_2+C+V+Al+Zr$. Характеристики используемых порошковых материалов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристики порошковых материалов на основе $TiO_2+C+B+Al+Zr$

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества не менее, % масс.	Размер частиц основной фракции менее, мкм
С (сажа)	ПМ-15ТС	ОСТ-38-1531-73	99.1	1
В (бор аморфный)	Б-99А	6-02-585-75	99.5	10
TiO_2 (диоксид титана)	Р-02	ТУ 24.1-05762329-001-2003	98.0	10
Al (алюминий)	АСД-4	ТУ 48-5-226-87	99.5	5
Zr (цирконий)	М-41	ТУ 14-1-1474-75	99.9	100

Математическая модель основана на рассмотрении уравнений неразрывности, движения, реологических соотношений и теплообмена [178]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V)}{\partial z} = 0$$

$$\rho \rho_1 \left(\frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial V}{\partial z} \right) = \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z}$$

$$\sigma_{zz} = \left(\frac{4}{3} \mu + \xi \right) \frac{\partial V}{\partial z}$$

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \left(-\frac{2}{3} \mu + \xi \right) \frac{\partial V}{\partial z}$$

$$c \rho_1 \left(\frac{\partial(\rho T_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V T_i)}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda(\rho) \frac{\partial T_i}{\partial z} \right) - \frac{2\alpha_i}{r_i} (T_i - T_0)$$

где индекс $i = 1$ - для температуры деформированного образца, размещенного внутри пресс-формы, 2 - для температуры экструдированного образца, ρ - относительная плотность материала; μ, ξ - сдвиговая и объемная вязкости материала; V - скорость течения материала; T_1, T_2, T_0 - температура образца в

камере, выдавленной части экструдированного стержня, и окружающей среды; σ_{zz} , σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$ - осевые, радиальные и тангенциальные напряжения, напряжения; r_0 , r_1 - радиусы заготовки и отверстия формующей матрицы соответственно; ρ_1 - плотность несжимаемой основы.

Особенностью задачи является наличие двух подвижных границ: верхней границы области решения ($Z = H$), соответствующей плунжеру пресса, и нижней границы ($-L$), соответствующей нижней границе экструдированного стержня. Уравнения движения верхней $H(t)$ (плунжера пресса) и нижней $L(t)$ (экструдированного стержня) границ образца:

$$\frac{dH}{dt} = -V_H, \quad \frac{d(-L)}{dt} = -W_{extr}$$

На выходном сечении задается гидравлическое сопротивление щели, зависящее от приложенного давления и сдвиговой вязкости материала [178], и как следствие скорость выдавливания $W_{extr} = k P^n S_1/S_0 \rho_1$. P - давление на плунжере пресса, k -коэффициент сопротивления щели, n - некоторая эмпирическая константа, S_0 , S_1 - площадь поперечного сечения камеры и калибра соответственно.

Граничные условия:

$$Z=0: T=T(0,t), \quad V = W_{extr}, \quad \lambda \partial T_2 / \partial z = \alpha_2 (T_2 - T_0)$$

$$Z=H: \sigma_{zz} = -P, \quad \lambda(\rho) \partial T_1 / \partial z = -\alpha_1 (T_1 - T_0)$$

$$\sigma_{zz} \Big|_{z=H(t)} = -P, \quad V \Big|_{z=-L(t)} = -W_{extr}$$

В начальный момент времени задано распределение плотности по высоте прессовки $\rho(z, 0) = \rho_0(z) = \rho_0 + (\rho_m - \rho_0)z$, начальное значение температуры $T(z, 0) = T_0(z)$.

Следует отметить, что для сдвиговой μ и объемной ξ вязкостей учитываются не только их зависимости от плотности, но и от температуры:

$$\mu(\rho, T) = \mu_1(T)\mu_2(\rho) = \mu_1 \exp\left(\frac{U}{RT}\right)\rho^m$$

$$\xi(\rho, T) = \frac{4}{3}\mu(\rho, T)\frac{\rho}{1-\rho} = \mu_1 \exp\left(\frac{U}{RT}\right)\frac{\rho^{m+1}}{1-\rho}$$

Здесь приняты допущения: температура по сечению заготовки постоянна вследствие малости ее поперечного размера по сравнению с длиной; теплофизические свойства материала не зависят от температуры. Теплоотвод в поперечном направлении учитывается последними членами в уравнениях теплопроводности.

Для упрощения системы уравнений и уменьшения числа подвижных границ задача приводилась к лагранжевой массовой системе координат (вместо двух подвижных границ области - верхней $H(t)$ и нижней $L(t)$, получаем одну подвижную границу, соответствующую отверстию матрицы $z=0$). Конфигурация расчетной области и выбор начальных и граничных условий аналогичны обсуждаемым в [225, 226]. Зависимости строились в лагранжевой массовой системе координат (q, t) , при которой q – является координатой относительной массы материала в объеме от 0 до z :

$$q = \int_0^z \rho(z, t) dz + V_{extr} t$$

где $V_{extr} = kS_1 P^n / S_0 \rho_1 \mu_1$ - скорость движения щели V_{extr} в лагранжево-массовой системе координат. Роль начальной координаты q_0 будет играть следующее

выражение: $q_0 = \int_0^{H_0} \rho(z, 0) dz$. Заметим, что величина q_0 является полной массой

образца, выраженной в линейных единицах.

Численное решение задачи проводилось с использованием консервативной балансной схемы, т.е. схемы, обеспечивающей точное (без учета погрешности округления) выполнения законов сохранения на любой сетке в конечной области, содержащей произвольное число узлов разностной сетки [223]. Сетка по пространству и по времени неравномерная. В результате численного решения

находятся неизвестные относительная плотность (ρ), скорость (V), температура (T) и напряжения ($\sigma_{zz}, \sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}$), которые являются функциями не только координаты времени (t), но и массовой координаты (q).

Для качественного и количественного сопоставления теоретических и экспериментальных данных, был проведен ряд экспериментов по получению длинномерных стержней методом СВС-экструзии. Из исходных порошков системы $TiO_2+C+V+Al+Zr$ изготавливали заготовку диаметром 30 мм. Помещали ее в пресс-форму, инициировали волну горения вольфрамовой спиралью, в результате чего проходил процесс СВС. После времени задержки (1-5с) проводили сдвиговое пластическое деформирование синтезированного материала через формующую матрицу 2. В результате были получены образцы диаметром 3 и 5 мм и длиной до 350 мм.

Сравнение теоретических и экспериментальных результатов

На процесс СВС-экструзия оказывают существенное влияние время задержки перед приложением давления t_d и после инициирования волны горения. Было принято, что время задержки влияет на кинетику уплотнения синтезированного материала посредством изменения его температуры и пластичности, что приводит к образованию прочных межзеренного структурного каркаса. На основе проведенных исследований получена зависимость относительной массовой координаты (q) от времени задержки при различных давлениях прессования.

При увеличении времени задержки материал остывает в большей степени, что приводит к снижению его пластичности и в итоге закупорке отверстия формующей матрицы, за счет чего снижается длина экструдированного стержня. Из рисунка 15, видно, что при времени задержки 10 с экструдирование полностью прекращается. Следует отметить, что указанное время задержки, при котором возникает закупорка матрицы, соответствует экспериментальному значению.

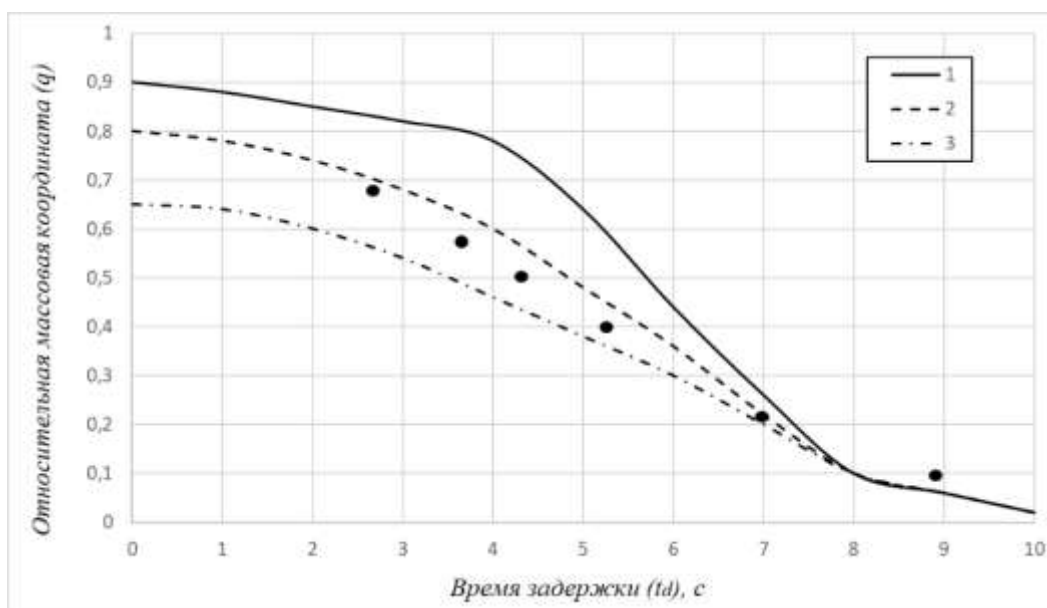


Рисунок 15 – Результаты теоретических и экспериментальных исследований: 1- P=140 МПа, 2- P=100 МПа, 3- P=60 МПа. (● - экспериментальные точки при давлении прессования P=100 МПа)

На рисунке 16 приведены экспериментальные зависимости длины выдавленных стержней от скорости перемещения плунжера пресса для фиксированного времени задержки $t_d = 5$ с, при диаметрах выходного сечения матрицы 3 и 5 мм. Зависимость носит экстремальный характер. При малых скоростях материал быстрее теряет свои пластичные свойства, при этом возможность экструдировать относительно длинный стержень низкая. При превышении некоторого значения скорости плунжера пресса материал не успевает сформоваться и консолидироваться, при этом происходит выдавливание отдельных фрагментов. Таким образом существует оптимум, при котором происходит нормальный режим экструдирования.

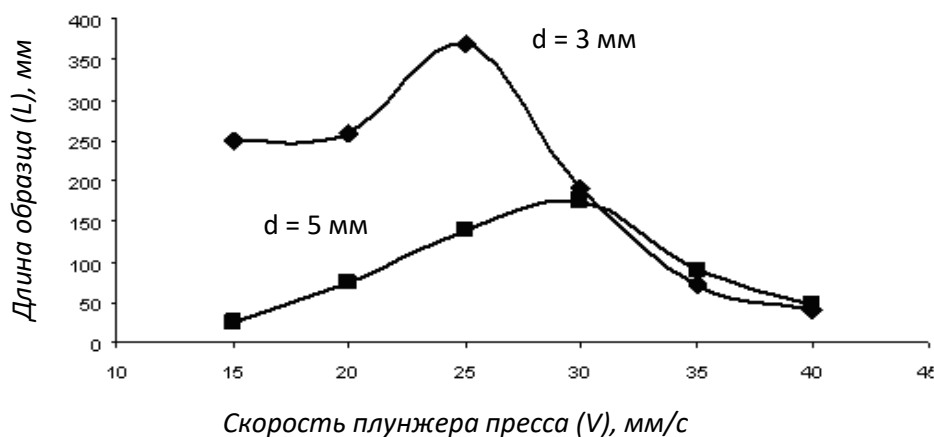


Рисунок 16 - Экспериментальные зависимости длины образцов от скорости перемещения плунжера пресса

Численное исследование неізотермической реодинамической модели СВС-экструзии позволило объяснить данный вид зависимости. Для этого были теоретически исследованы зависимости скорости плунжера пресса и относительной массовой координаты от давления на плунжере пресса, рисунок 17.

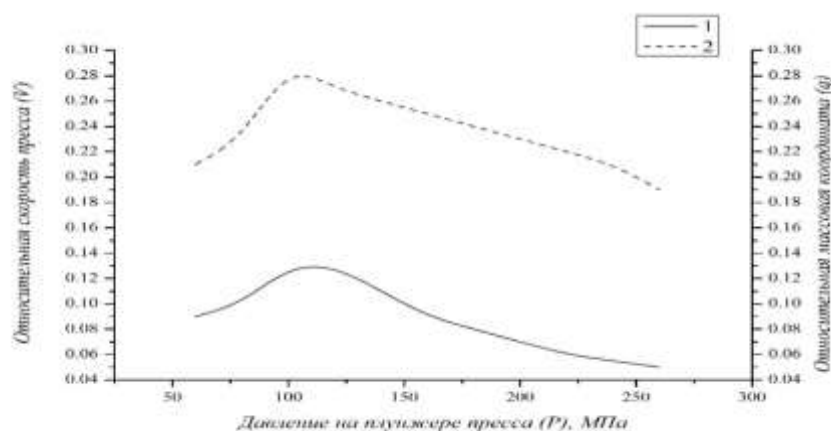


Рисунок 17 – Теоретические зависимости 1 - относительной скорости пресса и 2 – относительной массовой координаты от давления на плунжере пресса

Полученные зависимости носят немонотонный характер обусловленные конкурентным влиянием механического воздействия на синтезированный материал и его уплотнением. Для полученных зависимостей характерны два участка. Первый участок соответствует незначительным изменениям плотности, и как следствие объемной вязкости материала. В данном случае повышение давления

приводит к увеличению скорости. На втором участке происходит более существенное увеличение плотности, что приводит к повышению сопротивления деформирования и, следовательно, к снижению скорости. Отметим, что при постоянных сдвиговой и объемной вязкостях скорость возрастает с повышением приложенного давления. Таким образом, существует предельное значение скорости плунжера прессы.

Важным технологическим параметром является давление прессования. Экспериментально установлено, что увеличение длины экструдированных образцов происходит при повышении давления прессования, рисунок 18. Однако при определенных значениях давления, в данном случае 120 МПа, оно перестает оказывать влияние на длину экструдированного стержня.

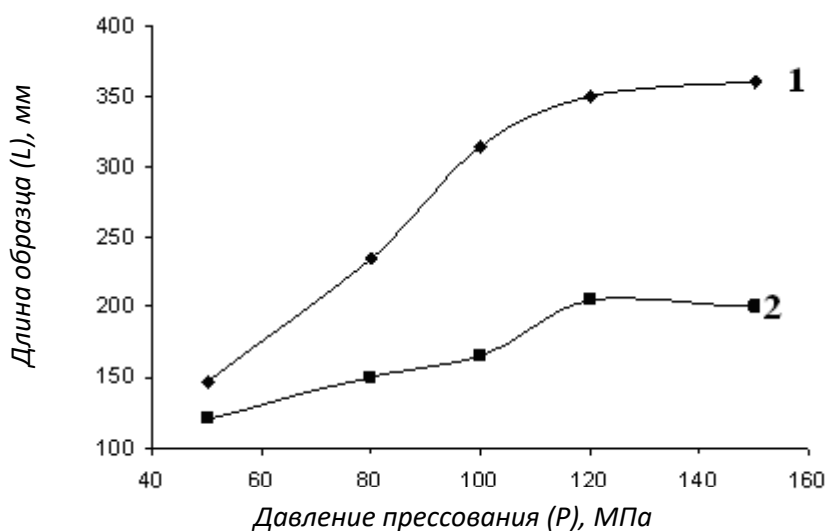


Рисунок 18 - Экспериментальные зависимости длины экструдированных образцов от давления на плунжере прессы для различных диаметров (d) выходного сечения профилирующей матрицы: 1-d=3 мм, 2- d=5 мм

Для прямого сопоставления экспериментальных данных с расчетными, была получена теоретическая зависимость относительной длины экструдированного стержня (L) от давления на плунжере прессы, рисунок 19. Из представленных зависимостей видно, что теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Отклонение в среднем составляет 5-10 %.

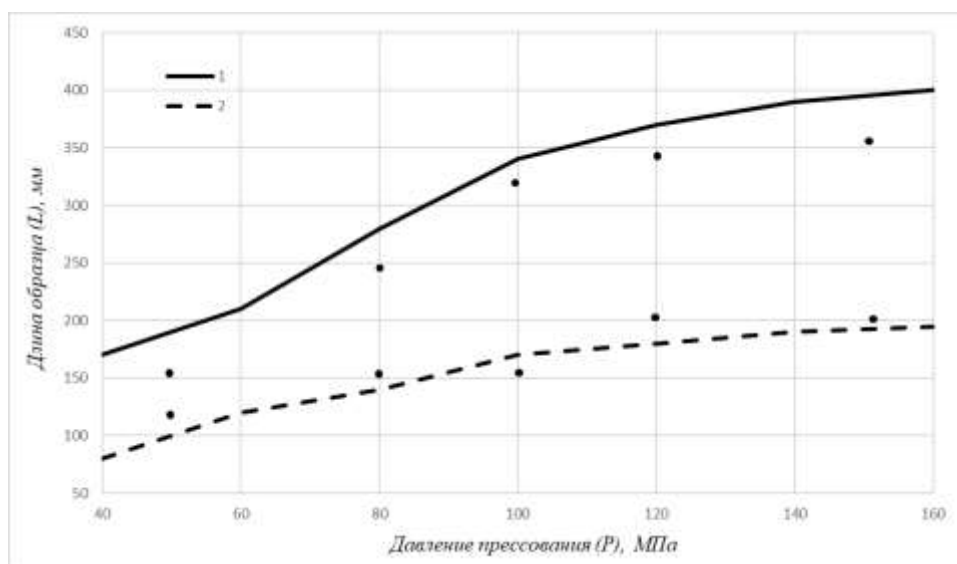


Рисунок 19 – Теоретические и экспериментальные зависимости длины экструдированного стержня от давления прессования 1 – диаметр образца 3 мм, 2- диаметр образца 5 мм (● - экспериментальные точки, соответствующие этим значениям диаметра)

Было проведено теоретическое и экспериментальное исследование измельчения зеренной структуры в процессе объемного уплотнения и последующего сдвигового высокотемпературного деформирования при СВС-экструзии. В качестве объекта исследования был выбран материал на основе карбида титана с кобальтовой связкой. Проводились исследования кинетики роста зерен роста в материале, полученном при объемном уплотнении и при сдвиговом деформировании для модельного материала состава TiC-Co на основе математического моделирования тепловых режимов СВС-экструзии. Для синтеза выбранного состава были использованы исходные порошки титана (45 мкм, 99,1%), сажи (1 мкм, 99,1%) и кобальта (45 мкм, 99,35%) в следующих соотношениях, масс. %: 52,5 (Ti), 17,5 (C), 30 (Co). Порошки предварительно просушивались, перемешивались в шаровых мельницах и из них изготавливались цилиндрические шихтовые заготовки диаметром 27 мм, высотой 30 мм и относительной плотностью 0,65 теплоизолированные асбестовой тканью толщиной 1,5 мм. Далее заготовки помещались в пресс-форму, вольфрамовой спиралью инициировалась волна горения сверху заготовки и после заданного

времени задержки, необходимого для прохождения волны горения и высвобождения газов из пресс-формы, происходило экструдирование материала через формующую матрицу диаметром 3 мм. В результате были получены образцы длиной 200 мм. На основе ранее разработанных моделей тепловых режимов процесса СВС-экструзии д.т.н. Стельмах Л.С. [184, 224], было рассчитано распределение температурного поля в синтезированном материале, в деформированном образце и экструдированном стержне, рисунок 20, с учетом конструктивных и технологических параметров СВС-экструзии, таких как температура горения, время задержки перед приложением давления, скорость плунжера пресса, температура подогрева, теплоизоляция и др.).

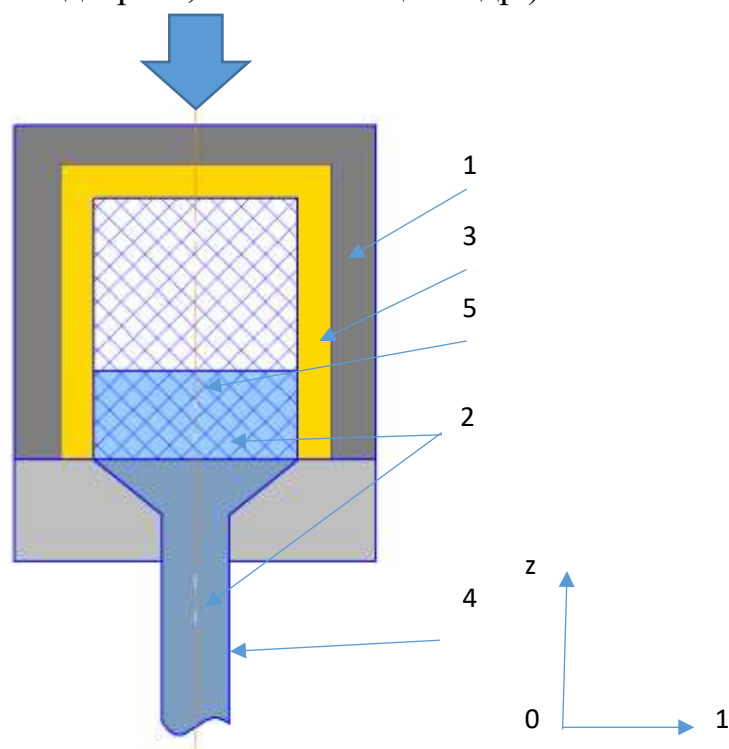


Рисунок 20 – Схема СВС-экструзии: 1 – пресс-форма, 2 – образец, 3 – теплоизолятор, 4 – граница экструдированной части образца, 5 – движущийся фронт горения

На основе модели тепловых режимов СВС-экструзии [222] исследуется кинетика роста зерен в конечном продукте реакции синтеза в зависимости от температуры, которая описывается следующим уравнением:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_0 \exp(-E/RT)}{D^h},$$

где $D = D(r,z,t)$ - текущий размер (диаметр) зерна продукта горения, являющееся функцией двух координат r и z и времени t , k_0 - предэкспонент, E - энергия активации роста зерна, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, h - показатель степени, по величине близкий к единице.

Предполагается, что при переходе материала из камеры в калибр через профилирующую матрицу происходит уменьшение размера зерна по закону в зависимости от степени деформации:

$$D_\varepsilon = \frac{D}{A^{1/3}(\varepsilon/\varepsilon_{кр})^{2/3}},$$

где ε - степень деформации ($\varepsilon = (r_0^2 - r_1^2)/r_0^2$), r_0 , r_1 - радиус образца и стержня после экструзии, соответственно. $\varepsilon_{кр}$ - критическая деформация, при которой происходит образование зародыша рекристаллизации ($\varepsilon_{кр} = 0.1$), A - коэффициент формы площади границ исходного зерна ($4\pi/3 \langle A \rangle$).

В расчетах использовались следующие данные для выбранного состава: давление на плунжере пресса $P = 10^8$ Па, плотность несжимаемой основы материала $\rho_1 = 5,79 \times 10^3$ кг/м³, начальная плотность образца $\rho_0 = 3,01 \cdot 10^3$ кг/м³, теплоемкость $c = 829,5$ Дж/(кг К), коэффициент теплопроводности состава $\lambda_0 = 10 - 30$ Вт/(м К), начальная высота заготовки $H_0 = 30 \times 10^{-3} - 60 \times 10^{-3}$ м, диаметр заготовки $d_1 = 13,5 \times 10^{-3}$ м, угол конуса профилирующей матрицы $2\alpha = 180^\circ$, температура горения $T_c = 2100$ К, температура формования $T_{ж} = 1590$ К, энергия активации роста зерна $E = 1,3 \cdot 10^5$ Дж/(моль*К), скорость плунжера пресса $U_n = 20 \times 10^{-3}$ м/с - 60×10^{-3} м/с, скорость горения состава $U_c = 12 \times 10^{-3}$ м/с, диаметр калибра $d_2 = 1,5 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-3}$ м, толщина асбеста на матрице и в отверстии $d = 0 - 1,5 \times 10^{-3}$ м.

Расчеты показали, что распределение зерен по размерам в материале находящемся камере и расположенным над отверстием профилирующей матрицы неравномерное по высоте пресс-формы, рисунок 21.

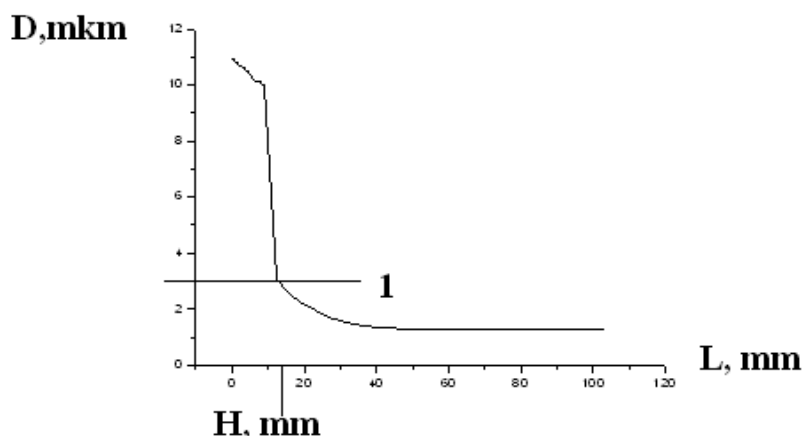


Рисунок 21 - Распределение зерен (D) в камере (от 0 до H) и стержне (от H до L).

Прямая 1 разделяет камеру и экструдированный стержень

Перед отверстием профилирующей матрицы в камере средний размер зерна равен 11 мкм, а при выходе из камеры происходит его измельчение: при переходе материала из камеры в калибр через профилирующую матрицу величина зерна меняется от 7,7 мкм до 3. Далее на большей части стержня размер зерен меньше 3 мкм, а начиная с 21 мм и до конца – она равномерная и по длине, и по радиусу и составляет менее 2 мкм. На рисунке 22 представлены распределения размеров зерен по длине экструдированного стержня и по радиусу. Радиус отверстия профилирующей матрицы равен 3мм, прогнозируемая математической моделью длина стержня равна 102 мм. Распределение зерен по радиусу и длине стержня равномерное и величина размера зерна не превышает 2 мкм.

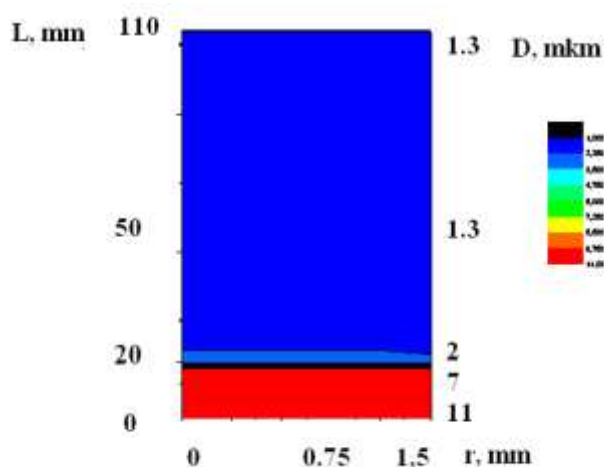


Рисунок 22 - Распределение зерен в стержне для диаметра отверстия 3 мм

Для изучения размеров зерен карбида титана были получены 3 вида образцов: 1 образец – после СВС без внешних нагрузок, 2 – пресс-остаток, 3 и 4 – образцы, взятые из середины и края экструдированного стержня диаметром 3 мм. Для образца, синтезированного без внешних нагрузок, средний размер зерен составляет 4,9 мкм. При этом максимальный размер зерна составил 8,5 мкм, а примерно 40-45 объемных % имеют зерна размерами более 5 мкм. В материале наблюдаются поры и дефекты, которые наблюдаются в основном по межзеренным границам карбида титана, рисунок 23а.

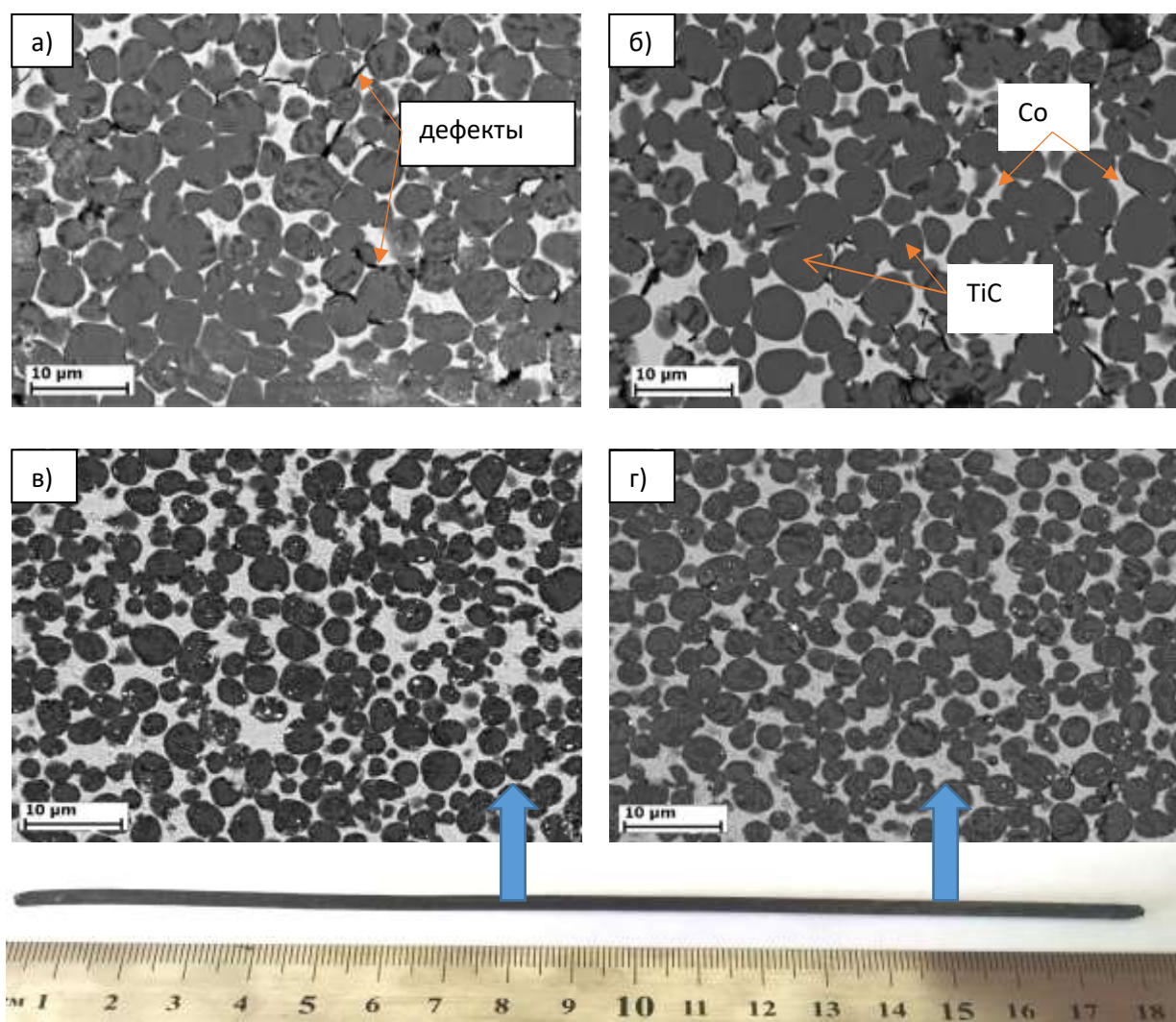


Рисунок 23 – Характерный вид микроструктуры полученных образцов: а - после СВС- без деформирования, б – пресс-остаток, в – середина экструдированного стержня, в – край экструдированного стержня

Пресс-остаток после СВС-экструзии представляет материал, который был объемно уплотнен, но не экструдирован. В данном случае под действием нормальных напряжений материал уплотнился и за счет приложенного внешнего давления средний размер зерен карбида титана уменьшился до 3,8 мкм.

Также снизились и размеры самых крупных зерен до 7,4 мкм, а объемное содержание зерен размерами менее 5 мкм составило 25-30 %. При этом количество дефектов и пор уменьшилось, рисунок 23б. Самое большое измельчение зерен наблюдается в материале, который был экструдирован через формующую матрицу диаметром 3 мм. В результате был получен стержень длиной 200 мм. За счет нормальных и радиальных напряжений, материал при экструзии подвергся высоким степеням деформации, что привело к значительному измельчению зерен и их средний размер снизился до 2 мкм, а максимальный размер зерна карбида титана составил 5,7 мкм. Установлено, что содержание зерен размерами более 5 мкм составило 5-10 объемных %. Следует отметить, что размер зерен в образцах 3 и 4, практически идентичен, что говорит о равномерности распределения их по длине стержня, рисунки 23в, г). Также можно отметить, что в материале после экструзии отсутствуют поры и дефекты за счет высоких степеней деформации.

1.4 Влияние сдвигового высокотемпературного деформирования на свойства и структуру СВС-материалов

С целью исследования влияния сдвигового высокотемпературного деформирования на свойства и структуру полученных керамических композитных материалов, было проведено сопоставительное сравнение, при получении материалов следующими методами:

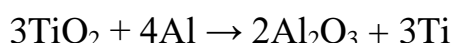
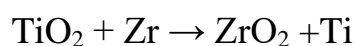
1. СВС без деформации [7];
2. Свободное СВС-сжатие [227-229],
3. СВС-прессование [56-60],
4. СВС-экструзия [172, 221, 230-233].

Объектом исследования выбран состав в виде исходных элементов (металлов

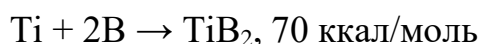
и неметаллов) и оксида: $TiO_2 + C + B + Al + Zr$. Такой выбор исходного состава шихтовой заготовки, обеспечивает при синтезе продуктов горения различные скорости кристаллизации составляющих фаз [233].

Изучение динамики фазового состава в процессе горения проводилось методом времяразрешающей рентгеновской дифракции TRXRD. Эта уникальная методика, разработанная в ИСМАН, позволяет получать последовательно рентгенограммы с временем экспозиции от 100 мс при распространении волны горения [234-237]. Для данной методики адаптирован рентгеновский аппарат ДРОН снабженный стандартной рентгеновской трубкой мощностью 2,5 кВт. Исследования проводились на монохроматизированном медном излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), в качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Применялась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга-Брентано. Для регистрации дифракционных линий исходных и образующихся фаз был выбран следующий угловой интервал съемки: $28^\circ - 63^\circ$ по шкале 2θ . Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 1 секунду, а их количество в серии - 64. Измерение температуры проводилось стандартной термопарой ВР 5/20 на поверхности образца [237].

Как видно из рисунка 24 прохождение фронта горения через облучаемую пучком зону происходит за время, не превышающее 1 секунды, при этом происходит резкое падение концентрационных линий исходных компонентов до уровня фона. В результате восстановители (Al и Zr) плавятся и растекаются по поверхности оксида титана, бора и частиц углерода, взаимодействуют с TiO_2 с образованием оксидных зерен и свободного титана:



Освободившийся титан вступает во взаимодействие с бором и сажей, это подтверждает температурный скачок в области $1450^\circ C$ на термограмме (рисунок б), характеризующийся тепловыделением этих реакций:



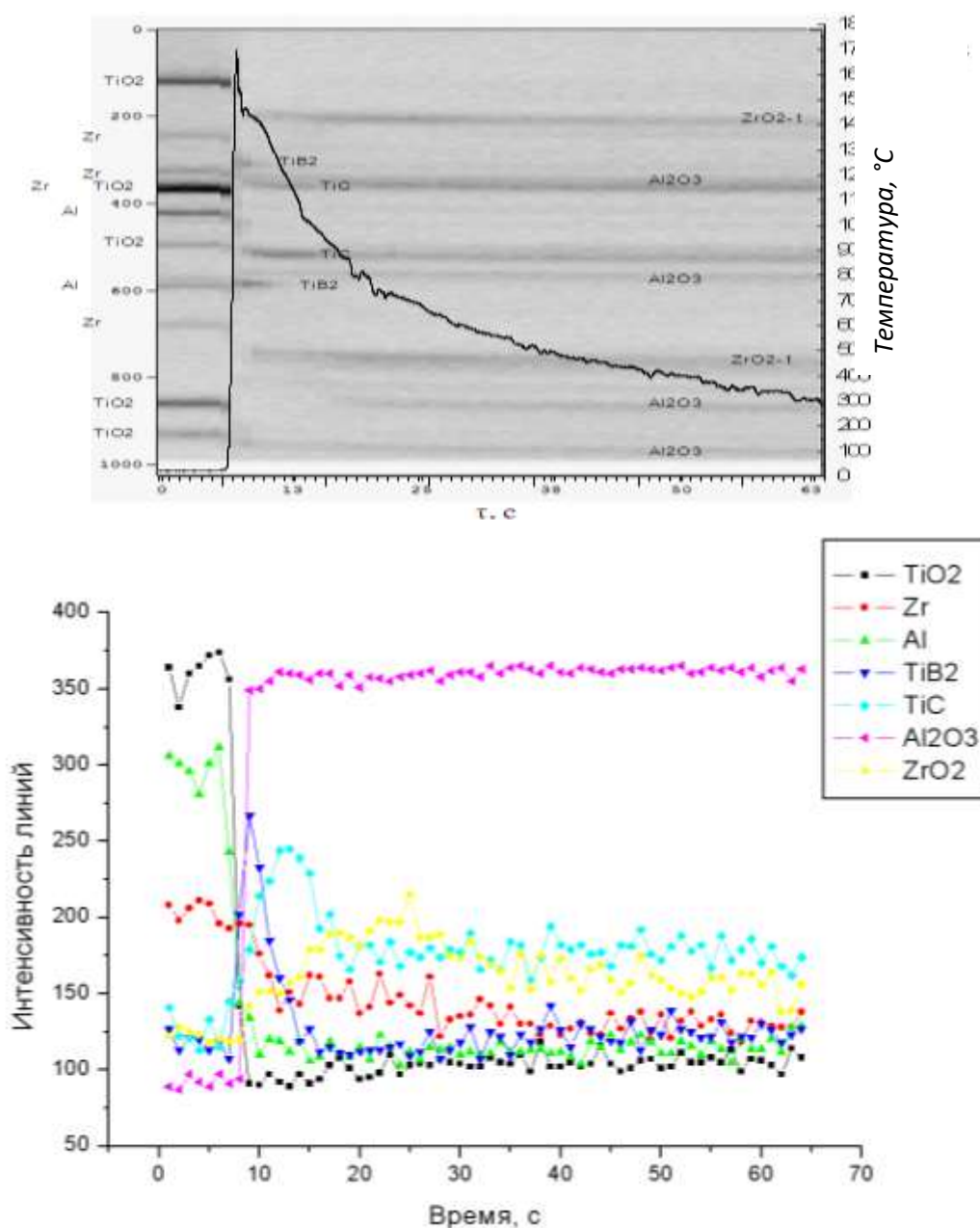
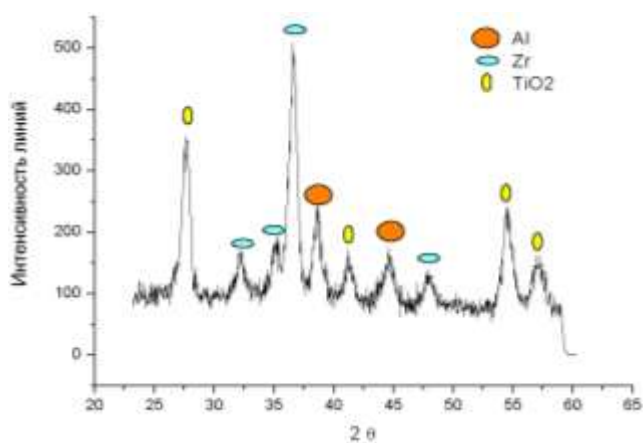
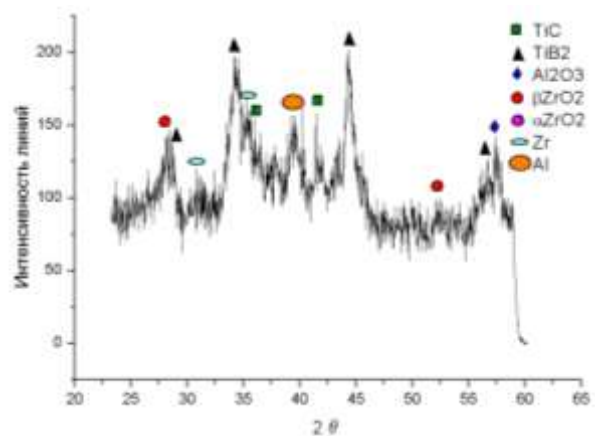


Рисунок 24 - Динамика изменения фазового состава

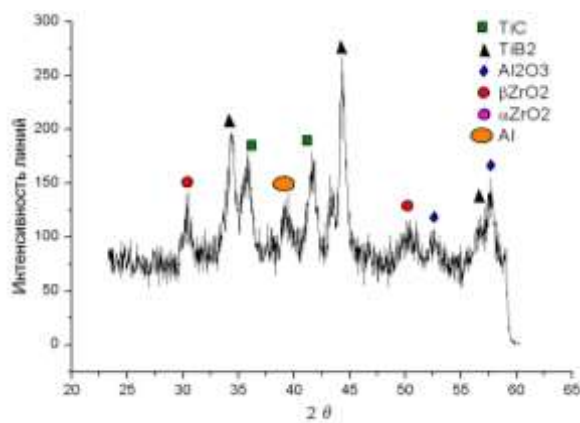
В первые секунды после инициирования СВС на рентгенограммах еще присутствуют линии начальных компонентов Al и Zr, рисунки 25 а, 25 б и 25 в. Это связано с большой площадью, на которую направлен пучок, и малой скоростью горения системы. К девятой секунде после инициирования СВС на рентгенограммах присутствуют пики только продуктов СВС, рисунок 25 г. В период с 7 по 12 секунды после инициирования происходит постепенное уменьшение интенсивности линий TiB_2 и увеличение интенсивности линий TiC .



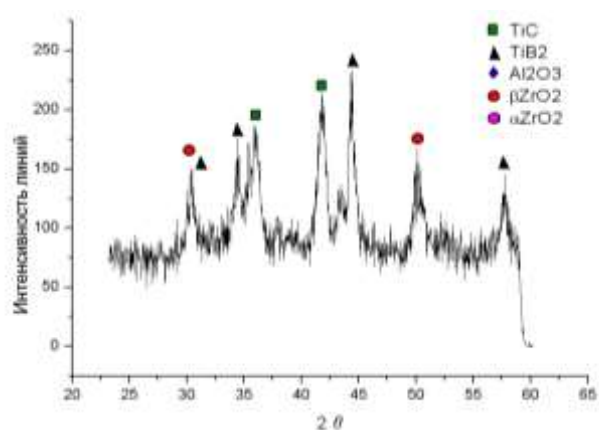
а)



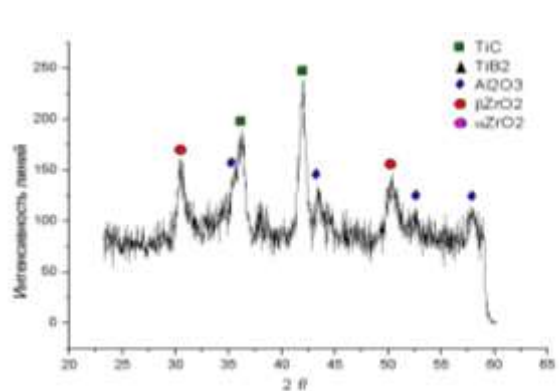
б)



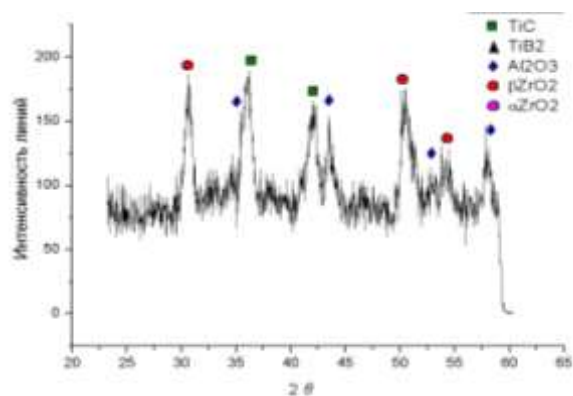
в)



г)



д)



е)

Рисунок 25 - РФА: а – исходные компоненты, б – 1 с после начала реакции, в – 2 с, г – 9 с, д – 13 с, е – 19 с

К 13 секунде, рисунок 25 д, после прохождения волны горения линии TiB₂ исчезают. Это связано с тем, что съемка рентгенограмм ведется с поверхности материала, на которой с течением времени образуются оксиды. В объеме образца эта фаза сохраняется, что подтверждается рентгенограммами и микроструктурными исследованиями. Ниже температуры 800 °С (19 секунда после инициирования СВС и далее) материал содержит все конечные фазы, рисунок 25 е. После достижения этой температуры дополнительных процессов фазообразования не наблюдается, интенсивность линий также не изменяется.

Таким образом, к 20 секунде после инициирования СВС завершается процесс фазообразования. Конечные продукты синтеза: Al₂O₃, TiC, ZrO₂, TiB₂ являются стабильными фазами и сохраняются до окончания записи рентгенограмм. Отметим, что деформация синтезированного материала проходит во время, когда еще происходит его фазообразование, что позволяет вносить дополнительные особенности в структуру конечного продукта.

По данным РФА, рисунок 26, керамический композит состоит из фаз: TiC, TiB₂, ZrO₂ (две модификации – моноклинная и тетрагональная), Al₂O₃.

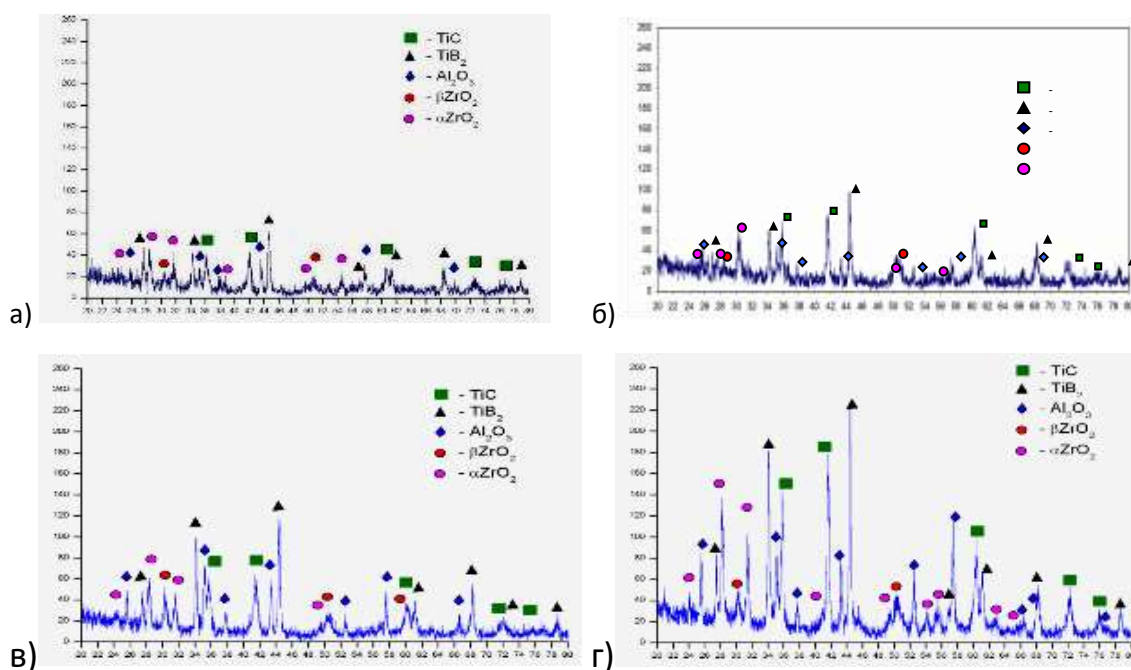


Рисунок 26 – РФА керамического композита, полученного различными методами:

- а) СВС без деформации, б) СВС-экструзия, в) свободное СВС-сжатие, г) СВС-прессование

Композитная керамика, полученная в результате горения в режиме СВС без деформации, достаточно хрупкая, ее пористость достигает 70 %. В материале обнаружены наноразмерные элементы структуры, рисунок 27. Всю поверхность частиц покрывает тонкая оксидная пленка, рисунок 28.

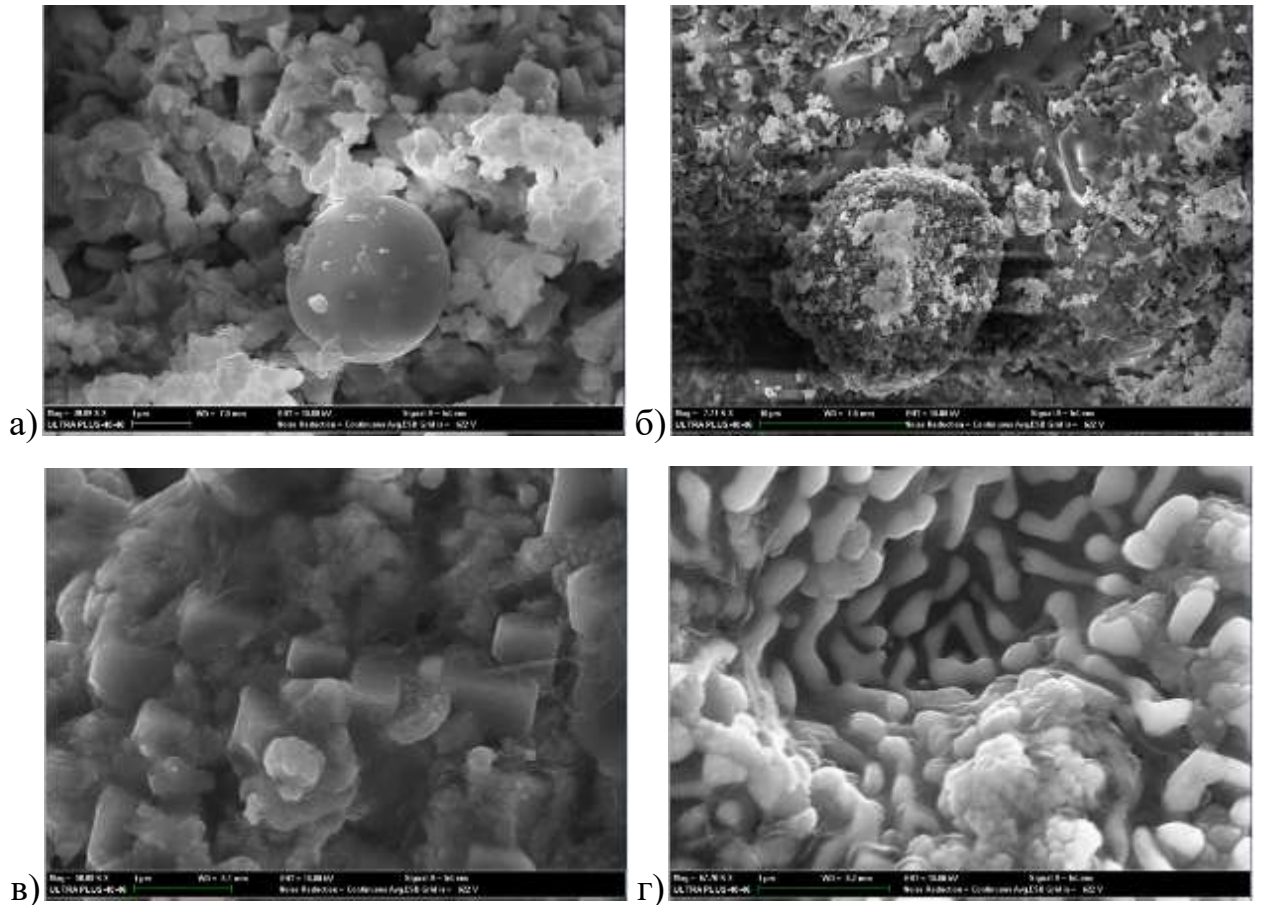


Рисунок 27 – Результаты СЭМ материала, полученного методом СВС без деформирования: а – 30,09 К \times , б – 30,09 К \times , в – 7,71 К \times , г – 67,7 К \times

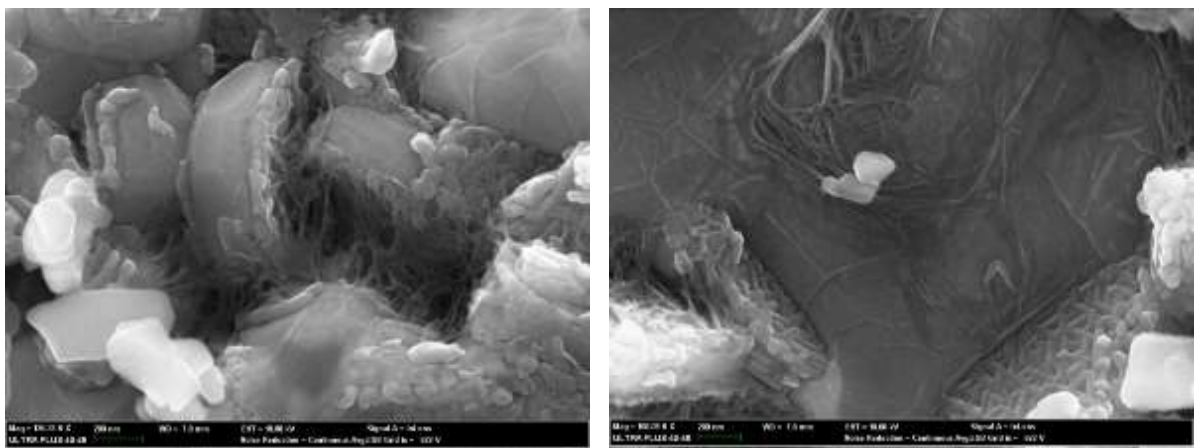


Рисунок 28 – СЭМ оксидной пленки

Структура материала состоит из эвтектики ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$), непрореагировавших частиц, расплавов оксида алюминия, пластов TiB_2 , образующих колонны, (толщиной ~ 250 нм, длиной 1,5 мкм), хлопьевидных частиц ZrO_2 . На микрофотографиях данного материала можно наблюдать шаровидные непрореагировавшие частицы Al (размером 3-8 мкм); некоторые скопления частиц еще сохранили шаровидную форму алюминия, но уже состоят из мелких (от 30 нм) частиц Al_2O_3 , а также есть сформированные частицы Al_2O_3 кубической формы ($\sim 0,5$ мкм). Это говорит о незавершенности реакций, что не наблюдается при остальных обработках, представленных в работе.

Структура в материале, полученном свободным СВС-сжатием при времени задержки 0 с, неоднородна по пористости: в местах соприкосновения с подложкой и плунжером пресса наблюдается пористая структура (пористость достигает 40 %), которая к центру уплотняется, количество дефектов уменьшается (до компактного состояния), рисунок 29. По сечению образца видны трещины. Это связано с отсутствием достаточного количества пластичных фаз, а также с большой скоростью охлаждения при соприкосновении с металлом достаточно отличающимся по температуре (температура горения 1400 °С, температура подложки 60 °С, температура плунжера пресса 20 °С). На границе покрытие-подложка не прошла диффузия, видно лишь «затекание» покрытия в трещины поверхности подложки.

Структура имеет характерный вид: оксидная эвтектика, окружена зернами TiC (светло-серая область) и пластинчатыми зернами TiB_2 (более серая область). Эвтектика состоит из пластинчатых зерен ZrO_2 , расположенных в матрице Al_2O_3 (толщина фаз 100 - 140 нм, длина ~ 2 мкм). По всему сечению образца, полученного в условиях свободного СВС-сжатия ($\tau_d = 0$ с) равномерно распределена фаза – ZrO_2 (более светлая фаза), ориентированная в направлении течения материала во время сдвигового деформирования. Оксидная пленка отсутствует.

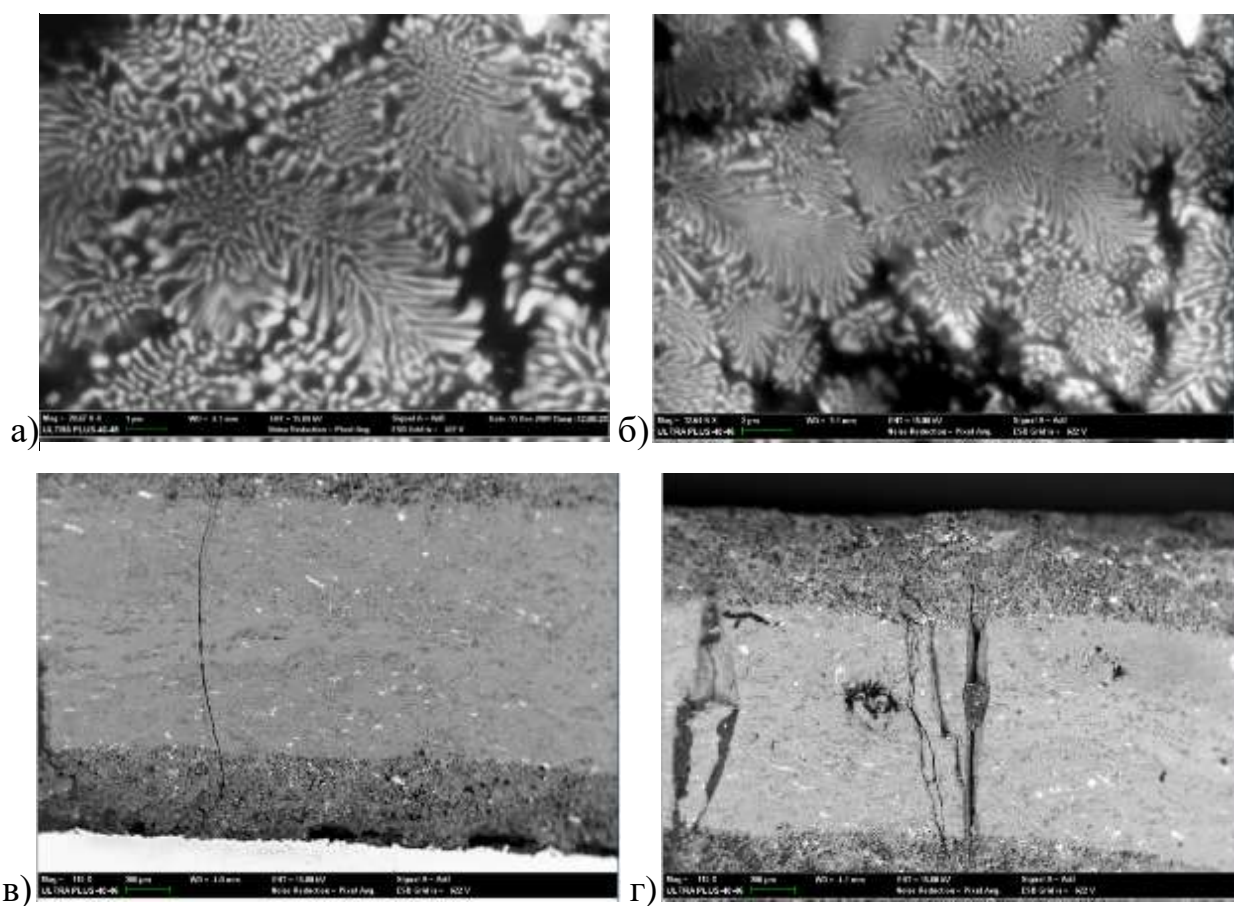


Рисунок 29 – Результаты СЭМ, время задержки 0 с: а – 100,37 К \times , б – 12,02 К \times , в – 115 К \times , г – 115 К \times

Для завершения реакций необходима выдержка после прохождения волны горения перед приложением давления. Экспериментальным путем было выбрано время задержки, соответствующее $\tau_d = 10$ с. Такой обработке, подвергались образцы, микроструктура которых представлена на рисунке 30. В данном случае поры более равномерно распределены по объему образца и составляют $\sim 15\%$ от всего объема. Структурные элементы имеют следующие размеры: пластинчатые зерна TiV_2 от 100 нм, толщина эвтектики ZrO_2 140 нм, длина ~ 2 мкм. Оксидная пленка также отсутствует. Хлопьевидные зерна ZrO_2 , имеющие белый окрас на микрофотографиях, равномерно распределены по сечению образца. В отличие от предыдущего состояния в материале нет трещин, что подтверждает необходимость времени задержки.

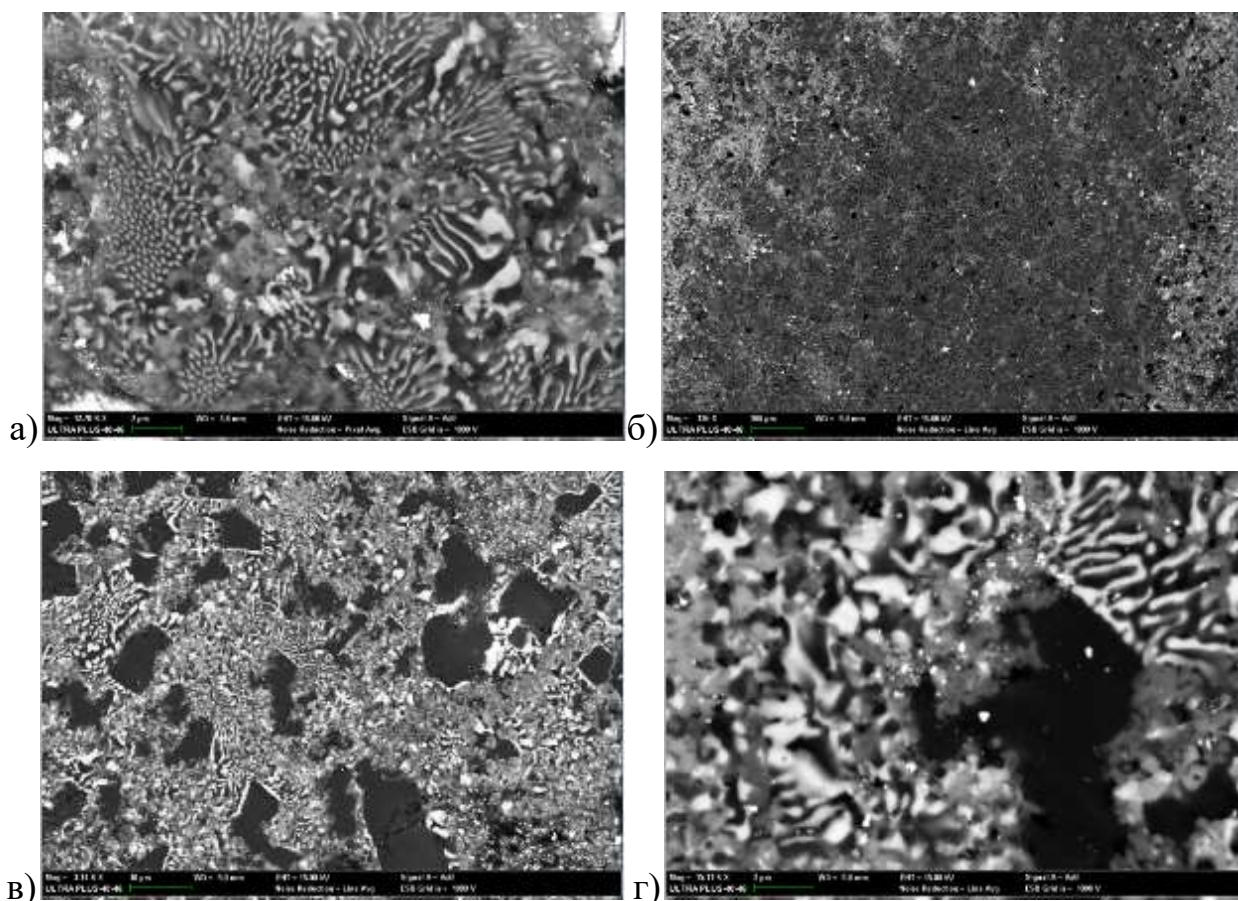


Рисунок 30 – Результаты СЭМ, время задержки 10 с: а – 12,7 К×, б – 136 К×, в – 3,14 К×, г – 15,11 К×

Влияние времени задержки материала после прохождения волны горения в режиме СВС подтверждает проведенный рентгенофазовый анализ материала, рисунок 31. Процесс фазообразования завершается к 10 с.

Структура конечного продукта не дает полной информации о механизме формирования материалов, так как процессы протекают не только во время химической реакции, но и во время и после остывания образцов. Для исследования эволюции микроструктуры после свободного СВС-сжатия была проведена закалка. В результате получен хрупкий материал. Микроструктура отличается от предыдущих состояний отсутствием эвтектики, рисунок 32. Но здесь наблюдаются расплавленные частицы Al_2O_3 и ZrO_2 , которые, возможно, находятся на начальном этапе формирования эвтектики. В небольшом количестве присутствует оксидная пленка.

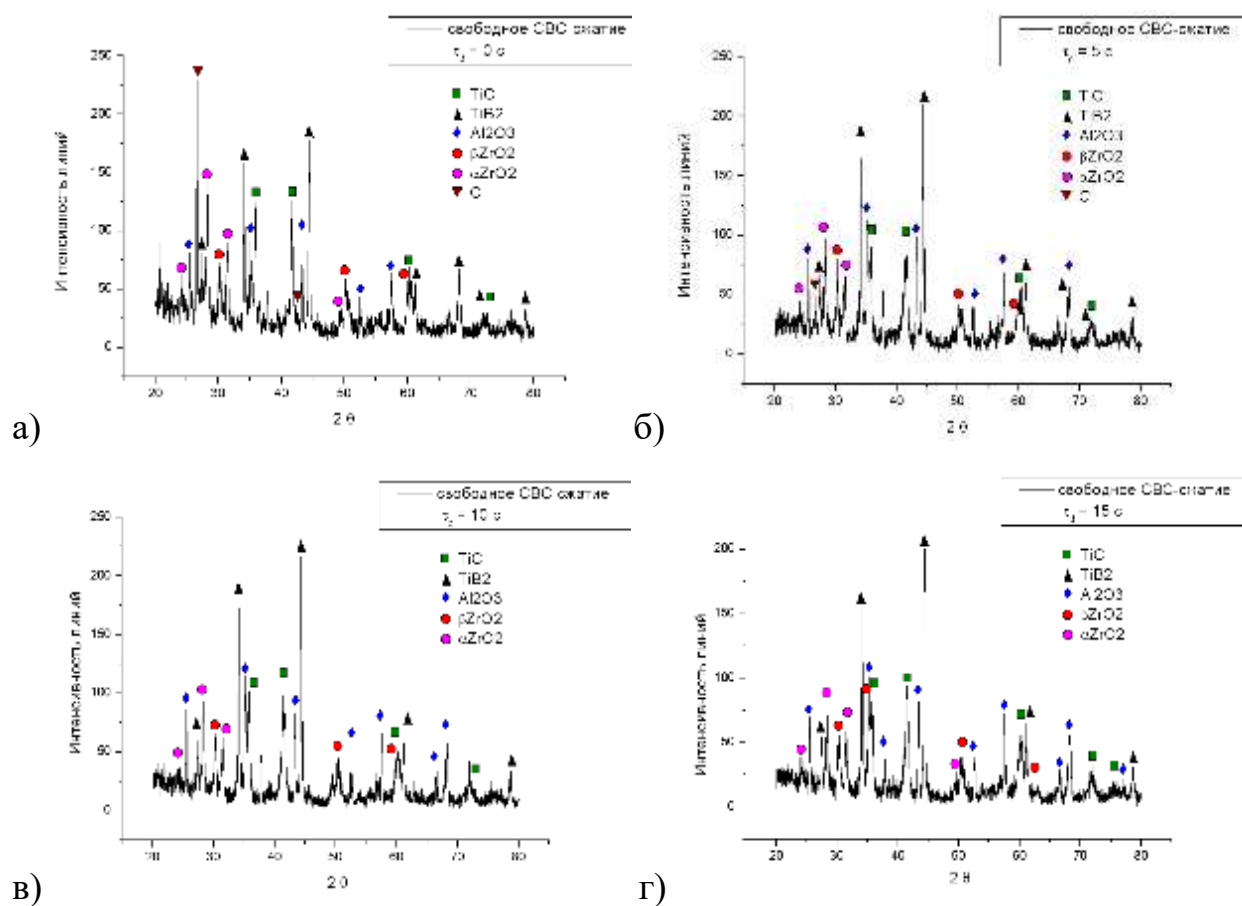


Рисунок 31 – Результаты РФА материала, полученного методом свободного СВС-сжатия, при времени задержки: а - $\tau_d = 0$ с, б - $\tau_d = 5$ с, в - $\tau_d = 10$ с, г - $\tau_d = 15$ с

Материал, полученный в результате СВС-прессования в закрытой пресс-форме достаточно хрупкий, но очень твердый. При разрезке образец рассыпался по макротрещинам. Материал имеет большой разброс по микротвердости от 600 НВ до 1200 НВ. Это связано с неоднородностью структуры материала. Пористость материала составляет от 5 до 10 %. В материале обнаружены те же фазы, что и в образцах, полученных свободным СВС-сжатием, но более крупного размера. Ширина пластинчатых эвтектики ($ZrO_2-Al_2O_3$), рисунок 33, составила $\sim 200 - 300$ нм, дендритные зерна TiB_2 размером от 150 нм, зерна TiC - 0,5 мкм.

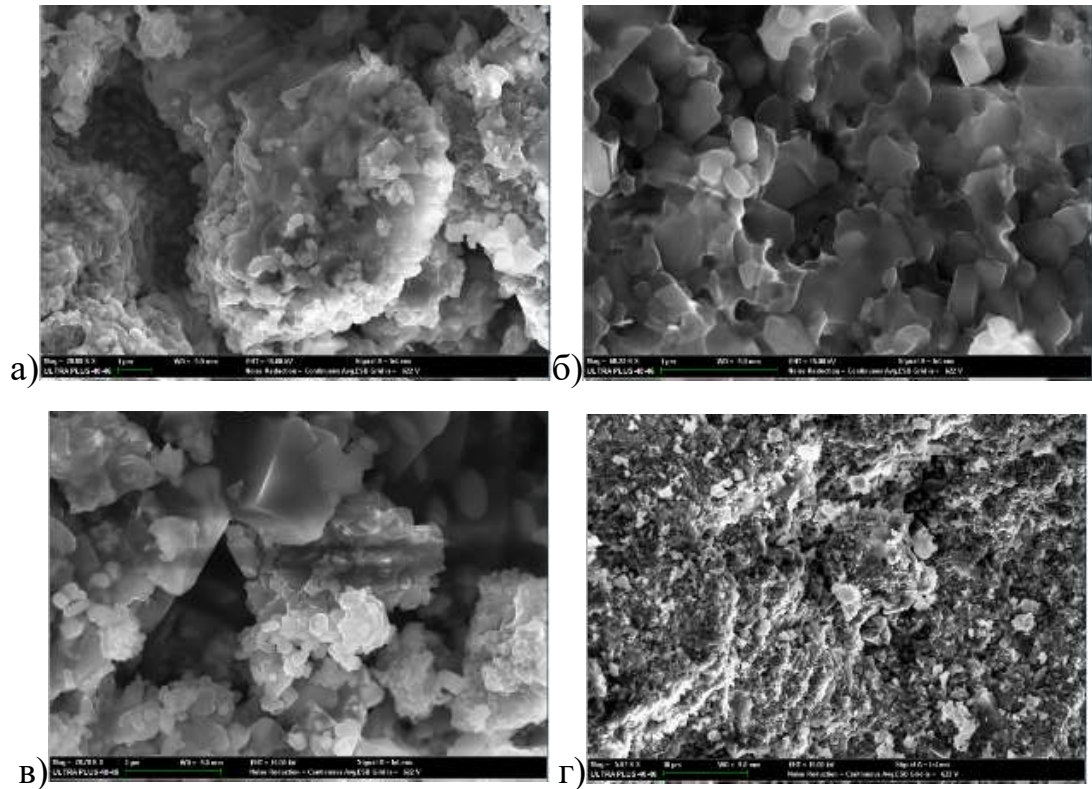


Рисунок 32 – Микроструктура материала, полученного методом свободного СВС-сжатия + закалка: а – 20 К \times , б – 68,22 К \times , в – 78,78 К \times , г – 5,07 К \times

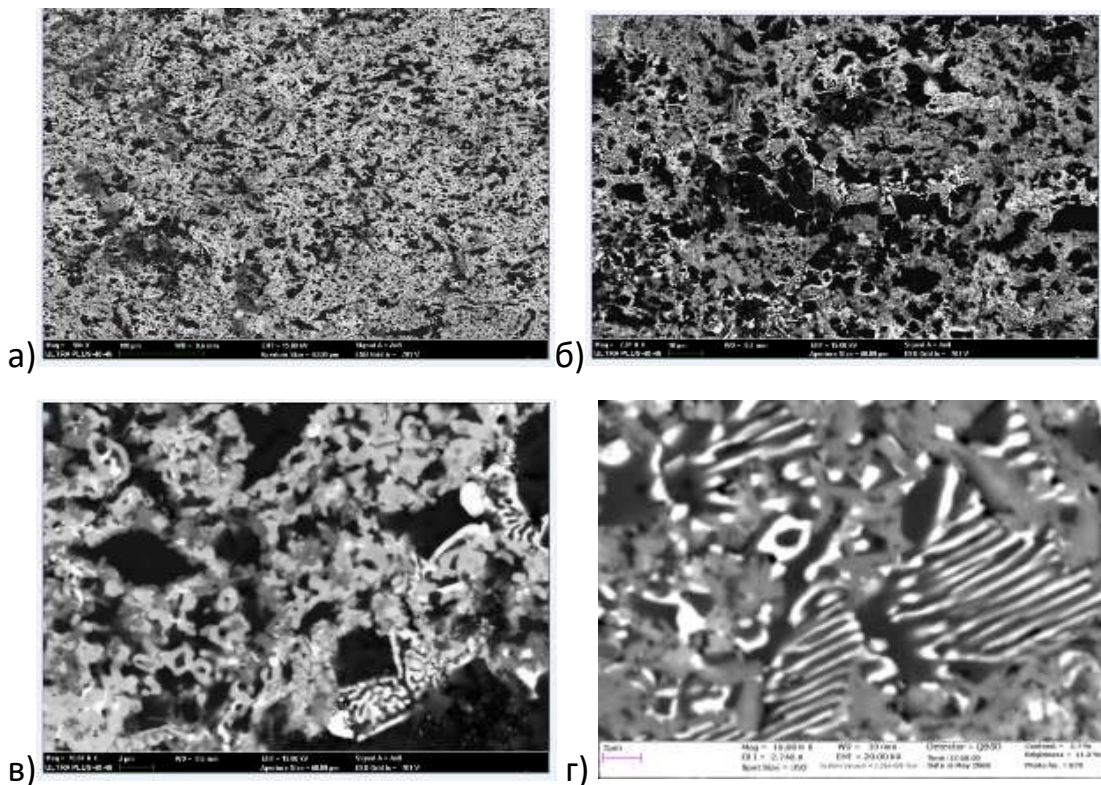


Рисунок 33 – Материал, полученный методом СВС-прессования: а – 500 \times , б – 2,01 К \times , в – 10,07 К \times , г – 10,07 К \times

Благодаря сдвиговой пластической деформации, структура после СВС экструзии, рисунок 34, более мелкодисперсная: ширина пластинчатых зерен эвтектики от 40-80 нм, длина 2,5 мкм. Еще одна отличительная черта СВС экструзии – наибольшая однородность структуры (среди выбранных методов получения материала). Это также связано с вкладом сдвиговой пластической деформации, которая не только измельчает зерно, но и способствует перемешиванию образованных фаз.

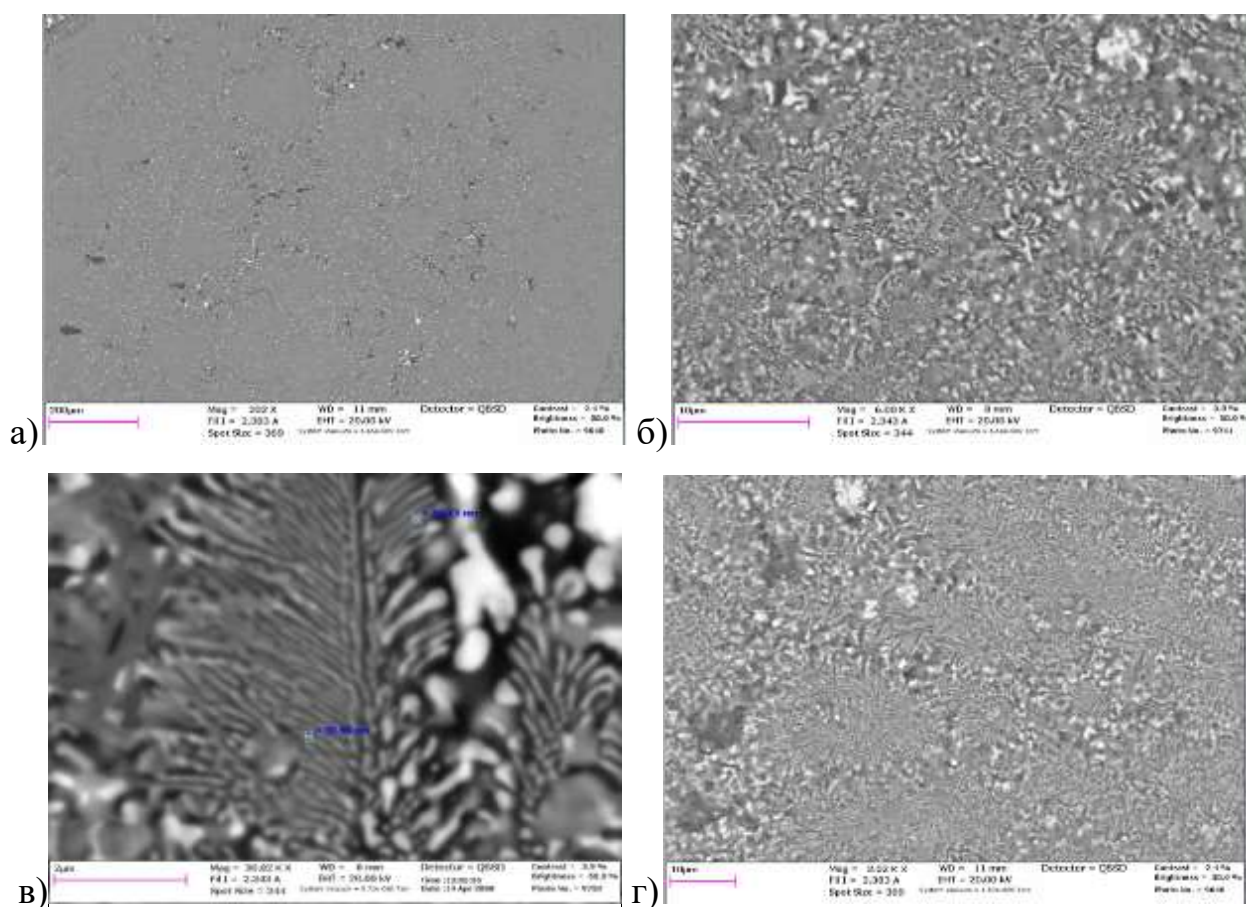


Рисунок 34 – Микроструктура материала, полученного методом СВС-экструзии: а – 202 ×, б – 6,00 К×, в – 20,05 К×, г – 3,02 К×

Для выявления влияния деформации на структуру синтезированного композитного материала проведен сравнительный анализ структуры синтезированной композитной керамики. Материал, полученный после СВС без деформации, достаточно хрупкий, с большой пористостью (58 %). На микрофотографиях данного материала можно наблюдать частицы исходных

компонентов, оксидную пленку по всему объему. Это говорит о незавершенности реакций, что не наблюдается при остальных обработках. При СВС-сжатии, СВС-прессовании и СВС-экструзии создаются условия, неблагоприятные для ее образования: пористость материала много меньше, а значит, меньше площадь поверхности частиц, контактирующих с воздухом. Следовательно, деформация играет большую роль для завершенности фазообразования и препятствует образованию оксидной пленки. Структура синтезированного материала, полученного в условиях СВС-сжатия неоднородна по поперечному сечению: в местах соприкосновения с подложкой и плунжером пресса имеем пористую структуру (пористость достигает 40 %), которая к центру уплотняется, количество дефектов уменьшается. В то время как после экструзии получен компактный материал, пористость составляет не более 2-3 %. Благодаря сдвиговой пластической деформации, структура после СВС-экструзии более мелкодисперсная: ширина пластинчатых зерен оксидной эвтектики от 80 нм, длина 2,5 мкм, когда при СВС без деформации эти размеры соответствуют 200×700 нм, при СВС-сжатии 140×2000 нм, при СВС-прессовании 200×5000 нм, рисунок 35. А также в результате СВС-экструзии полученные композитные материалы обладают равномерным распределением фаз по объему образца.

Из проведенного сопоставительного анализа структуры керамических композитов, полученного тремя видами компактирования: СВС-экструзия, СВС-прессование и свободное СВС-сжатие, можно сделать вывод о том, что материал, полученный методом СВС-экструзии имеет наиболее однородную и мелкодисперсную структуру. Проведенные исследования показали, что образование наноразмерных элементов структуры возможно регулировать процессом горения в сочетании с сдвиговым высокотемпературным деформированием и условиями охлаждения.

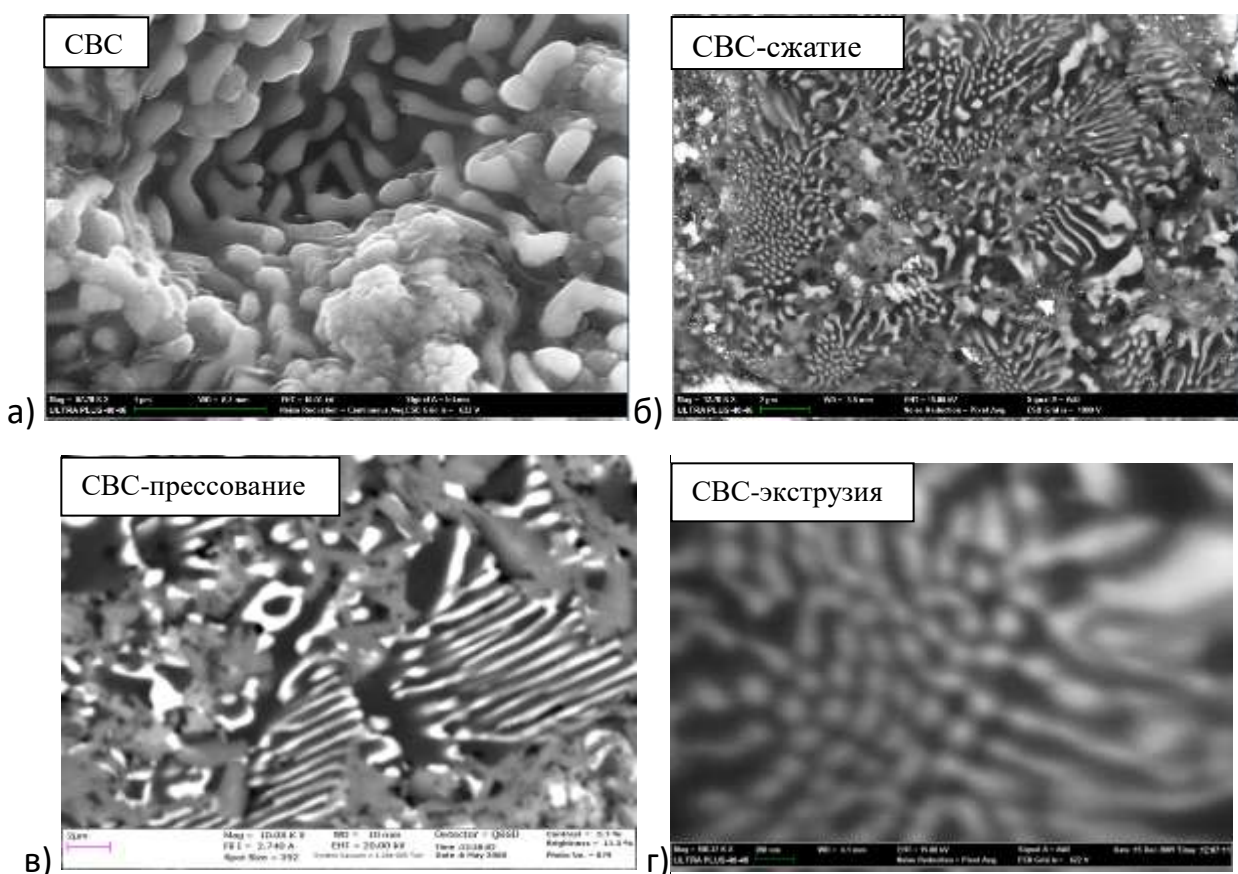


Рисунок 35 – Внешний вид эвтектических колонн $ZrO_2-Al_2O_3$ в синтезированном материале, полученном различными методами

Способ получения материалов также существенным образом влияет и на его фазовый состав [226, 238]. Для этих целей были получены материалы на основе МАХ-фазы состава $Ti - Al - C$ следующими методами: СВС без деформирования, СВС-экструзия, свободное СВС-сжатие, СВС-прессование. В качестве объекта исследования был выбран материал следующего состава, масс. %: 71,1(Ti) + 20(Al) + 8,9(C). Для этого были подготовлены образцы цилиндрической формы высотой 30 мм, диаметром 30 мм и относительной плотностью 60 % [238].

При получении материалов методами свободного СВС-сжатия и СВС без деформирования, происходит непосредственный контакт синтезированного материала с окружающей средой, что приводит к окислению поверхностях слоев. За счет непосредственного контакта деформированного материала с плунжером пресса на поверхности образцов, полученных методом СВС-сжатия наблюдается повышенная пористость. При получении материалов методами СВС-прессования

и СВС-экструзии контакт синтезированного материала с окружающей средой затруднен, что предотвращает его окисление. Также при данных методах снижается дефектность и пористость. При СВС без деформирования синтезируемый материал обладает наибольшей пористостью, которая составляет более 50%, таблица 9. За счет деформирования после процесса горения пористость значительно снижается, и с увеличением интенсивности деформирования достигает до 99 % при СВС-экструзии.

Таблица 9 - Относительная плотность образцов

	СВС без внешней нагрузки	СВС-сжатие	СВС- прессование	СВС-экструзия
ρ (%)	47±1	93±1	95±1	98±1

Как показали результаты РФА, рисунок 36, и количественный анализ, таблица 10, способ получения материала влияет на фазовый состав продуктов синтеза. Наименьшее суммарное содержание МАХ-фаз (Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC) наблюдается в образцах, полученных СВС-прессования. Для образцов, полученных методом СВС-экструзии, суммарное содержание МАХ-фаз достигает до 95 масс.%. Полученные результаты показывают, что при СВС-экструзии образуются наиболее благоприятные температурные и механические условия для образования МАХ-фаз. При этом большие степени деформации материала при СВС-экструзии способствуют более полному взаимодействию карбидных и интерметаллидных структурных составляющих за счет дополнительного механического перемешивания при сдвиговых нагрузках при экструзии, что приводит к более полному образованию МАХ-фазы.

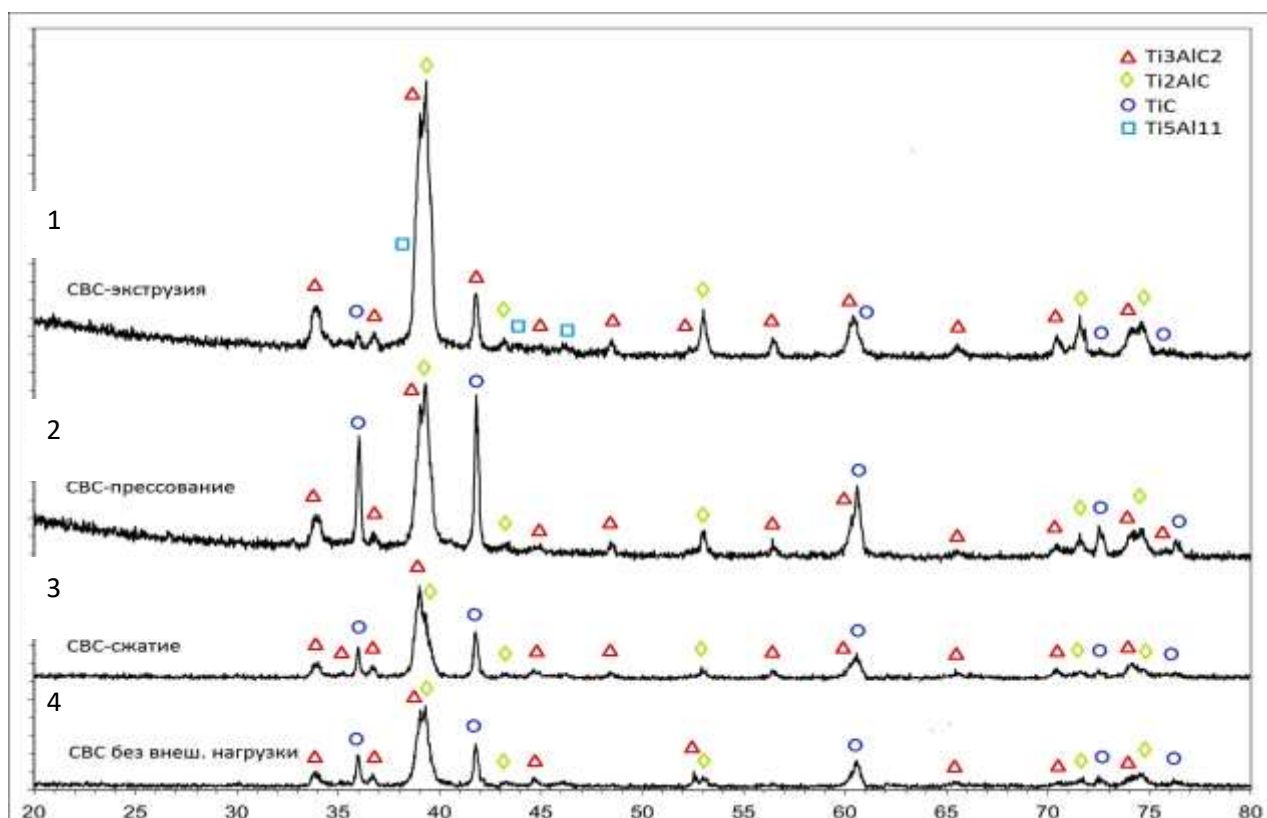


Рисунок 36 – Рентгенограммы материалов полученных различными методами: а – СВС-экструзия, б – СВС-прессование, в – свободное СВС-сжатие, г – СВС без деформирования

Таблица 10 - Содержание структурных составляющих в СВС-материалах, полученных различными методами, масс. %

Фаза	Метод получения			
	СВС без деформирования	Свободное СВС-сжатие	СВС-прессование	СВС-экструзия
МАХ-фаза (Ti ₃ AlC ₂ , Ti ₂ AlC)	76	85	69	95
TiC	24	15	31	2
Ti ₅ Al ₁₁	-	-	-	3

На основе полученных значений микротвердости образцов, установлено, что материалы, полученные методом СВС-экструзии обладают значениями $5,5 \pm 0,5$ НВ, которые находятся на уровне литературных данных для чистых МАХ-фаз

($HV_{Ti_3AlC_2} = 4,9$ ГПа, $HV_{Ti_2AlC} = 4,5$ ГПа). Это также подтверждает, что в материале находится минимальное содержание карбидной фазы. С ее увеличением микротвердость материала повышается до $8,3 \pm 0,2$ HV, таблица 11.

Таблица 11 - Микротвердость СВС-материалов, HV (МПа)

Метод получения			
СВС без деформирования	СВС-сжатие	СВС-прессование	СВС-экструзия
$8,3 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,3$	$9,8 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,5$

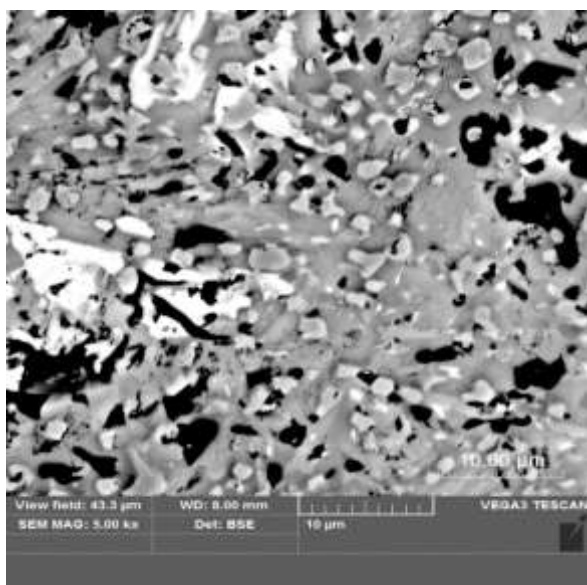
На основе проведенного масс-спектрального анализа было установлена характерная микроструктура полученных материалов [238]: пластинчатые зерна представляют собой МАХ-фазы двух стехиометрических соотношений Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , а светлые глобулярные включения являются карбидом титана, темные области – поры, рисунок 37 а – 37 в, а темно-серая фаза - алюминид титана, рисунок 37 г.

Приложение внешнего давления на синтезированный материал сразу после синтеза позволяет снизить пористость, при этом чем больше степень деформации, тем меньше остаточная пористость [239]. Минимальная пористость соответствует материалам, полученным методом СВС-экструзии и достигает до 1-2 %, таблица 12.

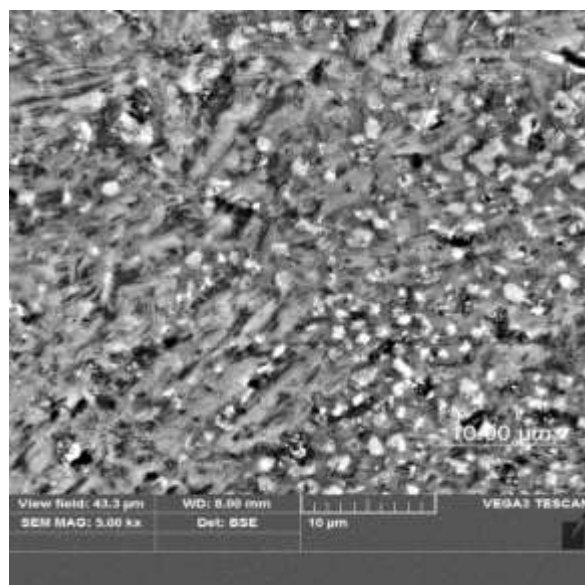
Таблица 12 - Относительная плотность образцов, полученных методами СВС

Относительная плотность	Методы получения СВС			
	без деформирования	сжатие	прессование	экструзия
%	47 ± 1	93 ± 2	95 ± 1	98 ± 1

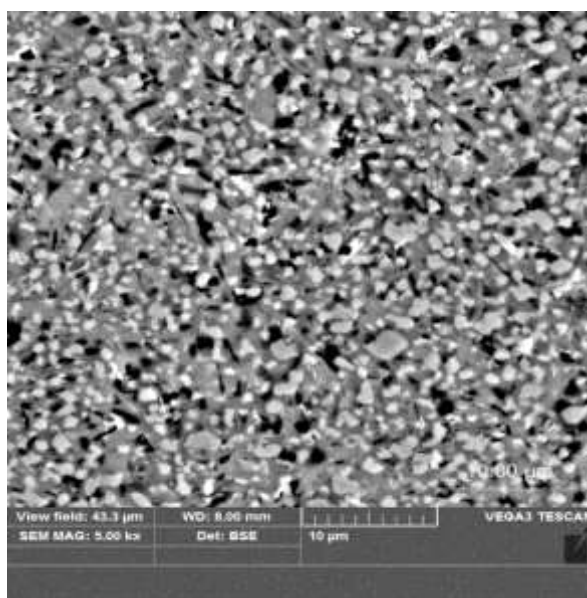
На основе полученных данных, установлено, что за счет сдвигового высокотемпературного деформирования и высоких степеней деформаций, характерных для СВС-экструзии, получены материалы на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, содержащие до 95 % МАХ-фазы, с однородным распределением структуры по объему и низкой пористостью 1-2 % [240].



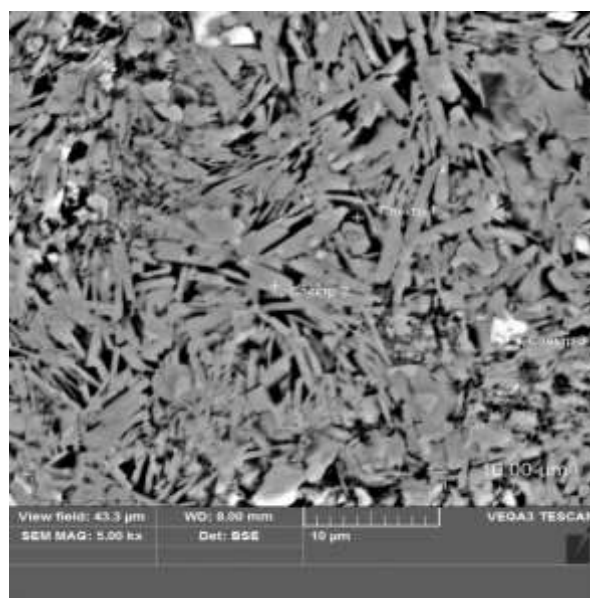
а)



б)



в)



г)

Рисунок 37 – Результаты СЭМ полученных образцов методами СВС: а) без деформаций, б) сжатие, в) прессование, г) экструзия

Для сравнения механических и электрических характеристик полученных образцов методами СВС-экструзии и свободным СВС-сжатием был выбран следующий состав материала на основе МАХ-фазы, масс. %: 69,1(Ti)+19,4(Al)+11,5(C) [241], рисунок 38.

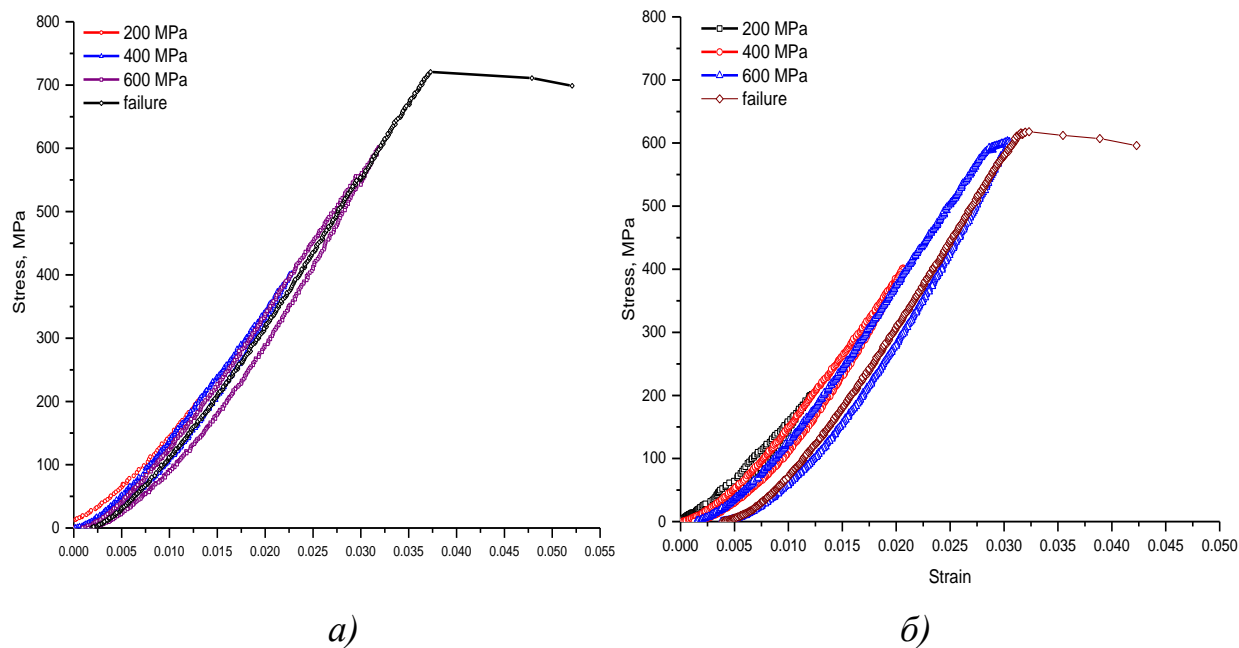


Рисунок 38 - Зависимость деформации от напряжения для образцов, полученных методом: а – СВС-экструзия, б – СВС-сжатие

За счет меньшей пористости и меньших размеров структурных составляющих образцы, полученные в условиях высокотемпературного деформирования при СВС-экструзии обладают повышенными механическими свойствами, таблица 13, а также повышенными значениями теплоемкости, рисунок 39.

Таблица 13 – Характеристики образцов, в зависимости от способа получения

Метод	Модуль Юнга, ГПа	Микротвердость, ГПа	Предел прочности на сжатие, МПа	Электрическое сопротивление, $\mu\Omega\text{m}$	Пористость, %
СВС-экструзия	220	6500	720	0,331	2
СВС-сжатие	198	6200	640	0,344	7

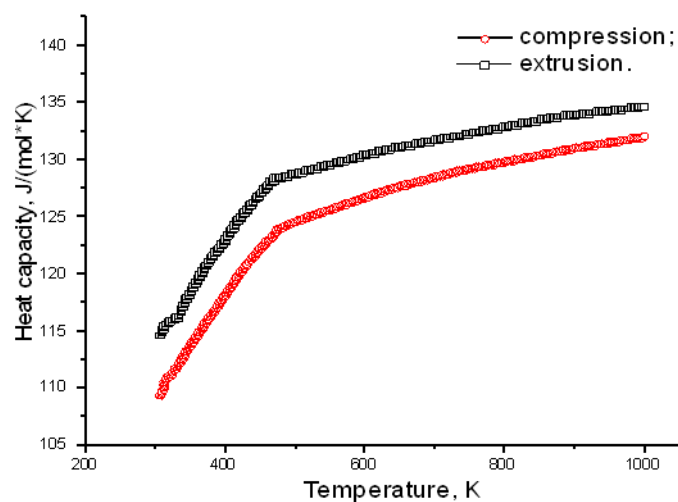


Рисунок 39 - Зависимость теплоемкости от температуры нагрева

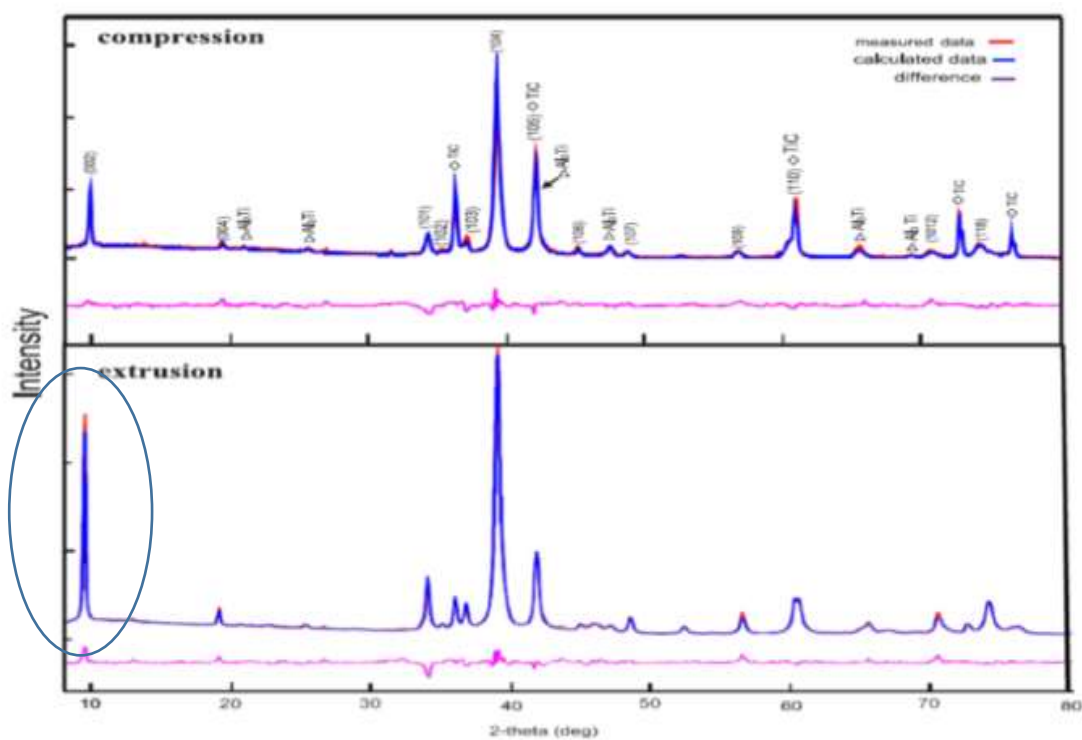


Рисунок 40 – РФА материалов, полученных методом: а – СВС-сжатие, б – СВС-экструзия

В работе [241] была установлена текстурированность в материале, полученном методом СВС-экструзии. Установлено, что за счет внешнего трения о стенки пресс-формы и закристаллизовавшихся частиц друг относительно друга при экструзии происходит их ориентация вдоль направления приложения нагрузки.

Это подтверждают результаты РФА, рисунок 40, где на малых углах интенсивность пика выше в области 9-10 ° для материала, полученного методом СВС-экструзии.

Выводы по главе:

1. Рассмотрены основные современные направления получения компактных композиционных и керамических материалов, которые используют процессы деформирования. Выявлены основные преимущества, недостатки и области применения каждого способа. Установлено, что для порошковых материалов тугоплавких соединений закономерности структуро-, фазообразование и формование компактных изделий в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования изучены в малой степени.

2. Показано, что практическое использование процессов СВС можно подразделить на два направления. Первое направлено на получение порошковых материалов и их соединений, второе направлено на получение готовых изделий в одну технологическую стадию. Прямое получение изделий в одну технологическую стадию за десятки секунд является перспективным направлением исследований при развитии СВС процессов и технологий на их основе.

3. Впервые разработан реологический подход для изучения особенностей деформирования при одноосном холодном прессовании порошков, изучены реологические характеристики порошковых материалов в зависимости от скорости деформирования, дисперсности и исходного состава для следующих составов: Ti+C+Ni, Ti+B, Ti+2B, TiO₂+C+B+Al+Zr, Mo+MoO₃+Si+Al, Mo+MoO₃+Si+Al+Ti. Экспериментально определены реологические характеристики исследуемых порошковых материалов, установлены рациональные интервалы давлений, обеспечивающие заданные значения плотности шихтовых заготовок.

4. На основе математических моделей проведено численное исследование процессов сдвигового высокотемпературного деформирования в условиях СВС-экструзии металлокерамических материалов. Установлено, влияние технологических параметров процесса СВС-экструзии (время задержки, скорость плунжера прессы, давление прессования) на длину экструдированных стержней,

выявлено конкурентное влияние механического воздействия на синтезированный материал и его уплотнение. Показана хорошая согласованность полученных теоретических и экспериментальных результатов, отклонение в среднем составило 5-10 %.

5. Проведенные исследования показали, что за счет регулирования процессами горения исходных компонентов в сочетании со сдвиговым высокотемпературным деформированием в условиях СВС-экструзии, а также выбором исходных компонентов и условиями охлаждения синтезируемого материала возможно получение материала с наноразмерной структурой. Полученные композитные материалы обладают равномерным распределением фаз по объему образца, низкой пористостью (не более 5%) и высокой микротвердостью (до 2100 кг/мм²). Выявлены характерные особенности при СВС-прессовании и сдвиговым высокотемпературным деформированием при СВС-экструзии и свободном СВС-сжатии на структуру и свойства полученного материала. Установлено, что образцы, полученные в условиях СВС-экструзии, имеют наиболее равномерно распределенную по объему образца и мелкодисперсную структуру, а ее особенности приводят к образованию наноразмерных элементов в структуре керамического композита.

6. Установлено, что при СВС-экструзии образуются наиболее благоприятные температурные и механические условия для образования МАХ-фаз. При этом сдвиговое высокотемпературное деформирование материала при СВС-экструзии способствует более полному взаимодействию карбидных и интерметаллидных структурных составляющих за счет дополнительного механического перемешивания в процессе экструзии синтезированного материала через формирующую матрицу с более полным образованием МАХ-фазы.

7. Теоретически и экспериментально установлено, что в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования при СВС-экструзии, реализуется эффект измельчения зерна до 2,5 раз, обусловленный действием растягивающих напряжений и сдвиговых деформаций. Сдвиговые нагрузки также приводят к перемешиванию деформируемого материала, за счет чего

обеспечивается более высокая степень однородности процесса структуро- и фазообразования, а также большая равномерность растекания жидкой связки вокруг частиц твердой фазы.

ГЛАВА 2. СОВРЕМЕННЫЕ ЗАДАЧИ РАЗВИТИЯ СВС-ЭКСТРУЗИИ

После длительного вынужденного перерыва, вызванного падением интереса к наукоемким технологическим процессам в 90-е годы, возникла необходимость реанимировать метод, модифицировать оборудование, изготовить пресс-оснастку под новую установку для СВС-экструзии. Потребовалось внести ряд новых методических и аппаратурных предложений не только для реализации самого процесса СВС-экструзии, но также и для вспомогательных технологических операций предварительного прессования шихтовых заготовок. Отметим, что в ряде случаев экспериментальные результаты количественно, а в некоторых случаях и качественно, отличались от ранее полученных экспериментальных результатов, хотя объекты исследований были одинаковы. Требовалось решить много вопросов, связанных с особенностями и режимами получения как уже известных СВС-материалов на основе группы СТИМ, так и новых на основе МАХ-фазы, интерметаллидов, керамических материалов и др., которые ранее не были получены методом СВС-экструзии.

2.1 Модернизация оборудования и пресс-оснастки. Новые экспериментальные схемы СВС-экструзии

Многочисленные исследования выполнены в направлении оптимизации режимов СВС-экструзии и схем проведения экспериментов, а также в усовершенствовании технологического оборудования и оснастки, с целью повышения воспроизводимости процесса, его производительности, повышение качества полученных изделий [172, 210, 232].

Ранее для СВС-экструзии использовалась установка для изготовления электродов для электроискрового легирования методом сочетания СВС и экструзии, содержащая пресс с системой управления и пресс-форму, включающую секционный контейнер, пресс-шайбу, матрицу и пуансон с устройством инициирования, выполненными в виде вольфрамовой спирали. Установка позволяла получать твердосплавные электроды для электроискрового легирования

из тугоплавких неорганических материалов. К недостаткам такой установки следует отнести низкую производительность и неудовлетворительное качество изделий, выраженное в неоднородности свойств по объему (длине) изделий. Неоднородность свойств, таких как пористость, твердость, прочность, вызвана неравномерностью остывания таблетки, установленной в контакте со стенками контейнера. Кроме того, размещение инициирующего устройства в пуансоне приводит к большой длительности времени синтеза материала, за это время происходит падение температуры в областях прилегания таблетки к пуансону и контейнеру. В результате, к моменту выдавливания в материале таблетки образуются «холодные» и «горячие» зоны. При выдавливании зоны с различной температурой деформируются по-разному, что вызывает неравномерность стойкости по объему (длине) изделия. Низкая производительность установки, один рабочий цикл, который составляет 8-10 минут, вызвана тем, что большая часть этого времени уходит на разборку контейнера и чистку газоотводящих каналов, которые забиваются частицами шихты и асбестовой ткани, при горении таблетки и выделения примесных газов, и частицами полученного материала, при экструдировании. Кроме того, вольфрамовая спираль устройства инициирования, установленная в пуансоне, под действием усилия прессования внедряется в таблетку и разрушается, что требует установки спирали для каждого нового изделия, а это увеличивает время рабочего цикла, ведет к перерасходу дефицитной вольфрамовой проволоки, ухудшает качество полученных изделий по химической чистоте материала.

С целью повышения производительности установки и улучшения качества изделий, т.е. снижения разброса механических свойств по объему электродов была спроектирована новая схема установки [73]. На рисунке 41 показана общая схема установки, на рисунке 42 показана конструкция пресс-формы, на рисунке 43 показано устройство захвата с таблеткой и пресс-формой. Установка включает в себя пресс 1 с системой управления 2, бункер 3 и пресс-форму 4, установленную на столе пресса 5, с пуансоном 6, закрепленным на плунжере 7. Пресс-форма 4 состоит из камеры горения 8, с устройствами инициирования 9 и механизмами их

перемещения 10, а также камеры прессования 11, матрицы 12, свинцовой заглушки 13 и калибра 14. На пуансоне 6 установлено устройство захвата 15 таблетки 16 и графитовой пресс-шайбы 17, осуществляющее захват их, например, при помощи вакуума, для чего в нем выполнены каналы 18, и он подсоединен к системе вакуумирования. В камере горения 8 установлено устройство фиксации 19 таблетки 16, выполненное, например, в виде стержней 20 из термостойкого материала, установленных радиально и имеющих возможность выдвигаться из внутренней полости камеры синтеза 8 при помощи электромагнитного привода 21. Из камеры горения 8 производится отсос газов, для чего она подсоединена к системе отсоса газов. Устройства инициирования 9, механизмы их перемещения 10 и электромагнитный привод 21 стержней 20 связаны с системой управления 9.

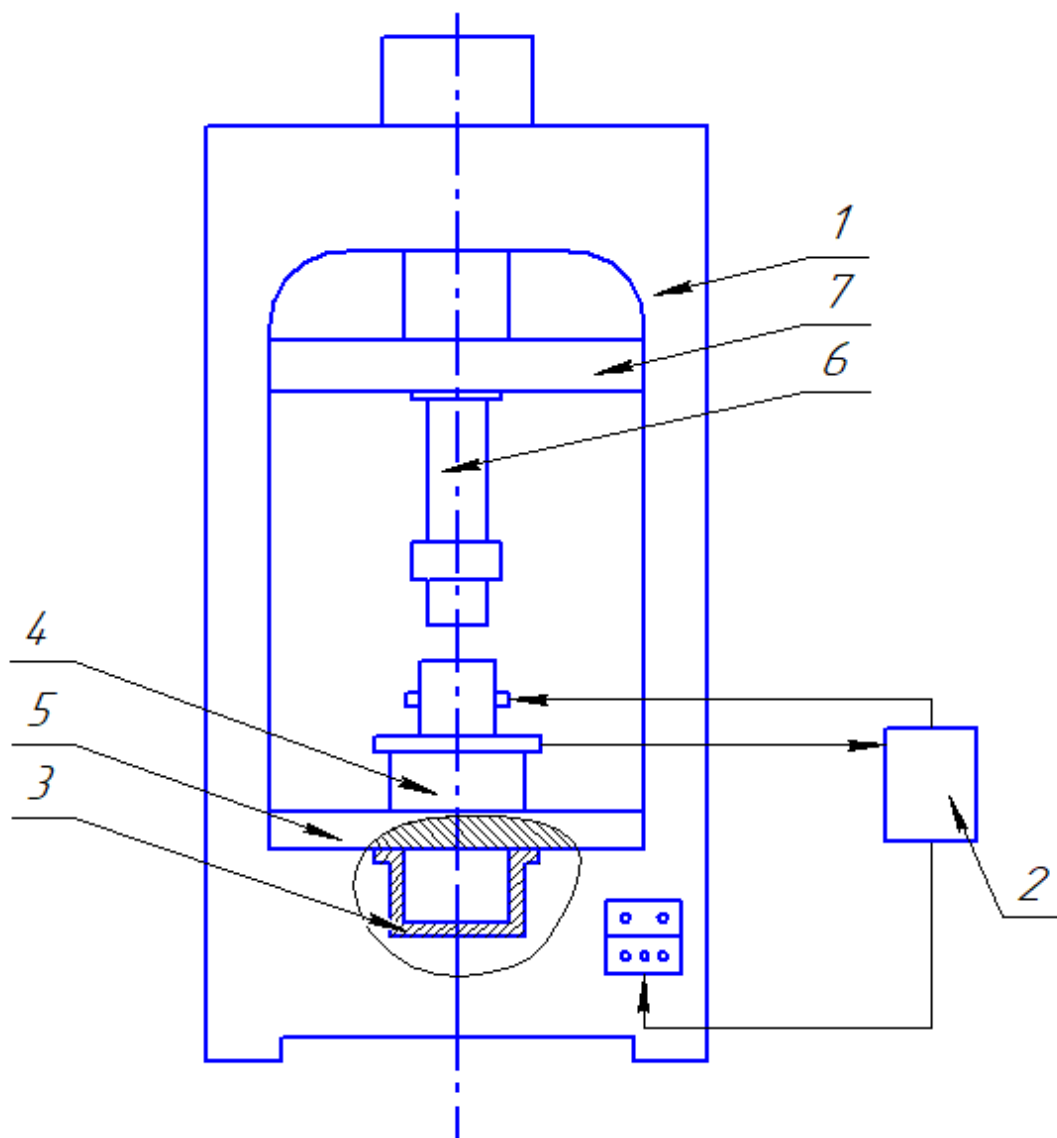


Рисунок 41 – Схема установки для СВС-экструзии

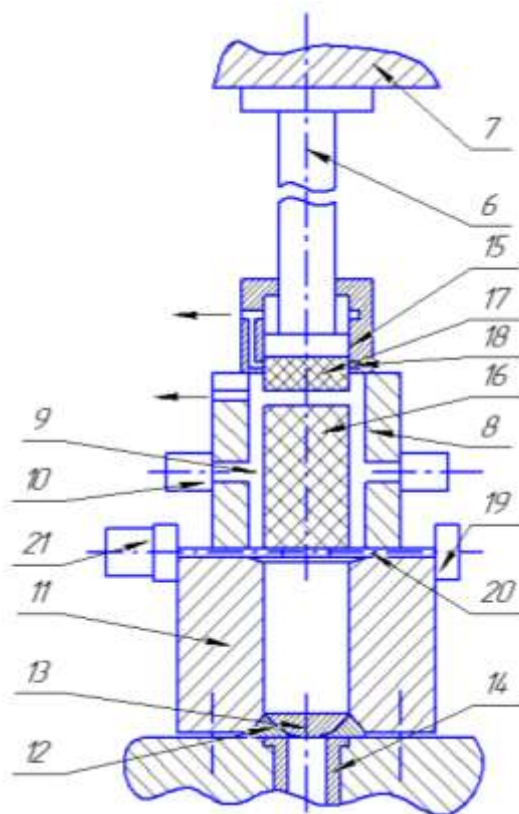


Рисунок 42 – Конструкция пресс-формы

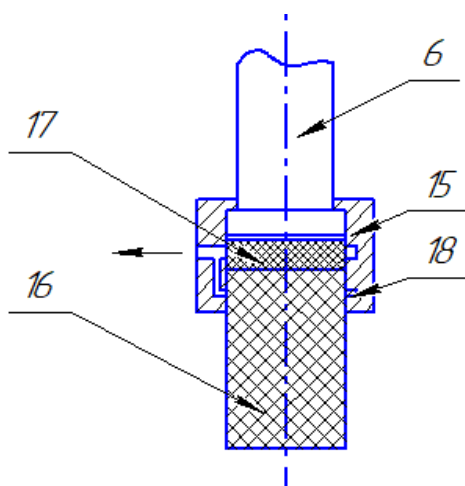


Рисунок 43 - Устройство захвата с таблеткой и пресс-формой

В установке, включающей пресс с системой управления и пресс-форму, содержащую секционный контейнер, устройство инициирования реакции горения в исходной таблетке, пресс-шайбу, матрицу и пуансон, пресс-форма снабжена устройством захвата таблетки и пресс-шайбы, и отдачи таблетки, механизмом

перемещения устройства инициирования и устройством фиксации таблетки. Секционный контейнер выполнен в виде камер горения и прессования, расположенных соосно, причем камера горения имеет внутренний диаметр, равный 1,02-1,2 диаметра пуансона, устройство фиксации установлено между камерами горения и прессования. Устройство инициирования с механизмом его перемещения расположено в камере горения на уровне 0,4-0,6 высоты таблетки, а устройство захвата таблетки и пресс-шайбы и отдачи таблетки установлено на пуансоне. При этом камера горения снабжена не менее чем тремя устройствами инициирования с механизмами их перемещения, расположенными равномерно по окружности.

Предложенное выполнение секционного контейнера в виде камер горения и прессования, расположенных соосно, и размещения устройства инициирования с механизмом перемещения в камере горения позволяет получать изделия высокого качества за счет того, что исходная таблетка сгорает в камере горения, где таблетка фиксируется с зазором по отношению к стенкам камеры, при помощи устройства фиксации таблетки, зазор определяется из того, что внутренний диаметр камеры горения составляет 1,02-1,2 диаметра пуансона (таблетки) и является достаточным для свободного удаления газов и исключает конвективный теплообмен. Это позволяет обеспечить отвод выделяющихся при горении газов со всей поверхности таблетки, так же исключает необходимость заключить исходную таблетку в асбестовую ткань, не допускает контакт сгоревшей таблетки с холодными стенками камеры сгорания, и позволяет применять камеру прессования без газоотводящих каналов.

Предложенное выполнение также повышает производительность установки, за счет ускорения газоудаления, при горении таблетки, и исключает операции разборки пресс-формы и чистки газоотводящих каналов, т.к. горение происходит в камере горения и газы удаляются через зазоры между таблеткой и стенками камеры, а камера давления не имеет газоотводящих каналов.

Как показали экспериментальные исследования, длина формирующего пояска формирующей матрицы L , рисунок 44, оказывает существенное влияние на механическую устойчивость течения синтезированного материала при

экструдировании и формообразовании изделия. При относительно малых длинах $L \sim 0 - 7$ мм течение материала через отверстие формующей матрицы неустойчиво, при этом материал не способен к формованию и консолидации, что приводит к выдавливанию синтезированного материала или отдельных скомпактированных стержней малой длины 20 - 50 мм. Воспроизводимость процесса СВС-экструзии низкая. Увеличение длины формующего пояска для заявляемой полезной модели приводит к стабильности режима выдавливания, улучшаются качество поверхности и прямолинейность электродов, повышается воспроизводимость процесса СВС-экструзии.

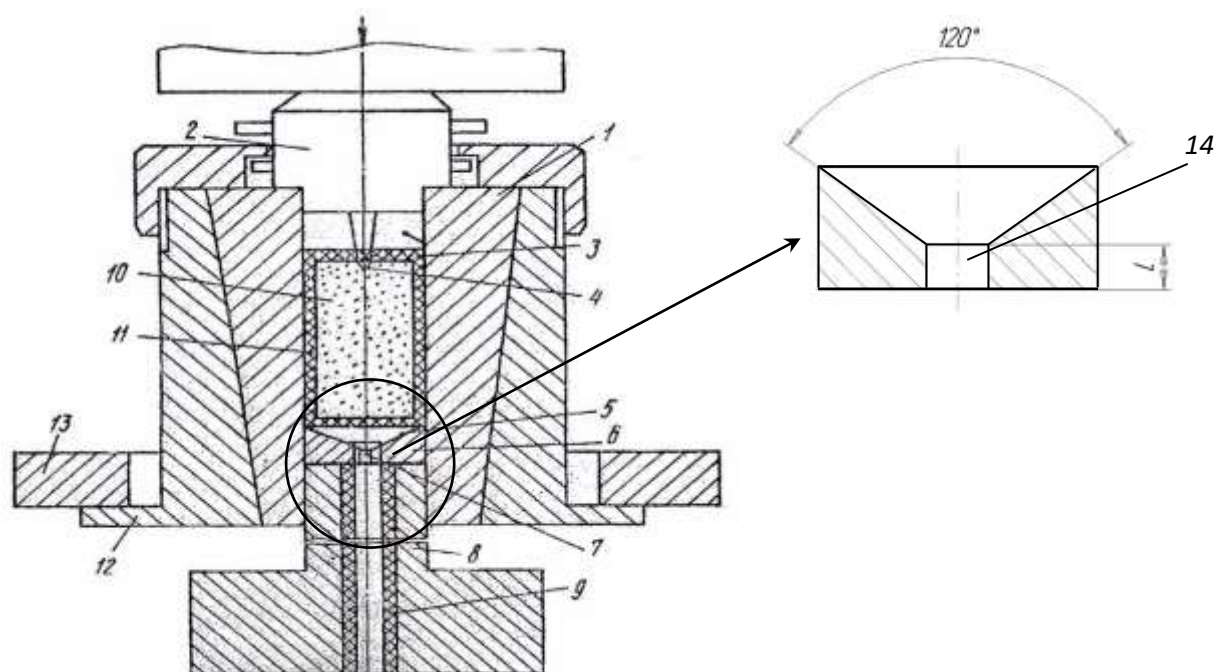


Рисунок 44 – Схема экструзионной пресс-формы

Существует рациональный интервал значений длины формующего пояска равный $L = 10 - 20$ мм, при увеличении которого происходят большие теплотери и материал теряет свои пластичные свойства быстрее. Стандартная длина электродов для ЭИЛ составляет 40-50 мм, поэтому выход годных электродов за один рабочий цикл СВС-экструзии для заявленной полезной модели в 5 раз выше, чем для прототипа. За счет использования матрицы из низколегированной стали (сталь 45X) снижается себестоимость изготовления электродов. Была разработана

новая установка, предназначенная для изготовления длинномерных цилиндрических образцов и изделий, в том числе твердосплавных электродов, применяемых для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования [72]. Конкретный вариант установки выполнен на базе гидравлического пресса П6324Д с максимальным усилием 20 Т. Внутренний диаметр пресс-формы 35 мм. Контейнер изготовлен из стали 45, пуансон - из стали ХВГ, матрица - из стали 45Х, заглушка - из стали 3, направляющий калибр - из стали 12Х18Н9Т и теплоизолирован кварцевым стеклом.

Иницирующие устройства, которое использовалось ранее, было не технологично. Из-за высоких температур процесса СВС и больших давлений прессования происходило сплавление иницирующего устройства с синтезированным материалом, засорение и выход из строя контактов подвода электричества, поломки изоляционных вставок. Иницирующие устройства выходили из строя практически после каждого эксперимента, что влияло, в конечном счете, на производительность и экономические затраты процесса. Эта проблема решилась с помощью предложенной схемы устройства [210], приведенной на рисунке 45.

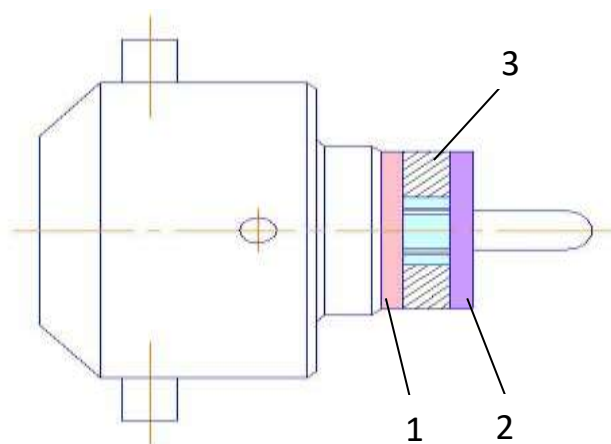


Рисунок 55 - Иницирующее устройство

Для изоляции иницирующего устройства от синтезированного материала были применены прокладки из асбестовой бумаги 1 и асбестовой ткани 2. При другой последовательности расположения изоляционного материала достигается гораздо худший эффект, т.к. асбестовая бумага выдерживает меньшие

температуры. Между ними помещалась металлическая пластина 3 с запрессованной в нее изоляционной вставкой. В процессе инициирования и протекания реакции СВС основной тепловой удар и контакт с горячими продуктами берет в первую очередь асбестовая ткань, далее тепло распространяется по металлической пластине и асбестовой бумаге, которая после эксперимента остается не сгоревшей. После прохождения волны реакции происходит прикладывание нагрузки на синтезированный материал посредством металлической пластины (пластины хватает на 3-4 эксперимента). Таким образом, в процессе проведения экспериментов выходят из строя только недорогие металлические пластинки вместо всего иницирующего устройства [210].

Изготовлен нагреватель для пресс-формы, который позволяет осуществлять предварительный нагрев исходной шихтовой заготовки до 500°C, рисунок 46. Это особенно актуально для материалов, обладающих низкой экзотермичностью при синтезе.



Рисунок 46 - Пресс-форма с нагревателем

На основе проведенных теоретических и экспериментальных результатов была разработана технологическая схема СВС-экструзии, приведенная на рисунке 47.



Рисунок 47 - Схема технологического процесса СВС-экструзии

Основными стадиями процесса СВС-экструзии [242], рисунок 48, являются:

1) Зажигание и горение шихтовой заготовки. На данной стадии происходит горение исходных компонентов и первичные процессы фазо- и структурообразования.

2) Дегазация и остывание синтезированного материала. на данной стадии происходит отвод примесных газов, проходят процессы дореагирования и формирования структуры в материале.

3) Уплотнение синтезированного материала. Под действием плунжера пресса происходит деформирование продукта, его уплотнение, продолжают процессы структурообразования, связанные с изменением размеров зерен твердой фазы.

4) Экструдирование синтезированного материала через формирующую матрицу. На данной стадии материал доуплотняется в конусной части матрицы с последующим экструдированием.

5) Остывание экструдированного образца. Экструзия заканчивается, когда материал теряет свои пластичные свойства.

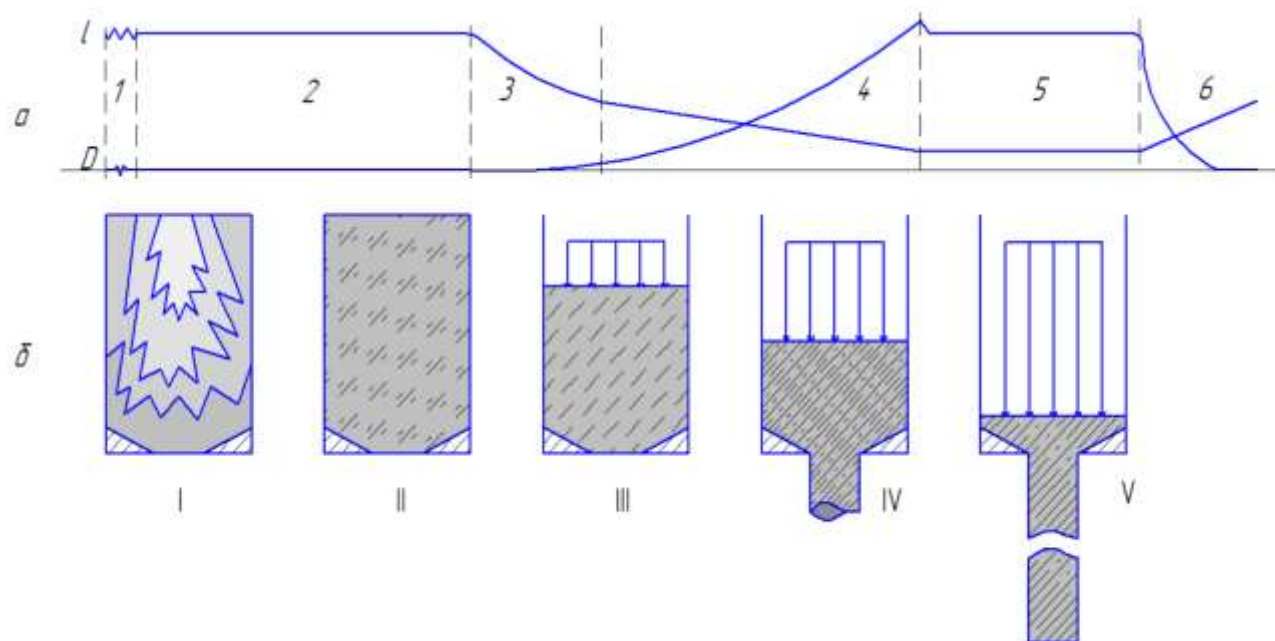


Рисунок 48 – Основные стадии СВС-экструзии

К преимуществам СВС-экструзии перед другими технологиями относятся:

- получение изделий нужного профиля из порошков тугоплавких соединений за десятки секунд;
- одна технологическая стадия для синтеза и формование готового изделия заданного размера, структуры и физико-механических свойств;
- отпадает необходимость в проведении большого количества (доходит до 50) технологических операций, присущих традиционным способам порошковой металлургии: горячее прессование, горячее изостатическое прессование, отжиг пластификатора и др. Эти операции технологически и конструктивно сложны, проходят длительное время (до десятков часов). При этом стоит отметить, что при использовании пластифицирующих добавок, их необходимо удалять. Однако их

полностью удалить из материала невозможно и трудоемко, что влечет на снижение эксплуатационных свойств готовых изделий;

- значительное снижение энергозатрат из-за использования химической энергии СВС-процесса вместо электрической;
- простота оборудования благодаря отсутствию внешних источников тепла.

Новые схемы СВС-экструзии с многоступенчатым обжатием синтезированного материала

Известна установка для изготовления электродов для электроискрового легирования методом сочетания СВС и экструзии, содержащая пресс с системой управления и пресс-форму, включающую секционный контейнер, пресс-шайбу, матрицу и пуансон с устройством инициирования, выполненными в виде вольфрамовой спирали [17]. Установка позволяет получать твердосплавные электроды для электроискрового легирования из тугоплавких неорганических материалов. Известно устройство для изготовления длинномерных изделий из порошковых материалов, которое включает пресс, блок автоматического управления, пресс-форму, контейнер, имеющий полость для смеси, крышку и наружный кольцевой упор, матрицу с формующим пояском, систему инициирования, пуансон, теплоизолированный калибр [17]. Недостатками является неудовлетворительное качество получаемых изделий, выраженное в неоднородности структуры по объему и длине изделия. Техническим результатом предлагаемой полезной модели является увеличение степени деформации материала, повышение качества изделий за счет повышения однородности структуры, уменьшение размеров зерен, увеличение времени нахождения материала в зоне деформации.

Предложена новая схема СВС-экструзии с многоступенчатым обжатием синтезированного материала при экструзии. Отличительной особенностью является использование специальной конструкции формующей матрицы, которая дополнительно содержит промежуточные камеры, в которых уплотняют синтезированный материал перед экструзией от двух до пяти раз.

К примеру, при двухступенчатом обжати используют конструкцию формирующей матрицы с одной дополнительной промежуточной камерой, рисунок 49. При этом уплотняют синтезированный материал двухстадийно. После синтеза исходной заготовки (1) и заданного времени задержки синтезируемый материал уплотняют (2), затем уплотняют со степенью деформации равной ψ_1 в промежуточной камере (3). Затем материал выдавливают через формирующее отверстие матрицы со степенью деформации ψ_2 и получают длинномерный стержень (4). Таким образом, синтезированный материал уплотняют двухстадийно. Учитывая, что скорость перемещения плунжера прессы постоянна, то по сравнению с одноступенчатым обжатием по прототипу, для двухступенчатого уплотнения увеличивается время нахождения синтезированного материала в зоне деформирования при СВС-экструзии. Учитывая, что синтезированный материал уплотняют последовательно, при этом материал накапливает стадийно деформацию, и общую степень деформации при экструзии рассчитывают по формуле:

$$\psi'' = \psi_1 + \psi_2 = \frac{S_0 - S_1}{S_0} + \frac{S_1 - S_k}{S_1} = 2 - \frac{R_1^2}{R_0^2} - \frac{R_k^2}{R_1^2},$$

где S_0 – площадь сечения исходной заготовки, S_k – площадь сечения экструдированного образца, S_1 – площадь сечения промежуточной камеры, R_0, R_1, R_k – радиусы исходной заготовки, промежуточной камеры и экструдированного стержня соответственно.

Суммарную степень деформации для N стадийного уплотнения рассчитывают по формуле:

$$\psi^N = N - \left(\sum_{i=1}^N \frac{R_i^2}{R_{i-1}^2} \right), \text{ где } N=2-5.$$

Для используемой геометрии матриц в работе, степень деформации материала при одноступенчатом обжати составила 0,99. При двухступенчатом обжати степень деформации материала увеличивается при уменьшении радиуса промежуточной камеры, рисунок 50. Таким образом степень деформации

материала увеличивается до 1,8 раз с уменьшением радиуса промежуточной камеры с 13,5 мм до 4,5 мм и далее снижается.

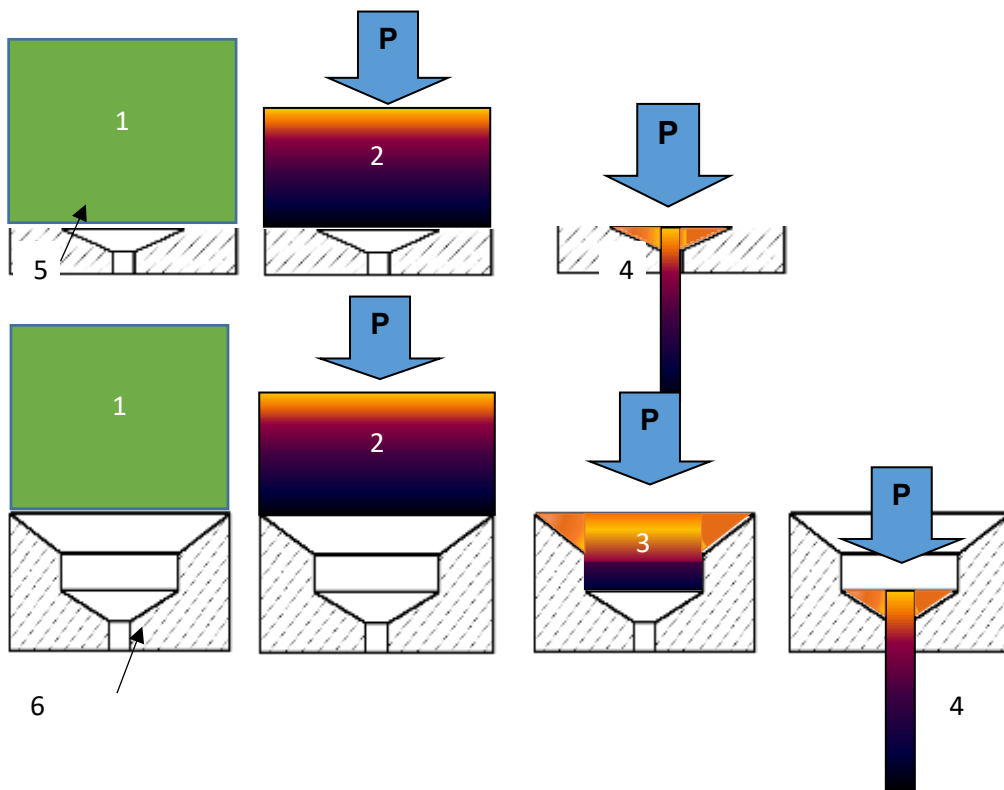


Рисунок 49 – Схема экструзии с двухступенчатым обжатием синтезированного материала

Если радиус промежуточной камеры взять равным радиусу выходного отверстия ($R_1=R_k$), то процесс экструзии станет одностадийным и степень деформации будет равна $\psi^I=\psi^{II}=0,99$. При использовании 3-х ступенчатого обжатия, т.е. формующая матрица будет состоять из двух промежуточных камер, то степень деформации увеличивается и возрастает в 2,7 раза по сравнению с традиционной экструзией, и в 1,5 раза по сравнению с 2-х ступенчатым обжатием. Таким образом за счет использования специальной конструкции формующих матриц, обеспечивающих многоступенчатое обжатие, возможно увеличить степень деформации.

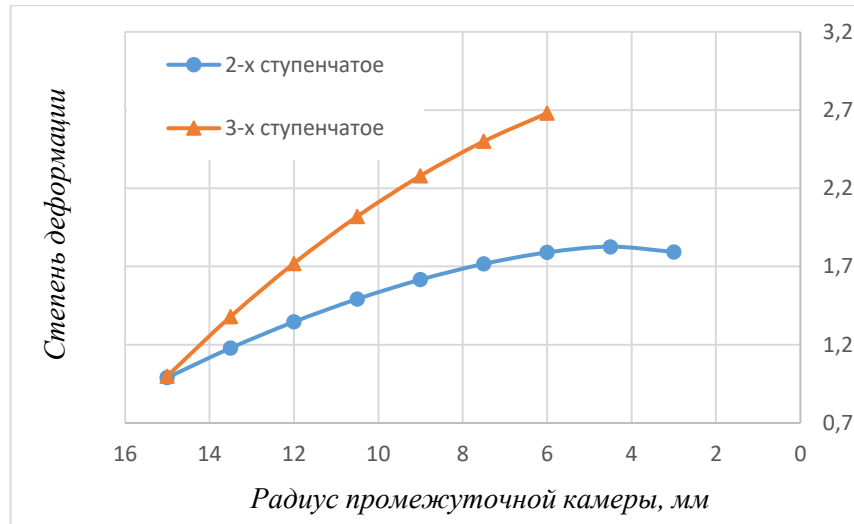


Рисунок 50 - Экспериментальная зависимость степени деформации от радиуса промежуточной камеры

Установлено, что при многоступенчатом обжатии за счет увеличения степени деформирования синтезированного материала наблюдается заметно меньшая агломерация и агрегация структурных составляющих. К примеру, из исходного состава масс. %: Ti – 56; C – 14; Co – 30 были экструдированы стержни. Из полученной шихты формуют цилиндрические заготовки радиусом $R_0 = 15$ мм и массой 30 г и помещают в пресс-форму, диаметр выходного отверстия матрицы составляет $R_1 = 3$ мм. Выдавливание проводят через формующую матрицу, конструкция которой обеспечивает двухступенчатое уплотнение синтезированного материала ($N=2$) перед экструзией:

$$\psi^2 = 2 - \left(\sum_{i=1}^2 \frac{R_i^2}{R_{i-1}^2} \right) = 1,8.$$

В структуре материала не наблюдаются агломерированные частицы карбида титана, размер которых составил 2-8 мкм, средний размер зерна при этом составил 3,6 мкм, рисунок 51 б, микротвердость 1190 кг/мм².

При экструдировании синтезированного материала через формующую матрицу, конструкция которой обеспечивает пятиступенчатое уплотнение синтезированного материала ($N=5$), при этом радиус промежуточных камер составил: $R_1=10$ мм, $R_2=7$ мм, $R_3=5$ мм, $R_4=3$ мм, $R_k=10$ мм.

$$\psi^5 = 5 - \left(\sum_{i=1}^5 \frac{R_i^2}{R_{i-1}^2} \right) = 2,71.$$

В структуре материала не наблюдаются агломерированные частицы карбида титана, размер которых составил 1-6 мкм, средний размер зерна при этом составил 3,3 мкм, рисунок 51 в, микротвердость 1288 кГ/мм².

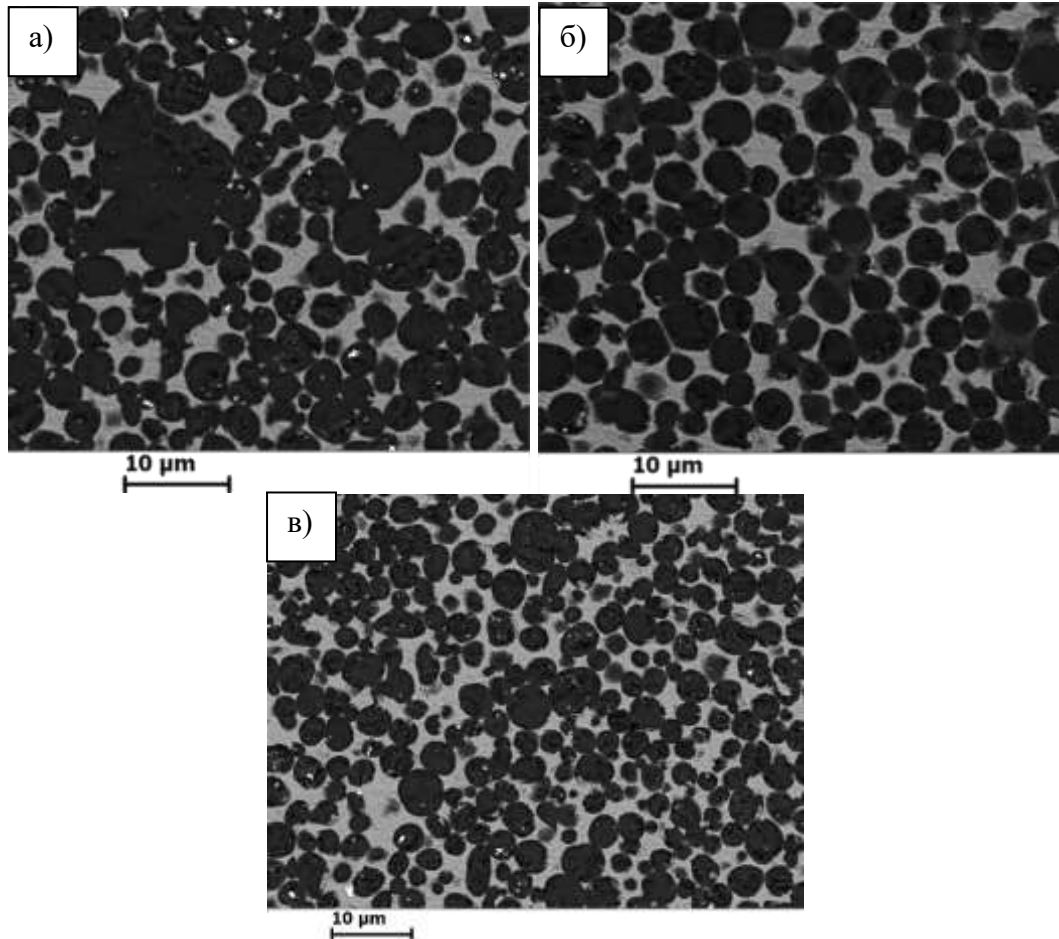


Рисунок 51 - Микроструктура СВС-материалов, полученных: а- традиционным способом, б – при двухступенчатом, в – пятиступенчатом обжати

Были проведены измерения микротвердости полученных материалов двумя способами, которые показали ее увеличение до 30% для образцов, подвергшихся двухступенчатому обжатию. Таким образом за счет увеличения степени деформации синтезированного материала, происходит измельчение карбидных зерен, увеличение однородности в материале, в результате чего материал упрочняется. Отметим, что в отличие от традиционных методов ИПД, процесс деформации синтезированного материала происходит за один проход, и самое

главное предложенным способом возможно деформирование тугоплавких неорганических материалов не затрачивая энергию и время на исходный нагрев, для придания пластичных свойств.

2.2 Особенности процесса СВС-экструзии при получении новых материалов и изделий

Одним из основных вопросов при разработке СВС-экструзии являлся выбор объектов исследований. На основе проведенных работ был сформулирован критерий для возможности экструдировать СВС-материалы, который заключается в наличии в синтезированном материале достаточного количества пластичной фазы. На сегодняшний день методом СВС-экструзии получено более 50 различных составов электродных материалов и различного функционального назначения. Защитные покрытия, полученные из этих электродов, являются многофункциональными: повышают износостойкость, коррозионную стойкость, жаростойкость и жаропрочность обрабатываемых деталей. В таблице 14 приведена обобщающая информация о полученных на сегодняшний день методом СВС-экструзии материалах и длинномерных изделиях, а также их основные характеристики и области применения.

Таблица 14 - Материалы и изделия, полученные методом СВС-экструзии и их области применения

Химический состав, масс. %	Описание
TiC-TB ₂ -(Al ₂ O ₃ -ZrO ₂) TiC-TB ₂ -Al ₂ O ₃ TiC-TB ₂ -ZrO ₂	Керамический композит с наноразмерной структурой. Микротвердость 2000-2300 кг/мм ² . Покрытия из данного материала, полученные методом электроискрового легирования, обладают пониженным коэффициентом трения (до 25%) и повышенной износостойкостью (до 10 раз).

$Ti_3AlC_2-Ti_xAl_y$ $Ti_2AlC-Ti_xAl_y$ $Ti_3AlC_2-Ti_xAl_y-TiC$ $Ti_2AlC-Ti_xAl_y-TiC$ Ti_3AlC_2-TiC $Ti_2AlC-TiC$	<p>Материалы на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C имеют высокую тепловую и электрическую проводимость, а также являются достаточно стойкими к тепловым ударам, обладают низким удельным весом, высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и жаростойкостью.</p>
$NiAl$ $NiAl_3$ $NiAl$ $TiC-NiAl$ $TiC-NiAl_3$ $TiC-TiNi$	<p>Интерметаллидные соединения обладают высокой твёрдостью (микротвёрдость составляет 6000 ± 500 МПа) и высокой химической стойкостью, предназначены для работы при повышенных температурах и агрессивных средах. Данные интерметаллиды обладают неплохими показателями по износостойкости, твердости, термическому расширению, а так же обладают небольшим удельным весом и низким коэффициентом трения.</p>
$TiC-20-50 Ni$ (Co, Fe, Ti, Сталь, нихром)	<p>Синтетический твердый инструментальный материал обладает высокой твердостью (до 20 ГПа), высоким пределом прочности (до 200 кг/мм²), высокой износостойкостью (до 10 раз), химически стоек в окислительной атмосфере.</p>
$TiC-Cr_3C_2-10-20 Ni$ (Co, Fe, Ti, Сталь, нихром)	
$TiC-TaC-10-20 Ni$ (Co, Fe, Ti, Сталь, нихром)	
$60-90 TiB_2+10-40 Ti$ $60-90 TiB+10-40 Ti$	<p>Материал предназначен для изделий, работающих в циклических высокотемпературных условиях. Термостойкость материала при цикле: нагрев - $1000^\circ C$, охлаждение при $20^\circ C$ составила 100 циклов. КТР = $9,5-9,95 \cdot 10^{-6}$ 1/град.</p>
$MoSi_2-Al_2O_3$ $MoSi_2-Al_2O_3-Ti$	<p>Тугоплавкий материал обладает высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, способен длительное время работать при температуре выше $1500^\circ C$, стоек к циклическим термическим нагрузкам. Максимальная рабочая температура $1900^\circ C$.</p>

На основе проведенного математического моделирования процесса СВС-экструзии [173-184], было установлено, что конструктивные особенности формующей матрицы влияют на процессы тепло- и массообмена при экструзии. Из параметров, определяющих конфигурацию матрицы, наиболее существенным образом на характер экструзии влияют: угол конусной части φ и длина формующего пояска L .

Главным технологическим параметром СВС-экструзии является время задержки, которое принимается между иницированием и последующим приложением давления плунжером пресса. С физической точки зрения, время задержки определяет время, при котором реологические характеристики синтезированного материала выходят на рациональный уровень при сдвиговом деформировании.

Важной характеристикой для полученных СВС-электродов является дефектность поверхности. Критерием состояния дефектного слоя выбирается величина дефектного слоя δ , равная двойной глубине трещин. Критерий дефектности поверхности определяется:

$$K_{\delta} = \frac{(d - \delta)^2}{d^2},$$

где d – диаметр полученного изделия. K_{δ} – выражает соотношение между дефектной и бездефектной частями поперечного сечения образца [170].

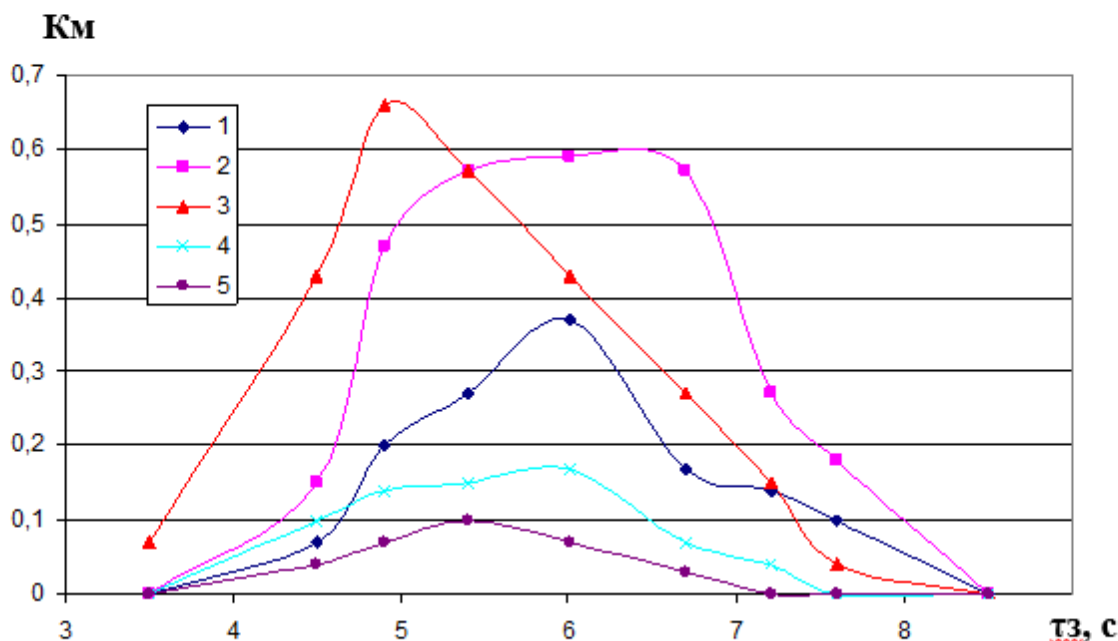
На рис. 19 представлены зависимости полноты выдавливания экструдированного материала (на примере модельного состава СТИМ-2/30Н) от времени задержки для матриц с углом конической части φ , начальная масса порошковой заготовки составляла 30 г. Для объяснения полученных результатов введем в рассмотрение следующие характерные времена: реагирования τ_r , формирования структуры материала τ_{ϕ} и потери материалом пластических свойств — время живучести $\tau_{ж}$. Времена τ_r и τ_{ϕ} являются, по существу, эффективными параметрами процессов химического реагирования (образование конечного продукта) и структурообразования (формирование компактного материала), а параметр $\tau_{ж}$ отражает действие реологических факторов. В зависимости от

соотношения времени задержки τ_3 и характерных времен τ_p , τ_ϕ , $\tau_{ж}$ реализуются различные предельные случаи для получения образцов электродов методом СВС-экструзии [210]. Таким образом, конкурентное взаимодействие различных процессов обуславливает немонотонный вид этих зависимостей. Качественно аналогичный вид зависимостей был получен и в работе [170]. Левая ветвь соответствует малым временам задержки, в данном случае реакция образования конечного продукта во всем объеме не завершена и материал выдавливается в виде порошка. С увеличением данного технологического параметра постепенно уменьшается полнота выдавливания (правая ветвь), поскольку остывание сформированного материала приводит к расширению потерявших способность к деформированию объемных зон образца. При $\tau_3 > \tau_{ж}$, вследствие потери живучести приматричных областей, полностью закупоривается выходное сечение матрицы и прекращается выдавливание.

Исходя из условия наибольшей полноты выдавливания, можно определить оптимальный интервал времен задержки. Заметим, что если этот интервал мал, то попадание времени задержки, найденного эмпирически, будет затруднен. Для наработки опытных партий изделий методом СВС-экструзии необходимо этот интервал расширять.

Как видно из рисунка 52, угол конусной части матрицы, не влияя на качественный вид кривых, обуславливает их взаимное расположение. Немонотонный характер зависимости $K_m(\phi)$, объясняется тем, что влияние угла конусной части матрицы носит двоякий характер. С одной стороны, угол ϕ определяет характер течения материала и с этой точки зрения выгоднее меньший угол, как обеспечивающий более плавное изменение профиля скоростей и меньшее сопротивление выдавливанию. С другой стороны, конусная часть матрицы представляет собой поверхность интенсивного теплообмена, на которой, особенно при острых углах, происходит быстрое остывание материала, приводящее к закупорке матрицы и прекращению выдавливания. Такое конкурирующее взаимодействие гидродинамического и теплового факторов и обуславливает наличие экстремума на кривой $K_m(\phi)$ и, следовательно, оптимальной области

значений параметра φ . Более подробно влияние конкуренции этих факторов описано в теоретических работах Стельмах Л.С. [191-195]. Величина оптимального угла конусной части матрицы зависит также от комплекса химических, теплофизических и реодинамических свойств конкретного материала. Оптимальные значения углов конусной части матрицы для экструдирования материалов группы СТИМ составляют $120-160^\circ$.



1- $\varphi = 180^\circ$; 2 - $\varphi = 150^\circ$; 3 - $\varphi = 120^\circ$; 4 - $\varphi = 90^\circ$; 5 - $\varphi = 60^\circ$

Рисунок 52 - Зависимость полноты экструдируемой массы образца от времени задержки для материалов TiC-30 масс. % Ni [210]

На основе теоретических и экспериментальных работ установлено существенное влияние длины формующего пояска на процесс СВС-экструзии. При малых величинах 0 - 10 мм характер течения материала через формующую матрицу неустойчивый, что не позволяет его сформовать и консолидировать и происходит экструдирование синтезированного порошка. С повышением длины формующего пояска неустойчивый режим пропадает, экструдируются компактные образцы, с качественной поверхностью. Существует рациональный интервал длины формующего пояска, при превышении которого происходит более интенсивный

теплоотвод при экструзии, что приводит к более быстрому остыванию материала и потере его пластичных свойств, рисунок 53.

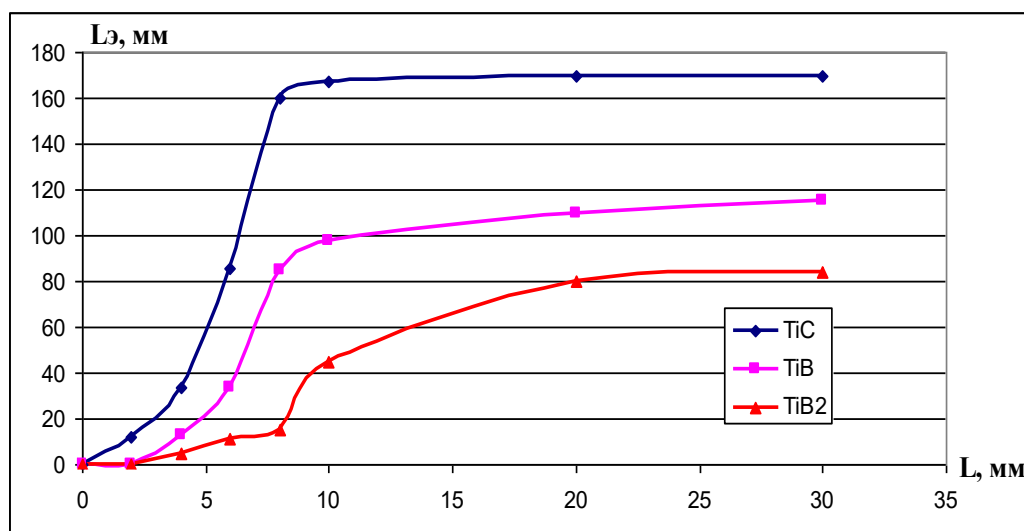


Рисунок 53 - Экспериментальная зависимость длины экструдированных образцов от величины формующего пояска

На основе проведенных работ были установлены рациональные геометрические параметры формующей матрицы для дальнейшего проведения экспериментов и наработки изделий методом СВС-экструзии.

СВС-экструзия керамических материалов с наноразмерной структурой

Малоисследованной, но перспективной задачей в области СВС представляется получение плотных изделий из композитной керамики с наноразмерными элементами структуры в условиях сочетания процессов горения со сдвиговым высокотемпературным деформированием. Такое сочетание вносит новые особенности в процессы фазо- и структурообразование СВС-материалов. По существу, задачу этих исследований можно сформулировать следующим образом: как управлять известными технологическими процессами (а не создавать новые технологические процессы), чтобы получить изделия в одну технологическую стадию из плотного наноматериала. Таким образом, этот подход занимает промежуточное положение между подходами «снизу-вверх» и «сверху-вниз» и еще не имеет своего яркого названия, рисунок 54. При развитии этого подхода

возникает необходимость правильного понимания закономерностей высокотемпературного уплотнения и формования изделий из наноматериалов.



Рисунок 54 – Подходы для получения наноструктурных материалов

Перспективным представляется получение изделий из керамики с наноразмерными структурными составляющими в условиях СВС-экструзии [242]. Отметим, что при СВС-экструзии структурообразование материала происходит в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования. Именно эта особенность метода привлекает внимание к СВС-экструзии как к процессу, в котором проявляется малоизученное свойство порошков тугоплавких

неорганических соединений - способность к пластическому деформированию в области высоких температур (более 1000 °С) и при сравнительно невысоких давлениях ($P < 50$ МПа). Характерный температурный диапазон формования материала в процессе СВС-экструзии весьма широк: от температуры горения (2000-3500 °С) до температуры кристаллизации материала, поэтому этот метод следует отнести к горячим методам обработки давлением ($T > 0.5 T_{пл}$). Однако, сами условия проведения процесса необычны: высокие температуры и чрезвычайно большие скорости нагрева (до $2 \cdot 10^4$ град/с), кратковременность процесса формования изделия (1-10 с). Вследствие потерь тепла в окружающую среду образец быстро остывает до температуры окружающей среды, обычно, за время порядка 10-100 с (чем больше образец и меньше теплопотери, тем дольше происходит остывание). Все это обуславливает принципиальные различия в механизмах и кинетики структурообразования.

Перечисленные особенности СВС-экструзии создают благоприятные предпосылки для получения плотных наноструктурных материалов из порошков неорганических соединений. Однако для их реализации необходимо предъявить определенные требования как к специальному выбору исходного объекта (плотности шихтовой заготовки и ее исходного состава), так и к выбору условий синтеза продуктов в процессе горения, их уплотнения и формования изделий методом СВС-экструзии.

Широкое практическое применение получили методы ИПД для измельчения структуры в металлах и сплавах до наноразмеров за счет высоких степеней деформаций и больших давлений [243-250]. Однако эти методы не рассматривают обширные классы тугоплавких неорганических материалов. Метод СВС-экструзии позволяет распространить применение температурных и механических воздействий на керамические материалы, к которым методы ИПД не применялись. Если дополнительно учесть, методом СВС-экструзии процесс проходит в одну технологическую стадию за десятки секунд без внешнего нагрева материала, то можно сделать вывод о преимуществах и перспективности выбранного направления технологических исследований.

Впервые в работе [230] получены длинномерные керамические образцы методом СВС-экструзии с наноразмерными структурными составляющими. Установлено, что в ходе экструзии под действием осевых и радиальных напряжений происходит объемное деформирование синтезированного материала, что обеспечивает высокую степень деформации (до 98 %) и, как следствие, образование более плотного керамического композита и наноразмерных элементов структуры. Из-за различных скоростей кристаллизации этих фаз образованные наноразмерные оксидные зерна окружают более крупные микроразмерные зерна тугоплавких составляющих (карбидные и боридные зерна), которые препятствуют их укрупнению. Конечный размер зерен в структуре зависит от температуры, плотности и напряженно-деформированного состояния материала.

С целью нахождения эффективных способов управления процессом получения методом СВС-экструзии изделий из керамических материалов с наноразмерной структурой для состава шихтовой смеси виде чистых элементов (металлов и неметаллов) и оксида: $TiO_2+C+V+Al+Zr$ исследовалось влияние различных параметров, от которых зависят реальные условия протекания процесса. Выделим следующие две основные группы параметров: технологические параметры и конструктивные параметры процесса СВС-экструзии, таблица 15.

Таблица 15 - Технологические параметры СВС-экструзии

Давление прессования: p , МПа	50-150
Скорость перемещения плунжера пресса: V , мм/с	10-55
Время задержки: t_3 , с	2-10
Степень деформации: ψ	0.89-1.0

Как установлено ранее, длина формирующего пояска (L) матрицы (рис.7) существенным образом влияет на формование материала при СВС-экструзии и получении бездефектных стержней. На рисунке 55 показана зависимость длины экструдированной части керамического материала от длины формирующего пояска для матриц с углом конической части $\varphi = 120^\circ$. Увеличение длины формирующего пояска приводит к тому, что время нахождения синтезированного материала в зоне

деформации становится достаточным для устойчивого режима формования и выдавливания, улучшается качество поверхности и прямолинейность стержней, повышается воспроизводимость процесса. Таким образом, оптимальной длиной формирующего пояска для СВС-экструзии керамических материалов является величина 10 мм.

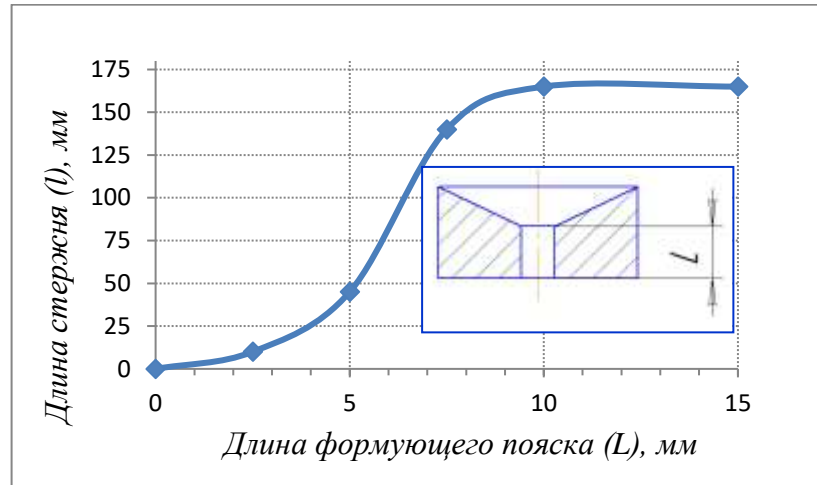


Рисунок 55 - Зависимость длины стержня от величины формирующего пояска

Зависимости характеристик процесса, (например, длина выдавленного стержня, дефектность поверхности образца и др.) от некоторых параметров оказываются немонотонными, что позволяет выделить оптимальный диапазон изменения этих параметров. Для изучаемых материалов также установлен рациональный интервал скорости перемещения плунжера пресса. На рисунке 56 приведены зависимости длины выдавленной части от скорости перемещения плунжера пресса для времени задержки 5 с. Диаметры образцов составили 2, 3, 5 мм выбраны из соображения наиболее подходящего размера применения в последующем полученных материалов в качестве электродов для ЭИЛ.

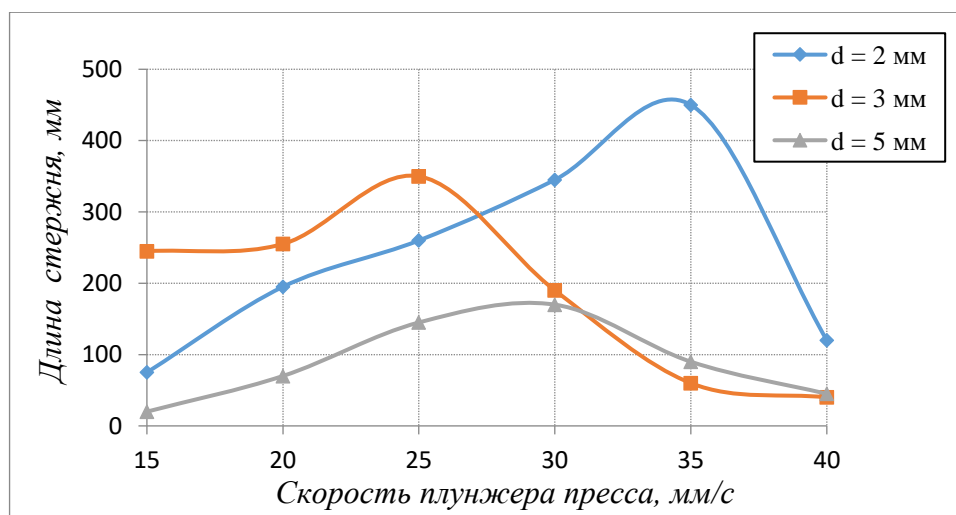


Рисунок 56 - Зависимость длины экструдированной части материала (l) от скорости плунжера пресса (V)

Определены рациональные интервалы скорости перемещения плунжера пресса при изготовлении образцов диаметрами 2, 3, 5 мм, таблица 16.

Таблица 16 - Рациональные скорости экструдирования

Диаметр стержня, мм	2	3	5
Скорость плунжера пресса, мм/с	30-35	20-25	25-35

При отработке технологических режимов и нахождении рациональных технологических параметров были проведены экспериментальные и теоретические работы, аналогичные для других составов. Так, например, зависимость длины выдавленных образцов от давления прессования при фиксированном времени задержки 5 с, имеет характерный вид с подъемом и выходом давления на плато при давлении 120 МПа, рисунок 57. Таким образом, рациональный интервал давления прессования составляет 100-120 МПа.

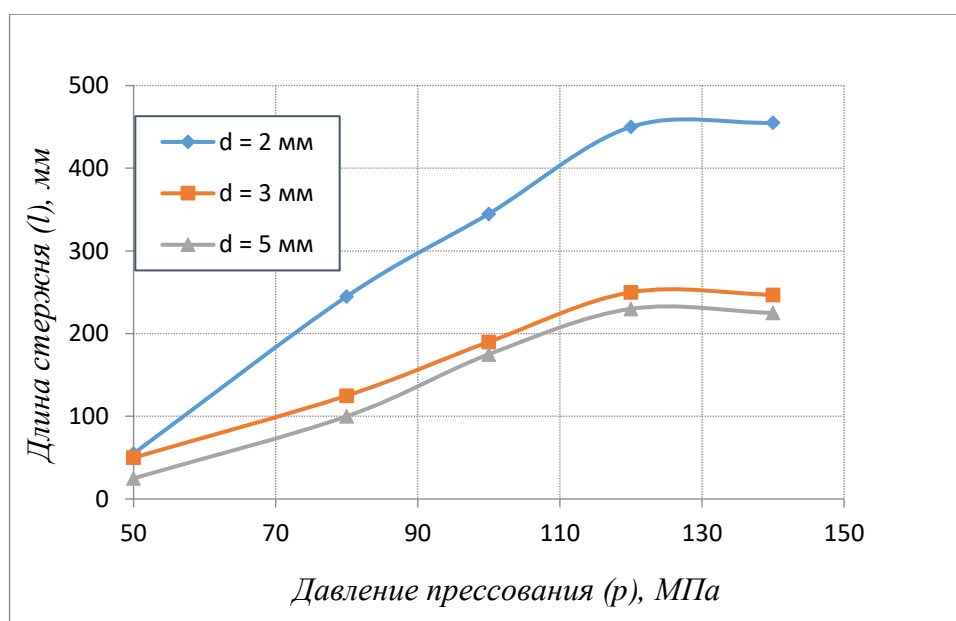


Рисунок 57 - Зависимость длины экструдированных образцов от давления прессования

На основе проведенных исследований были получены цилиндрические длинномерные стержни диаметром 2-5 мм и длиной до 450 мм из наноструктурного керамического материала, состоящего из износостойкой составляющей и оксидной эвтектики, рисунки 58 и 59 [251]. Среди практических приложений этих стержней можно выделить электроды для электроискрового легирования и наплавки, микрофрезы, валки, аноды для электролиза алюминия и т.д.



Рисунок 58 - Общий вид полученных образцов

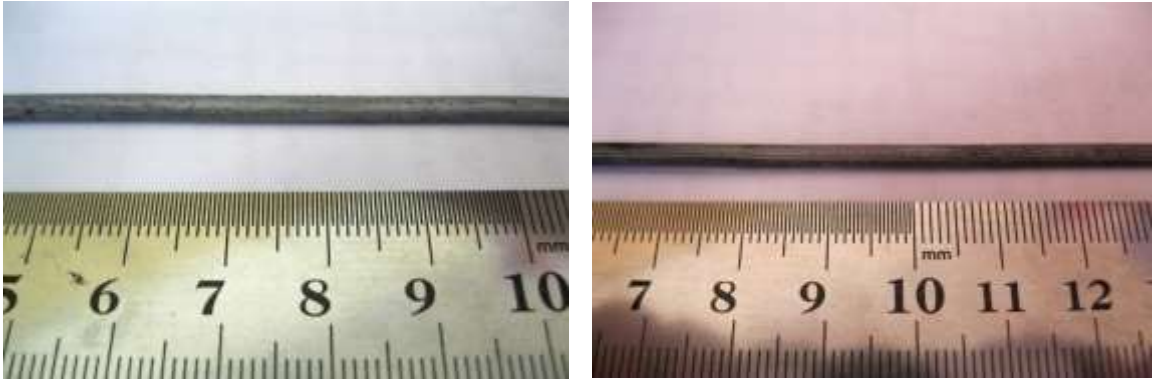


Рисунок 59 - Поверхность образцов

Т.к. полученные экспериментальные образцы предполагается использовать в качестве СВС-электродов для электроискрового легирования, то их разрезали на готовые стержни длиной 40-50 мм. В результате чего была создана опытная партия из 50 шт. На рисунке 60 представлена фотография полученных СВС-электродов.



Рисунок 60 - Общий вид керамических СВС-электродов

Подводя итог проведенных экспериментальных исследований выделены следующие основные приемы получения наноматериалов методом СВС-экструзии, которые применимы как по отдельности, так и в совокупности:

1. Выбор исходного состава шихтовой заготовки, обеспечивающего при синтезе продуктов горения различные скорости кристаллизации составляющих фаз.

2. Регулирование температуры горения материала за счет выбора условий синтеза продуктов в процессе горения, их последующего уплотнения и формования.

3. Регулирования величиной деформации за счет выбора конструктивных особенностей пресс-формы, а также за счет регулирования технологических и конструктивных характеристик СВС-экструзии: давления прессования, скорости плунжера пресса, времени нахождения синтезированного материала в зоне деформации, геометрических параметров пресс-оснастки и др.

Однако весьма полезными могут оказаться приемы, указанные в концептуальной статье А.П. Амосова и И.П. Боровинской [81]:

1. Применение субмикронных и наноразмерных реагентов;
2. Добавка инертных нанопорошков в исходную смесь реагентов;
3. Разбавление шихты, в частности разбавление конечным продуктом.

СВС-экструзия материалов на основе МАХ-фазы

В работах [252, 253] приведены результаты исследований разработки, получения методом СВС-экструзии и исследованию свойств материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C. Такие соединения обладают весьма специфическими свойствами, и, подобно металлам, обладают высокими значениями тепловой и электрической проводимости, имеют высокую стойкость к тепловым нагрузкам. Подобно керамике эти материалы имеют высокий модуль упругости, высокую жаростойкость, низкий тепловой коэффициент расширения [254-260]. В работах [261, 262] изучены особенности фазо- и структурообразования в условиях СВС. Методом СВС-экструзии были получены стержни из материалов различного состава, таблица 17, на основе Ti-Al-C длиной до 350 мм, диаметром 2-10 мм и пористостью 2-16 %.

Таблица 17 - Состав исследуемых материалов, масс. %

№	Исходный стехиометрический состав	Химический состав, масс. %		
		Ti	Al	C
1	3Ti-Al-2C	73,9	13,9	12,2
2	3Ti-1,5Al-2C	69,1	19,4	11,5
3	3Ti-1,7Al-2C	67,4	21,5	11,1
4	3Ti-2Al-2C	64,7	24,3	11
5	3Ti-2,3Al-2C	62,6	27	10,4
6	3Ti-2,5Al-2C	61,2	28,7	10,1
7	3Ti-1,8Al-C	70,4	23,8	5,8
8	3Ti-1,6Al-C	72,2	21,7	6,1
9	3Ti-2Al-1,5C	66,7	25	8,3
10	3Ti-2Al-C	68,6	25,7	5,7
11	2Ti-Al-C	71,1	20	8,9
12	2Ti-1,25Al-C	68	24	8
13	2Ti-1,5Al-C	64,6	27,3	8,1
14	2Ti-2Al-C	59,5	33,5	7

В качестве модельных составов при изучении влияния технологических и конструктивных параметров СВС-экструзии на воспроизводимость процесса, качество и длину экструдированных стержней были использованы следующие составы: 3Ti-Al-2C, 3Ti-2Al-C, 2Ti-1,25Al-C, 2Ti-1,5Al-C [263].

Зависимость длины полученных образцов методом СВС-экструзии от времени задержки приведены на рисунке 61. Для выбранных составов. Давление прессования выбрано 50 МПа, скорость перемещения плунжера пресса 45 мм/с. Составы 2-1,5-1 и 3-2-1 горят с малой скоростью и температурой, для улучшения условий процесса СВС-экструзии исходную шихтовую таблетку подогревали до 120-150°C. Для состава 2-1,5-1 установлено, что при времени задержки более 6 секунд стационарный режим экструдирования пропадает, и стержни выдавливаются с искривлениями. При временах $\tau_3 = 2 - 4$ с наблюдается нормальный режим выдавливания, поверхность выдавленных стержней имеет $K_\delta = 0,95$, при этом их максимальная длина составила 80 мм. Для состава 3-2-1 $\tau_3 = 5,5-6$ с при $K_\delta = 0,97$. Состав 3-1-2 имеет максимальную температуру и скорость

горения, что позволило экструдировать стержни длиной более 400 мм с $K_{\delta} = 0,98$, при этом оптимальное время задержки составило $\tau_3 = 2,5 - 3$ с.

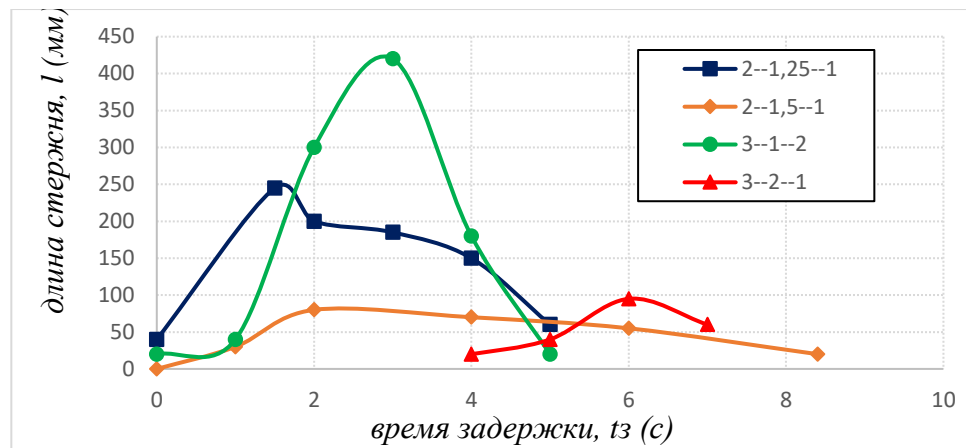


Рисунок 61 - Зависимость длины полученных образцов от времени задержки

Конкурентное взаимодействие различных процессов обуславливает немонотонный вид полученных зависимостей. При малых временах задержки (левая ветвь) реакция образования конечного продукта во всем объеме не завершена и материал выдавливается в виде порошка. С увеличением времени задержки постепенно уменьшается полнота выдавливания (правая ветвь), поскольку остывание сформированного материала приводит к расширению потерявших способность к деформированию объемных зон образца. При времени задержки больше времени живучести, вследствие потери живучести приматричных областей, полностью закупоривается выходное сечение матрицы и прекращается выдавливание. Исходя из условия наибольшей полноты выдавливания, можно определить оптимальный интервал времен задержки для каждого выбранного состава. Заметим, что если этот интервал мал, то попадание времени задержки, найденного эмпирически, будет затруднен. Для хорошей воспроизводимости СВС-экструзии указанный интервал должен быть максимальным.

Важной характеристикой для полученных материалов методом СВС-экструзии является дефектность поверхности. Для изделий из труднодеформируемых материалов, к которым относятся сплавы СТИМ, МАХ-материалы, интерметаллиды [264, 265], характерна дефектность типа «елочка». Критерием состояния дефектного слоя выбирается величина дефектного слоя δ ,

равная двойной глубине трещин или макродефектов [170]. Критерий дефектности поверхности определяется:

$$K_{\delta} = \frac{(d - \delta)^2}{d^2},$$

где d – диаметр полученного изделия. K_{δ} – выражает соотношение между дефектной и бездефектной частями поперечного сечения образца. Чем меньше дефектность поверхности, тем в большей степени возможно использование полученного материала, рисунок 62.

Для выбранных систем были проведены исследования влияния оптимального времени задержки для каждой исходной шихтовой системы при СВС-экструзии на дефектность поверхности получаемых материалов, таблица 18. Величина дефектного слоя измерялась электронным микрометром с погрешностью измерений 0,01 мм. Как видно из таблицы 3 время задержки влияет на дефектность поверхности на 7-13%. Полученные данные необходимо рассматривать в совокупности с влиянием других технологических параметров.

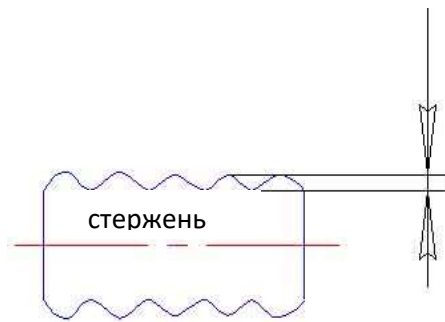


Рисунок 62 - Эскиз дефектности поверхности

Для рассматриваемых материалов установлено, что повышением скорости перемещения плунжера пресса растет до некоторого предельного значения, после которой нарушается нормальный режим экструдирования, и продукт выдавливается в виде отдельных, плохо компактированных частей или порошка, рисунок 63. Величина этой критической скорости зависит от состава материала и других технологических параметров процесса.

Таблица 18 – Влияние времени задержки на дефектность поверхности образцов

Материал	d , мм	ψ	t_3 , с	δ , мм	$K\delta$
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

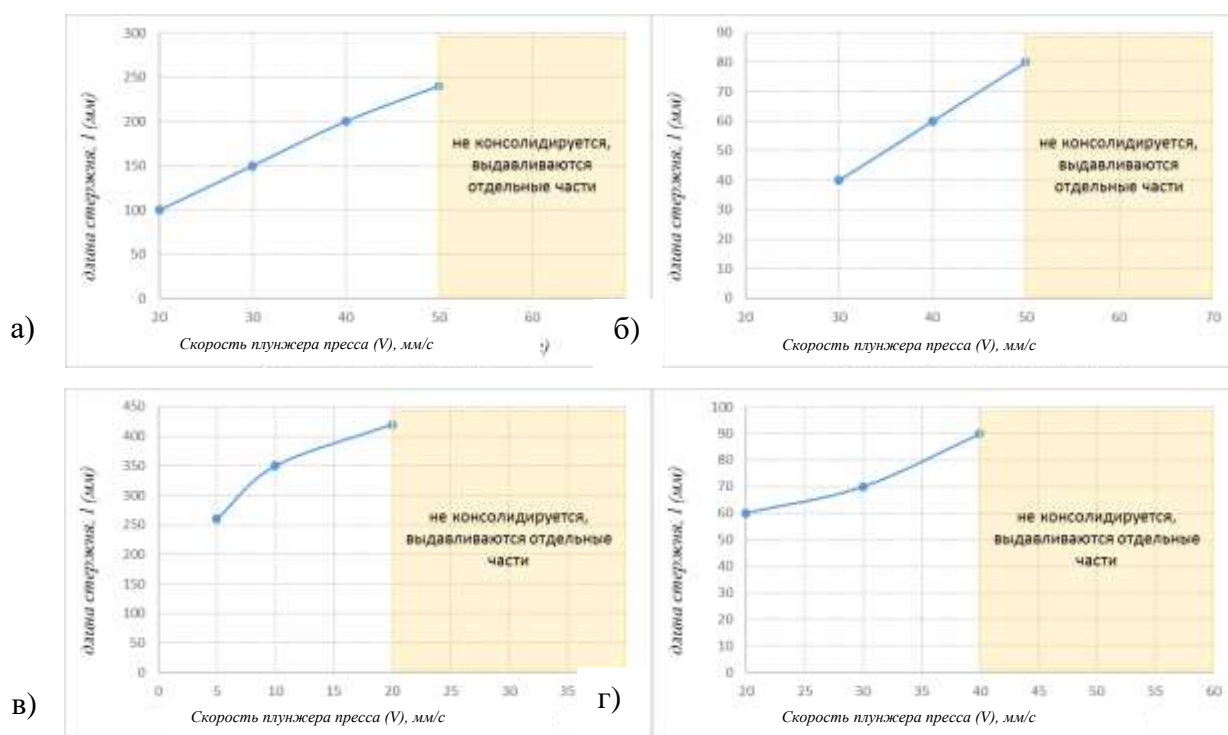


Рисунок 63 - Зависимость длины полученных образцов от скорости перемещения плунжера пресса для материалов на основе МАХ-фазы, соответствующих следующим стехиометрическим составам: а – 2-1,25-1, б – 2-1,5-1, в – 3-1-2, г – 3-

2-1

В таблице 19 приведены рациональные величины скорости перемещения плунжера пресса. На рисунке 64 приведены характерные полученные образцы от

приложенного давления для рациональных интервалов времени задержки. В таблице 20 приведены рациональные интервалы давления прессования при СВС-экструзии.

Таблица 19 – Рациональные параметры скорости плунжера пресса, мм/с

Стехиметрический состав	Скорость перемещения плунжера пресса, мм/с	Максимальная длина выдавленного стержня, мм
2-1,25-1	45-50	200-250
2-1,5-1	45-50	70-80
3-1-2	15-20	380-420
3-2-1	35-40	80-90

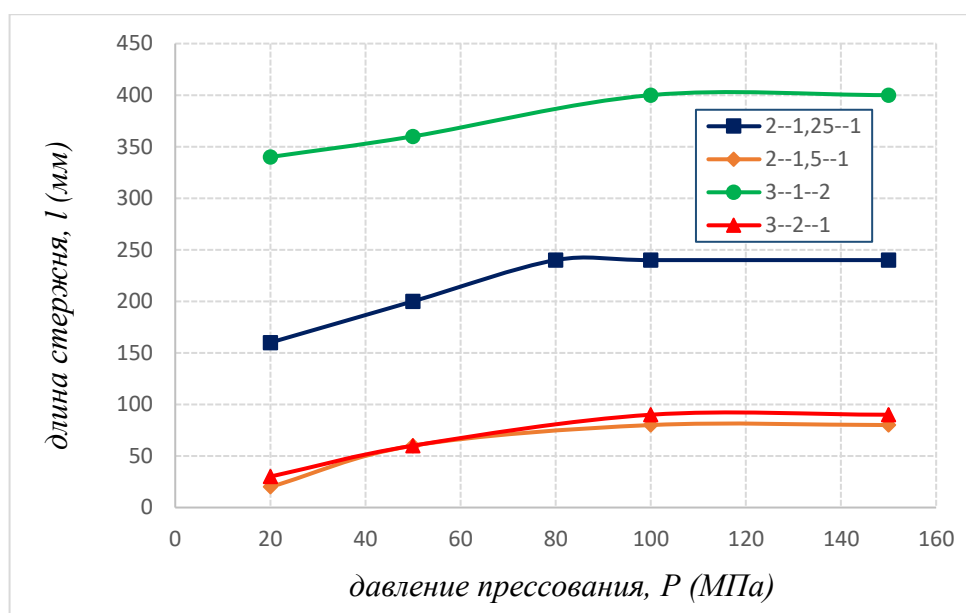


Рисунок 64 - Зависимость длины выдавленных стержней от давления прессования

Таблица 20 – Рациональные значения давления прессования, МПа

Система	Рациональное давление прессования, МПа	Максимальная длина выдавленного стержня, мм
2-1,25-1	80	220-250
2-1,5-1	100	70-80
3-1-2	100	380-400
3-2-1	100	80-90

В результате отработки технологических режимов были получены цилиндрические образцы диаметрами до 10 мм. К примеру, на рисунке 65 представлен вид полученных образцов из материалов на основе МАХ-фазы состава 2Ti-1,5Al-1C диаметром 10 мм.



Рисунок 65 – Образцы из материала на основе МАХ-фазы состава 2Ti-1,5Al-1C

На основе проведенных теоретических и экспериментальных работ были найдены рациональные параметры для получения образцов из материалов на основе МАХ-фазы, соответствующих следующим составам: 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-2Al-2C, 3Ti-1,25Al-1C, 2Ti-2Al-C, 3Ti-2,5Al-2C, 3Ti-1,8Al-1C, 3Ti-1,6Al-1C. Конкретные технологические параметры в работе не приведены в силу их конфиденциальности (согласно договору № 9110R233 от 29 апреля 2014 г. с ООО «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр»). На рисунке 66 приведена фотография образца диаметром 10 мм, длиной 110 мм из материала состава 3Ti-1Al-2C.



Рисунок 66 – Фото полученного образца состава 3Ti-1Al-2C

На рисунке 67 представлены полученные образцы диаметром 8 мм на основе состава 3Ti-2,3Al-2C.



Рисунок 67 – Фотография полученных образцов состава 3Ti-2,3Al-2C

СВС-экструзия материалов на основе интерметаллидов Ni-Al

В качестве модельного объекта исследования была выбрана интерметаллидная система Ni-Al в стехиометрическом соотношении. В качестве исходных компонентов были использованы порошки никеля и алюминия, таблица 21. Для проведения экспериментов были выбраны матрицы с углом конусной части 120° , длиной формующего пояска 10-15 мм. Исходные шихтовые заготовки приготавливались стандартным способом [253] массой 45 г, диаметром 28 мм, высотой 30 мм, с относительной плотностью 0,6, после чего загружались в пресс-форму.

Таблица 21 – Характеристики порошковых материалов

Порошок	Марка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества не менее, % масс.	Размер частиц основной фракции менее, мкм
Al	АСД-1	ТУ 48-5-226-87	99,5	5
Ni	ПНЭ-1	9722-79	99,8	50

Обычным способом при помощи вольфрамовой спирали (напряжение 40-60В) поджечь шихтовую заготовку не удавалось. Не удавалось зажечь шихтовую заготовку после нагревания в печи, вплоть до момента самовозгорания. Для

решения проблемы была использована «химическая печь» из исходных порошковых компонент титана, сажи и никеля (масс. %: 56Ti+14C+30Co), которая обладает более высокими экзотермическими свойствами. «Химическая печь» представляла собой спрессованный цилиндрический образец диаметром 28 мм, высотой 10 мм и относительной плотностью 0,56. При использовании данной схемы стало возможным инициировать горение в режиме СВС в интерметаллидной системе. Схема эксперимента представлена на рисунке 68.

При реализации данной схемы время задержки берется от начала инициирования «химической печи». На рисунке 69 приведена зависимость длины полученных образцов при различных временах задержки. Давление прессования выбрано 50 МПа, скорость перемещения плунжера пресса 40 мм/с.

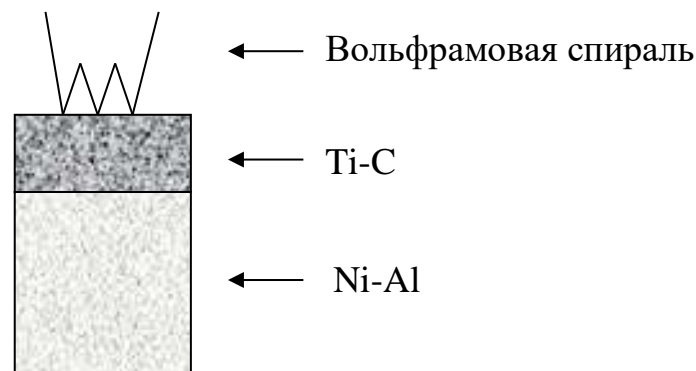


Рисунок 68 - Схема размещения исходных компонент и «химической печи»

При СВС-экструзии данной системы было выявлено, что при малых временах задержки $5 < \tau_3 < 10$ с, выдавливание синтезируемого материала происходит в нерегулярном режиме, происходит экструзия синтезированного порошка. При временах задержки менее 5 с происходит выдавливание интерметаллидной системы Ni-Al в виде жидкой фазы, которая кристаллизуется на поверхности стола. При временах задержки более 14 с материал резко теряет свои пластичные свойства и закупоривает матрицу. Оптимальным интервалом времени является 10-14 с.

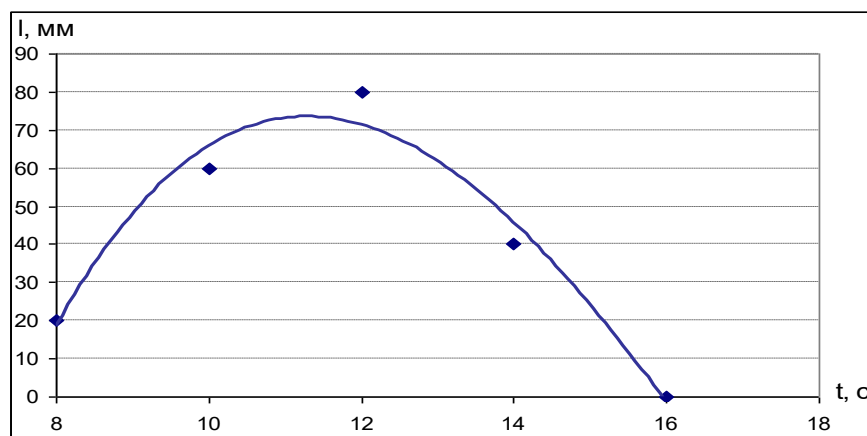


Рисунок 69 - Зависимость длины полученных образцов от времени задержки

На рисунке 70 приведена зависимость длины выдавленных стержней от давления прессования. Оптимальным интервалом является 40-50 МПа. При давлении прессования более 50 МПа длина выдавленных стержней практически не меняется.

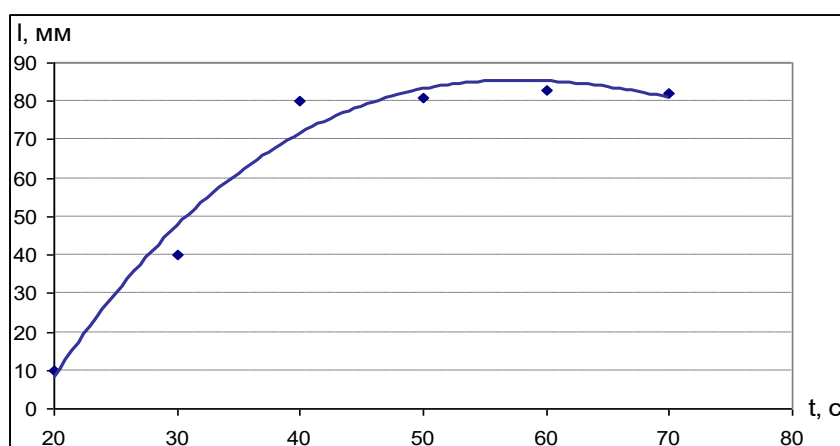


Рисунок 70 - Зависимость длины выдавленных стержней от давления

Была исследована зависимость скорости перемещения плунжера пресса на длину выдавленных стержней, рисунок 71. Эксперименты проводились при оптимальном времени задержки 12 с и давлением прессования 50 МПа. При скоростях менее 20 мм/с выдавливание практически не наблюдается, это можно объяснить потерей живучести синтезированного материала до момента приложения давления на него. Для малых скоростей перемещения плунжера пресса необходимо задавать малые времена задержки, но это приводит к тому, что материал не успевает сформироваться, поэтому данные скорости не

рекомендуются для СВС-экструзии выбранной системы. Рациональными скоростями перемещения плунжера пресса являются 30-50 мм/с, при этом наблюдается нормальный режим выдавливания синтезированного материала без осевых искривлений и неустойчивости. При увеличении скорости более 50 мм/с нарушается стационарный режим экструдирования, материалу не хватает времени скомпактироваться и происходит выдавливание отдельных фрагментов синтезированного материала.

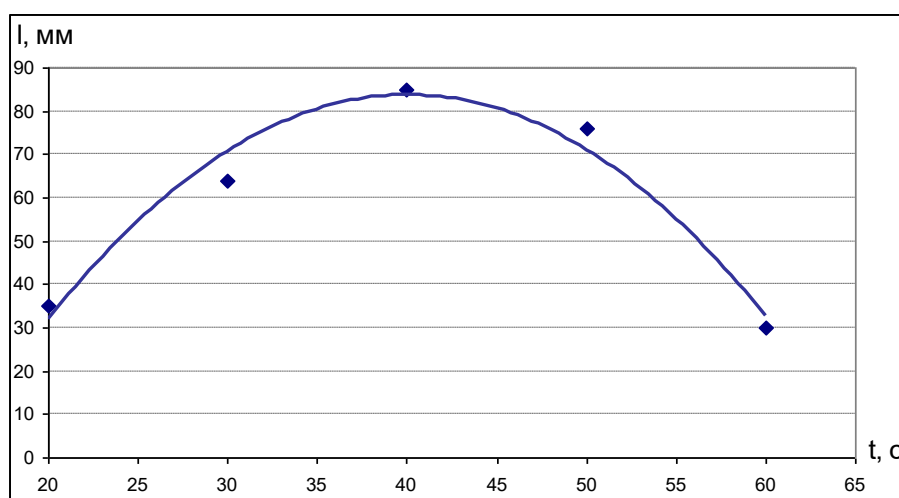


Рисунок 71 - Зависимость длины выдавленных стержней от скорости перемещения плунжера пресса

Таким образом, в результате проведенных экспериментов были найдены рациональные технологические условия процесса СВС-экструзии для получения чистого моноалюминида никеля, которые приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Технологические параметры СВС-экструзии

Технологические параметры СВС-экструзии системы, масс. %: 68,5Ni-31,5Al		
Время задержки, с	Давление прессования, МПа	Скорость перемещения плунжера пресса, мм/с
10-14	40-50	30-50

Для материалов на основе алюминидов никеля (NiAl и Ni_3Al) способность к формованию компактных длинномерных стержней сохраняется. Однако такие материалы склонны к хрупкому разрушению. С целью улучшения механических свойств интерметаллидов обычно используют направленное легирование (в частности молибденом). Согласно существующим представлениям, низкая прочность алюминидов никеля обусловлена слабой когезионной прочностью границ зерен. Одновременное присутствие в синтезируемом материале интерметаллида (связки) и твердосплавных зерен карбида титана увеличивает прочность материала. Эксперименты по СВС-экструзии составов TiC—TiNi , TiC-NiAl , $\text{TiC-Ni}_3\text{Al}$ проводили в широком диапазоне соотношений TiC/TiNi , TiC/NiAl , $\text{TiC/Ni}_3\text{Al}$. При малом содержании связки (менее 10%) экструзия неосуществима из-за недостаточной пластичности материала. При содержании связки от 10 до 80% выдавливание происходит в нормальном режиме, т.е. продукт формируется в виде компактных стержней. Увеличивая содержание связки TiNi до 100%, выдавливание материала прекращается из-за недостаточной температуры горения состава, которая оказывается ниже температуры «живучести».

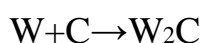
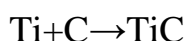
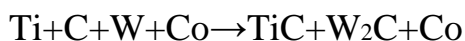
СВС-экструзия материалов на основе TiC дисперсно-упрочненных W_2C

В работах [172, 210, 253] были проведены исследования метода СВС-экструзии для получения длинномерных стержней из материалов на основе TiC-Co , а также изучены их физико-механические свойства. Выбранные смеси в определенных соотношениях используются для получения синтетических твердосплавных инструментальных материалов и являются наиболее распространенными при получении электродов для наплавки и электроискрового легирования. Результаты лабораторных и промышленных испытаний показали перспективность использования защитных покрытий, полученных электродами на основе данных материалов.

Для повышения физико-механических свойств данный материал был дисперсно-упрочнен твердосплавными частицами карбида вольфрама,

образующихся в ходе синтеза из исходных компонент вольфрама и сажи [265]. В таблице 23 приведены характеристики исходных порошков.

Был использован следующий состав исходной смеси (% масс.): 56 (Ti), 14 (C), 25 (Co), 5 (W). Химическая реакция выбранного состава протекает по следующему механизму:



Основной тепловой вклад в химическую реакцию вносит реакция между титаном и сажей (55 ккал/моль), которая поддерживает синтез в самораспространяющемся режиме. Небольшой тепловой вклад также вносит образование карбида вольфрама (11 ккал/моль) [265, 266]. Кобальт в данном случае является инертным компонентом и выступает в качестве связующего металла для улучшения пластичности синтезированного материала при его экструдировании через формирующую матрицу. Это возможно за счет того, что кобальт плавится при горении (температура плавления кобальта составляет 1498°C, температура горения выбранного состава составляет более 1800°C), выполняя роль пластичной смазки при СВС-экструзии.

Таблица 23 - Характеристики порошковых материалов

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества не менее, %	Размер частиц основной фракции менее, мкм	Плотность, 10 ³ кг/м ³
Ti (титан)	ПТС	ТУ 14-22-57-92	99,0	120	1,0
C (сажа)	ПМ-15ТС	ОСТ-38-1531-73	99,1	1	2,0
Co (кобальт)	ПК1у	ГОСТ 123-2008	99,98	45	8,7
W (вольфрам)	ПВ1у	ТУ14-22-143-2000	99,98	1,7	19,6

Из предварительно смешанной шихты расчетного состава: TiC-25масс.%Co + 5масс. %W из исходных порошковых компонент титана, сажи и вольфрама прессовались заготовки массой 40 г, высотой 28 мм и диаметром 25 мм, с относительной плотностью 0,5. На основе термпарных экспериментов было установлено, что температура горения выбранного состава составила 1800-1860°C. При использовании теплоизоляционной оболочки заготовки температура горения составила 1950-2200°C. Таким образом теплоизоляция позволила повысить температуру горения примерно на 300°C, что положительным образом сказывается при СВС-экструзии, т.к. время «живучести» синтезированного материала, т.е. его способности к высокотемпературному деформированию при этом возрастает. Были исследованы составы с содержанием вольфрама 1-5 %, согласно приведенным составам в таблице 24.

Таблица 24 – Содержание исходных компонент

Состав	Содержание исходных компонент, масс. %			
	Ti	C	Co	W
TiC-Co	56	14	30	-
TiC-Co+1% W	56	14	29	1%
TiC-Co+3% W	56	14	27	3%
TiC-Co+5% W	56	14	25	5%

Для изучения технологических параметров СВС-экструзии был взят модельный состав с 5 масс.% вольфрама из соображений того, что при СВС образуется карбид вольфрама, который обладает повышенными значениями твердости и износостойкости. На рисунке 72 приведена зависимость длины полученных стержней от времени задержки, характер которой аналогичен рассмотренным выше материалам. Величина давления, соответствующая насыщению и являющаяся оптимальной для исследуемого состава, составляет 100 МПа. На рисунке 73 приведены фото полученных длинномерных стержней.

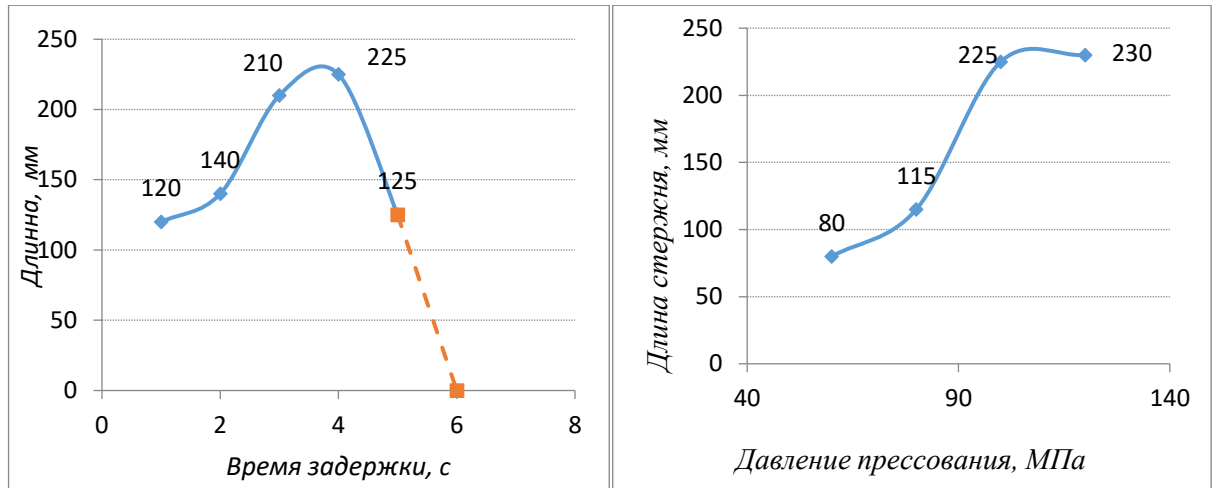


Рисунок 72 - Экспериментальные зависимости



Рисунок 73 - Фото образцов состава TiC-Co+5 масс. %W

СВС-экструзия материалов на основе Ti-B

Изучение влияния марки порошка титана на процесс СВС-экструзии было проведено в работе [267]. На основе проведенных экспериментов было установлено, что для проведения СВС-экструзии исходные шихтовые заготовки должны иметь относительную плотность $\rho_{\text{отн}} = 0,43$ для смесей с исходным порошком Ti марки ПТС, и $\rho_{\text{отн}} = 0,45$ для смеси с исходным порошком Ti марок ПТМ и ПТОМ, таблица 25. Это обеспечит наибольшую температуру горения, что приведет к увеличению температуры живучести материала и увеличению интервала времени, при котором синтезированный материал будет обладать способностью к высокотемпературному деформированию. Как следствие это

приведет к лучшей воспроизводимости процесса СВС-экструзии и улучшению качества экструдированных стержней.

Таблица 25 – Характеристики порошковых материалов

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества не менее, %	Размер частиц основной фракции менее, мкм	Насыпная плотность, г/см ³
Ti	ПТОМ	ТУ 14-22-57-92	99,0	80	1,36
Ti	ПТМ	ТУ 14-22-57-92	99,0	120	1,02
Ti	ПТС	ТУ 14-22-57-92	98,0	280	1,15
В (бор черный)	Б-99А	6-02-585-75	99,5	10	2,34

В работе установлена зависимость длины экструдированных образцов от времени задержки, марки исходного порошка титана, скорости перемещения плунжера прессы и давления прессования [268-271], рисунок 74. Для состава с исходным Ti (ПТОМ) максимальная длина экструдированного стержня составляет $l = 290$ мм, для состава с исходным Ti (ПТМ) $l = 270$ мм, для состава с исходным Ti (ПТС) $l = 355$ мм.

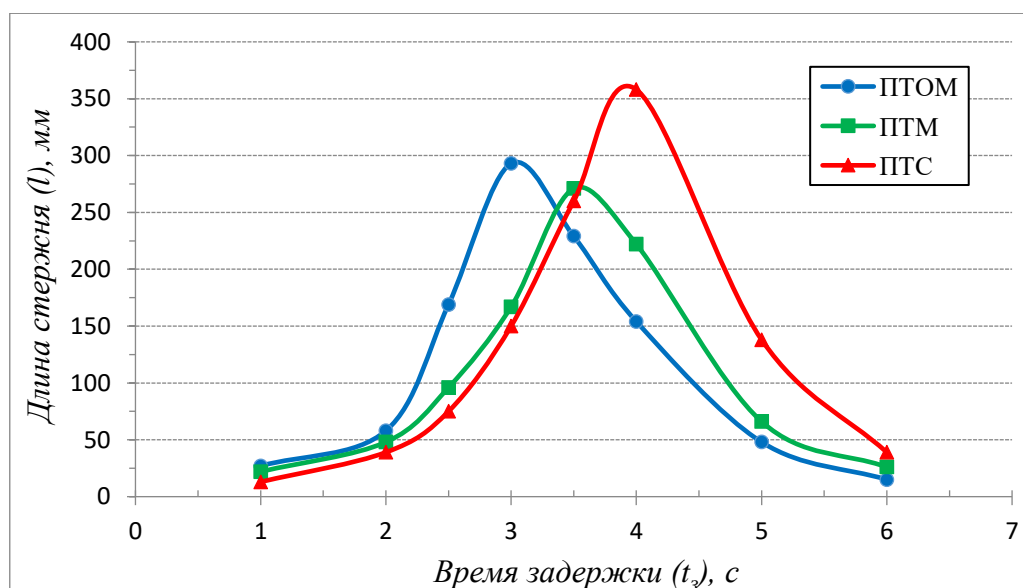


Рисунок 74 - Зависимость длины полученных образцов от времени задержки

На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований были разработаны рациональные параметры СВС-экструзии. Рациональным диапазоном для скорости перемещения плунжера пресса является 30-40 мм/с, который соответствует устойчивому режиму выдавливания образцов с гладкой бездефектной поверхностью. Рациональный диапазон давления прессования для выбранных материалов составил 50-70 МПа. На рисунке 75 приведены фото полученных стержней.

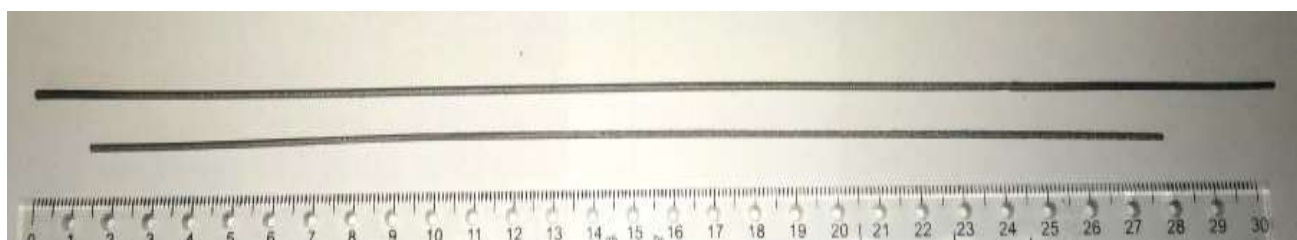


Рисунок 75 - Фото образцов TiV+30 масс. % Ti.

2.3 Структура и свойства композитных и керамических материалов и изделий

Керамические материалы с наноразмерной структурой

Полученные образцы разрезались и стандартными методиками подготавливали для проведения СЭМ. Результаты СЭМ продольной части образца состава TiC-TiV-ZrO₂-Al₂O₃ представлены на рисунке 76. Показано, что структурные составляющие расположены равномерно по всей площади поперечного сечения шлифа [230, 232, 233, 272-275].

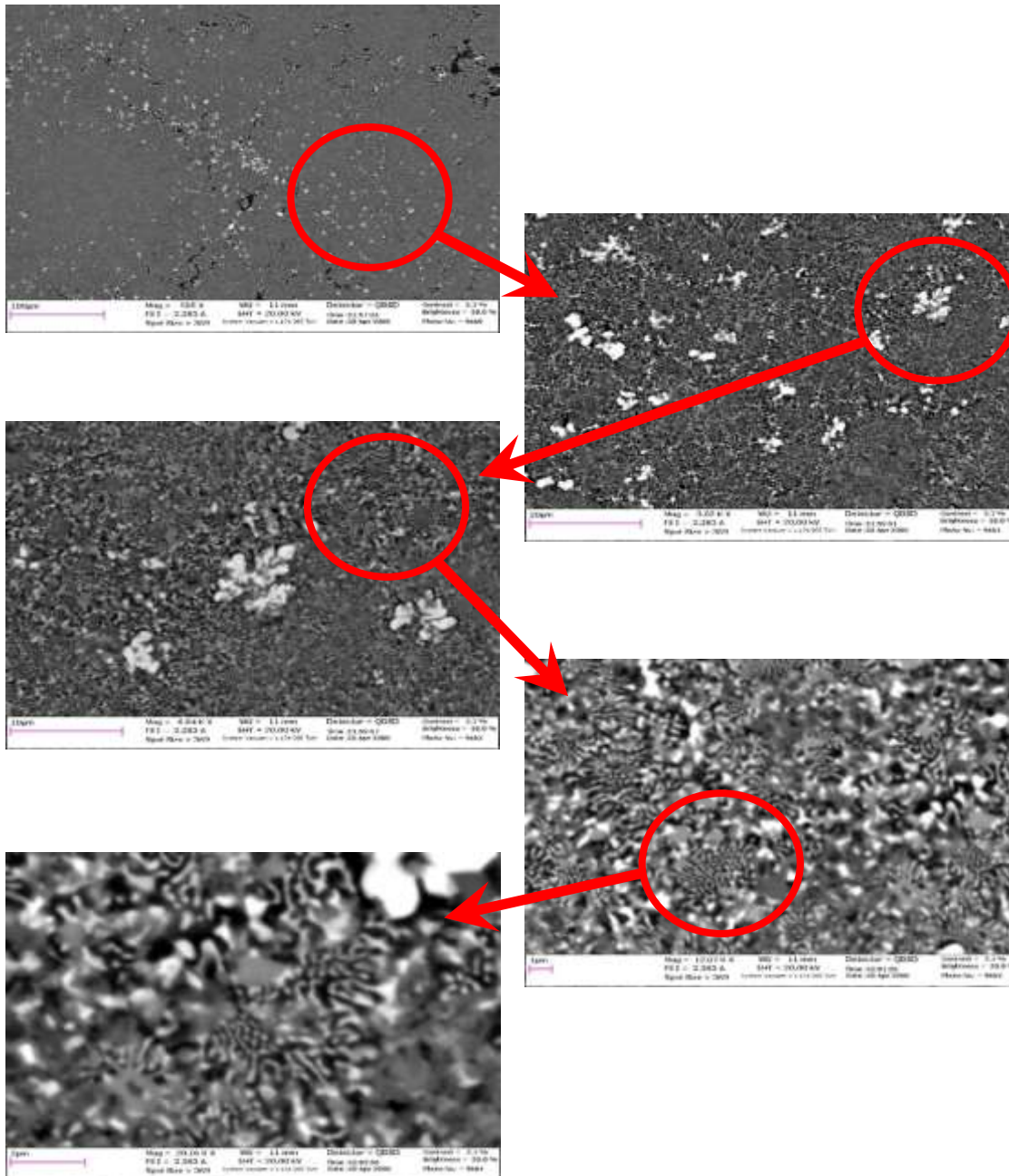


Рисунок 76 - Микроструктура полученных образцов

При большем увеличении видно, что оксидная матрица из $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ имеет вид пластинчатых зерен толщиной менее 100 нм, рисунок 77.

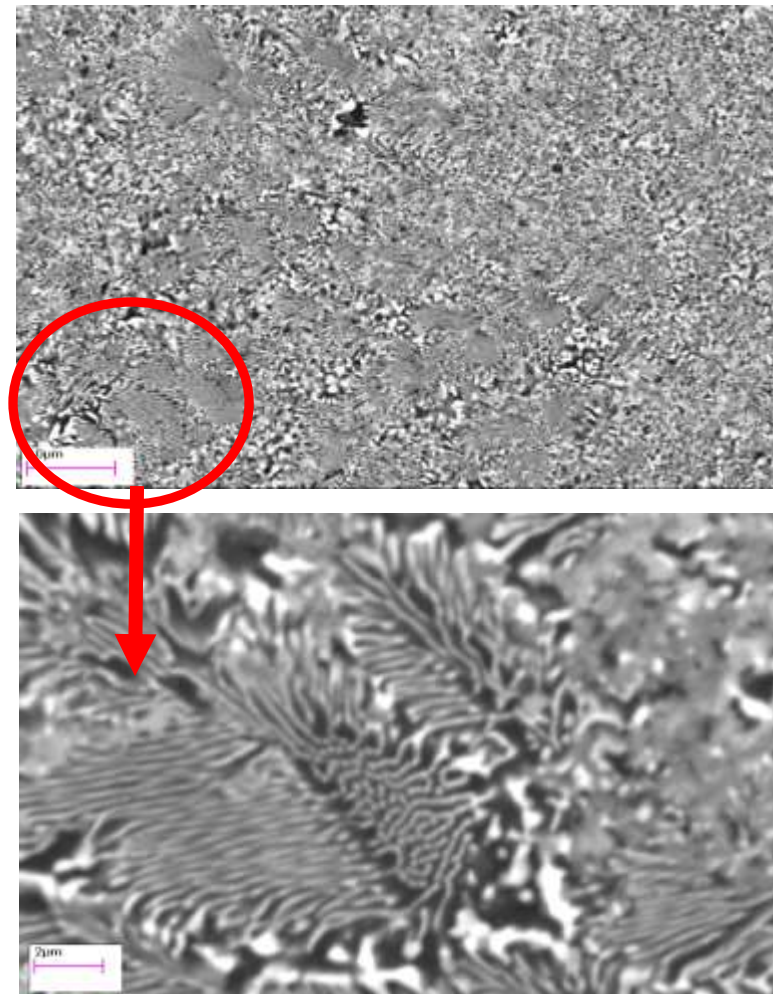
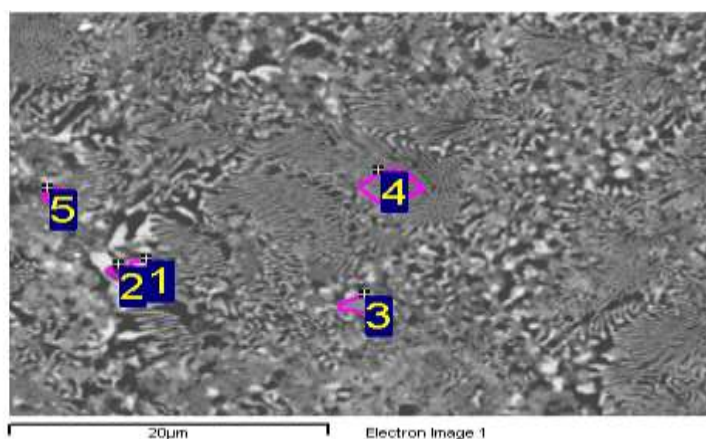


Рисунок 77 - СЭМ поперечной части НСКМ

При помощи энергодисперсионного микроанализатора INCA Energy произведен анализ в точке и по выделенной площади сканированной поверхности образцов, рисунок 78. Из рисунка видно, что эвтектика оксида алюминия и циркония (4) окружена зернами карбида и диборида титана (3, 5). Встречающиеся хлопьевидные зерна оксида циркония (1, 2) находятся на границе раздела между эвтектикой и твердосплавными зернами.



Spectrum	B	C	O	Al	Ti	Zr
1		10.02	63.46	10.37	1.93	14.22
2			65.83	30.74	1.71	1.71
3		26.89	37.75	10.07	21.71	3.59
4		9.90	60.49	21.23	2.85	5.53
5	32.25	43.26	11.49	1.94	10.06	1.00

Рисунок 78 - Микроанализ экструдированного образца

СЭМ поперечной части образца представлена на рисунке 79. Показано, что структурные составляющие также расположены равномерно по всей площади шлифа, что в совокупности с результатами СЭМ продольной части, говорит о равномерности распределения структурных составляющих по всему объему синтезированного материала. Также, как и для продольной части, наблюдается оксидная эвтектика в виде пластинчатых зерен толщиной менее 100 нм и длиной до 5-10 мкм.

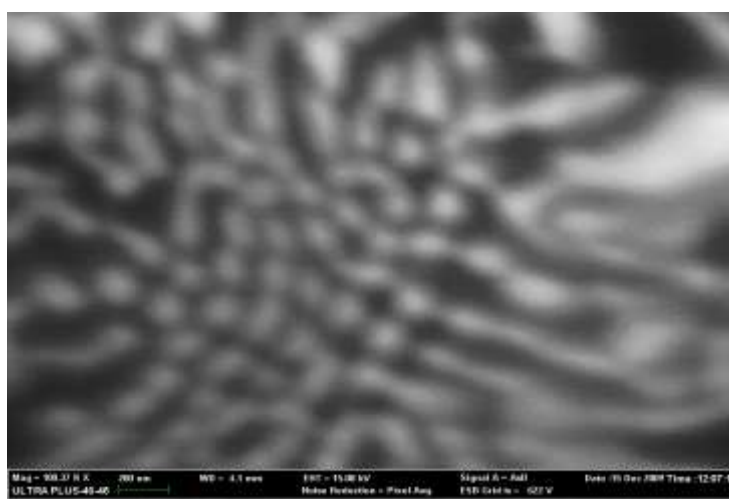


Рисунок 79 - Характерный вид микроструктуры

Фазовый состав экспериментальных образцов определялся на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Были изучены 4 различных образца, полученных при одинаковых технологических режимах СВС-экструзии: $t_3 = 5$ с, $p = 200$ кг/см², $V = 40$ мм/с, которые для более детальной картины были размолоты в порошок дисперсностью менее 100 мкм, рисунок 80). На основе результатов рентгенофазового анализа, установлено, что экспериментальные образцы НСКМ состоят из 5 фаз: TiC, TiB₂, Al₂O₃, ZrO₂ – двух модификаций – моноклинная и тетрагональная. Для всех образцов рентгенограммы аналогичные качественно и количественно, что говорит о воспроизводимости процесса СВС-экструзии.

Установлено, что варьированием технологических параметров СВС-экструзии возможно управлять структурой синтезированного керамического материала, таблица 26. Как показали результаты РФА с увеличением скорости перемещения плунжера пресса количество фаз TiB₂, β -ZrO₂ снижается, при этом содержание количества фаз Al₂O₃ и TiC максимально [210]. Таким образом, управление технологическими параметрами СВС-экструзии позволяет получить материал с заданной структурой и свойствами.

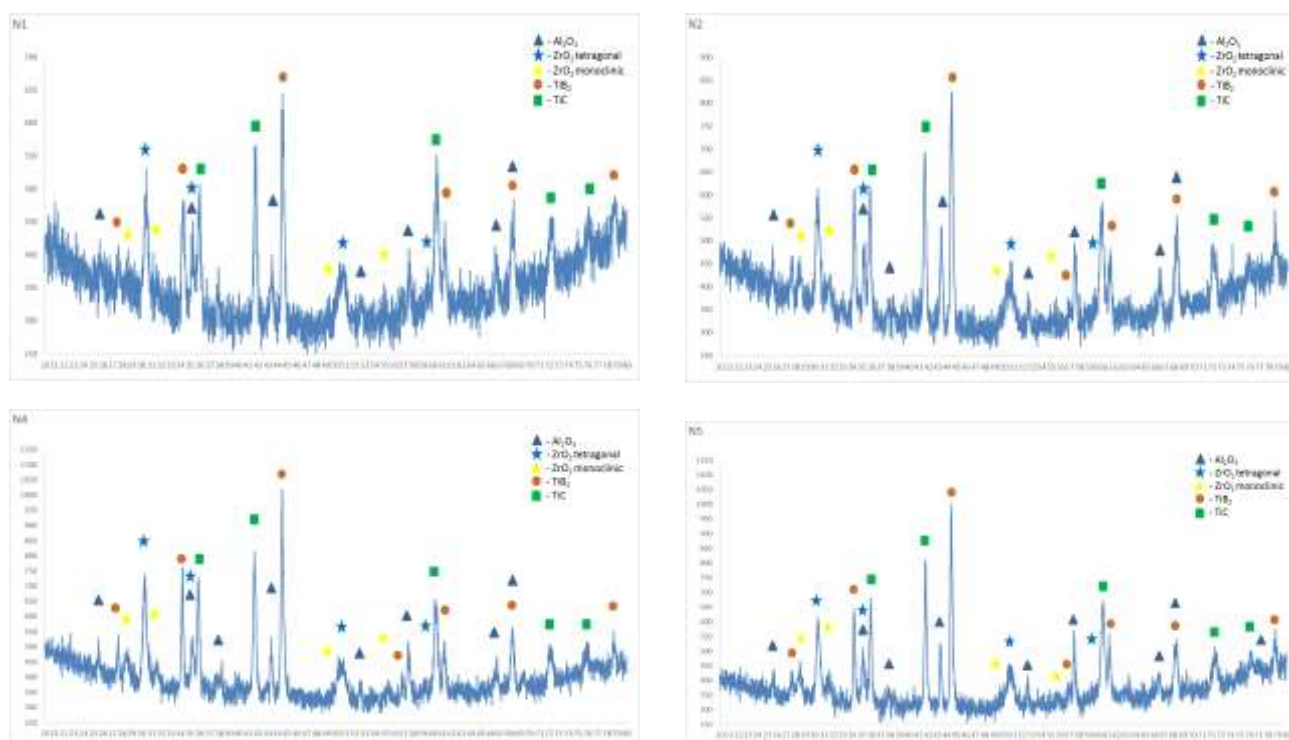
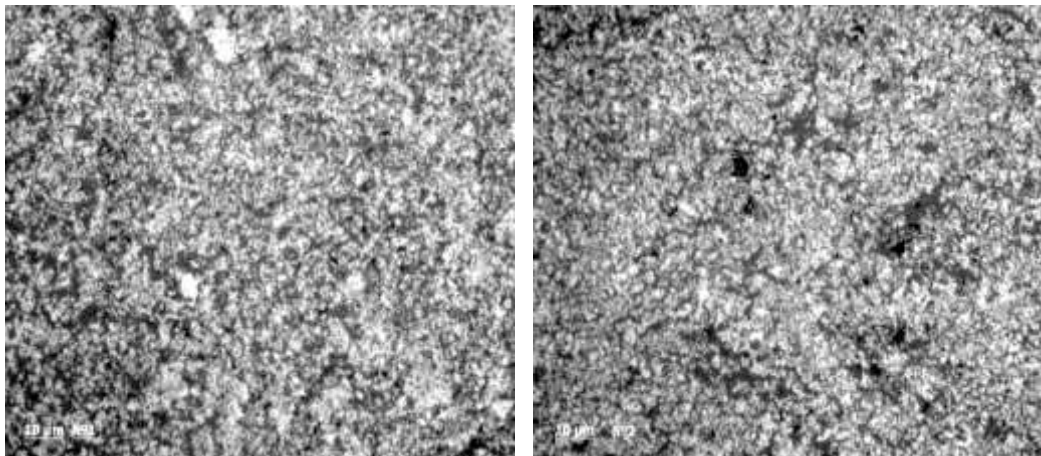


Рисунок 80 - Результаты РФА образцов

Таблица 26 - Фазовый состав в зависимости от технологических параметров

Технологические параметры		Фазовый состав, масс. %				
		TiB ₂	Al ₂ O ₃	TiC	β-ZrO ₂	α-ZrO ₂
τ ₃ , с V=35 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 , с V=25 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, мм/с τ ₃ = 5 с.	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

Металлографический анализ, проведенный на универсальном микроскопе Axiovert 200 MAT/M показал, что полученные экспериментальные образцы обладают видимой пористостью не более 2-3 %, рисунок 81.



а)

б)

Рисунок 81 - Морфология поверхности полученных образцов: а – образец № 1, б – образец № 2

Методами оптической профилометрии на профилографе Talysurf - 5.1 была исследована зависимость качества дефектности поверхности полученных образцов при степени деформации $\psi = 0,99$. На основе проведенных исследований установлено, что у полученных стержней величина дефектного слоя составляет 0,08 - 0,14 мм, что соответствует дефектности поверхности 4-9%, рисунок 82.

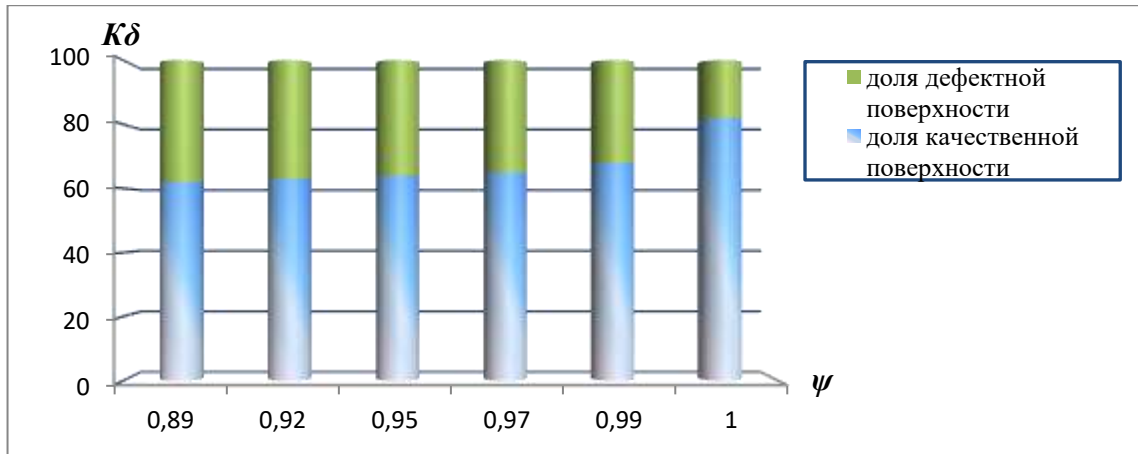


Рисунок 82 - Качество поверхности в зависимости от степени деформации

Экспериментальные результаты проведенных исследований 5 различных образцов приведены в таблице 27. Испытания показали, что образцы НСКМ получены с гидростатической плотностью 4,52-4,63 г/см³, которым соответствует гидростатическая пористость 3-5 %.

Таблица 27 - Характеристики экспериментальных образцов

№ образца	ρ_c , г/см ³	ρ_n , г/см ³	$\rho_{он}$	П, %
1	4,76	4,52	0,95	5
2	4,76	4,59	0,96	4
3	4,76	4,63	0,97	3
4	4,76	4,57	0,96	4
5	4,76	4,59	0,96	4

Измеренная микротвердость полученных керамических материалов по Викерсу при нагрузке 100 Н составила 1800-2100 кг/мм², измерения проводились по длине (5 замеров) и сечению (4 замера) образца. Установлено, что разброс полученных значений не превышает 10%, что указывает на равномерное распределение структурных составляющих по объему материала. Следует отметить, что полученные керамические материалы с наноразмерными структурными составляющими имеют значения микротвердости на уровне специальных марок твердых сплавов и режущей керамики, таблица 28.

Таблица 28 - Микротвердость материалов, измеренная по Виккерсу при нагрузке 100Н

Материал	Микротвердость по Виккерсу, кг/мм ²
Быстрорежущая сталь (P18, P9, P6M5)	750-800
Торговые марки металлокерамических твердых сплавов (BK8, BK6, T15K6)	1200-1900
Специальные марки твердых сплавов (ТТ20К9, ТТ7К12)	1600-2300 (до 3200)
Режущая керамика (TiB ₂ -Al ₂ O ₃ , TiC-Al ₂ O ₃)	1500-2200 (до 2800)
Керамический композит TiC-TiB ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (СВС-прессование)	600-1100
Керамический композит TiC-TiB ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (СВС-экструзия)	1800-2100

Материалы на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C

Для изучения распределения тепловых потоков в образце по длине и сечению использовались математические модели процесса СВС-экструзии, разработанные д.т.н. Стельмах Л.С., на основе двумерной тепловой задачи [276] с двумя подвижными границами и соответствующими граничными условиями в настоящей работе находилось температурное поле $T = T(r,z,t)$, являющееся функцией двух координат r и z и времени t (относительно угловой координаты ϕ существует симметрия) в образце. При условии, что температура синтезированного материала в отверстии профилирующей матрицы становилась ниже температуры «живучести», экструзия прекращалась. В качестве ординаты выбрана нижняя граница образца (длиной экструдированного стержня).

В качестве объекта исследования был выбран материал следующего состава, масс. %: 64,2(Ti) + 27,1(Al) + 8,7(C). Порошки предварительно перемешивали, формовали из них цилиндрические заготовки массой 50 г, диаметром 27 мм, высотой 30 мм, после чего инициировали реакцию горения и через заданное время задержки экструдировали через формующую матрицу.

Для моделирования были использованы следующие данные. Давление на плунжере пресса $P = 10^8$ Па, плотность несжимаемой основы материала $\rho_1 = 4 \cdot 10^3$ кг/м³, теплоемкость $c = 854$ Дж/кг К, коэффициент теплопроводности состава $\lambda = 13 - 16.7$ Вт/(м К), начальная высота шихтовой заготовки $H_0 = 30 \cdot 10^{-3}$ м, диаметр шихтовой заготовки $d_1 = 27 \times 10^{-3}$ м, угол формирующей матрицы $2\alpha = 180^\circ$, температура горения $T_c = 2373$ К, температура живучести $T_{ж} = 1337$ К – 1470 К ((0.7-0.9) T_{melt} – температуры плавления связки, 1600 К), скорость плунжера пресса $U_n = 20 \cdot 10^{-3}$ м/с, скорость горения состава $U_c = 10 \cdot 10^{-3}$ м/с, диаметры отверстий профилирующей матрицы $d_3 = 5 \cdot 10^{-3}, 8 \cdot 10^{-3}, 10 \cdot 10^{-3}$ м, толщина теплоизолятора $\delta = 0.3 \cdot 10^{-3}$ м.

Степень деформации полученных образцов определяли по следующей формуле:

$$\psi = (S_0^2 - S^2) / S_0^2,$$

где S_0 – площадь сечения шихтовой заготовки, S – площадь сечения экструдированного образца. Были использованы формирующие матрицы диаметрами 5, 8 и 10 мм, что соответствует степеням деформации: 0,99, 0,97 и 0,89.

По расчетным данным для скорости плунжера пресса 20 мм/с и исходной высоте шихтовой заготовки 30 мм время экструзии (t_3) синтезированного материала составляет $t_3 = 0,7$ с. Температура горения выбранного состава с предварительным нагревом исходной заготовки до 300°C составила 2100°C. На рисунке 83 приведено распределение температуры в экструдированных образцах при начале экструзии $t_1 = 0,05 \cdot t_3 = 0,035$ с. За счет того, что скорость плунжера пресса постоянна, то количество экструдированного материала для матриц с различными диаметрами выходного отверстия одинаково, а длина стержня при этом соответственно изменяется.

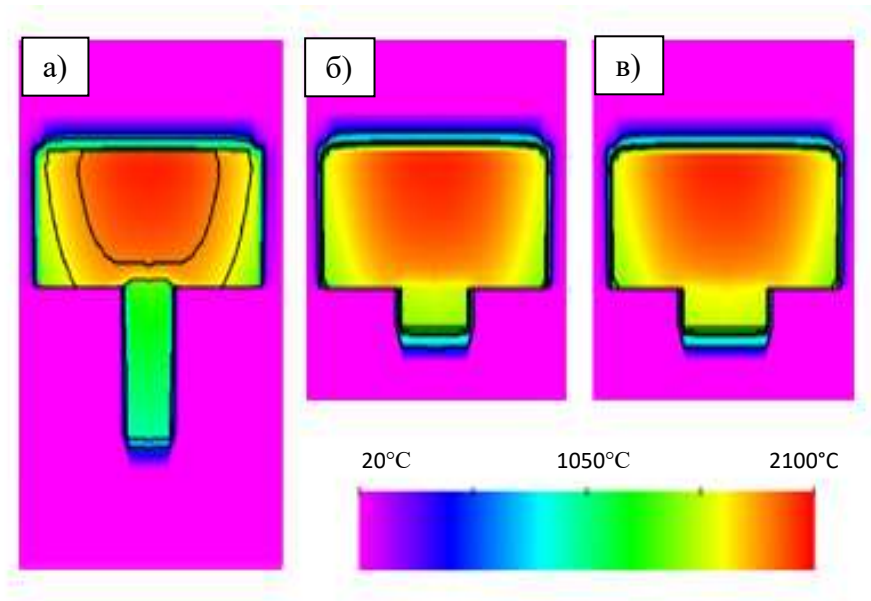


Рисунок 83 - Распределение температуры в экструдированном стержне при времени экструзии $t_1 = 0,035$ с для диаметров, мм: а – 5, б – 8, в – 10

Распределение температуры в сгоревшем образце идентично, за счет практически равных условий теплоотвода. В его центре температура соответствует температуре горения выбранного состава, а периферия остывает за счет контакта со стенками пресс-формы. 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°C , на периферии уже 1323°C , рисунок 84 кривая 1. Для стержней с большим диаметром за счет менее выраженного теплообмена температура выше на $200\text{-}270^{\circ}\text{C}$, а ее перепад по радиусу меньше, рисунок 84 кривые 2, 3.

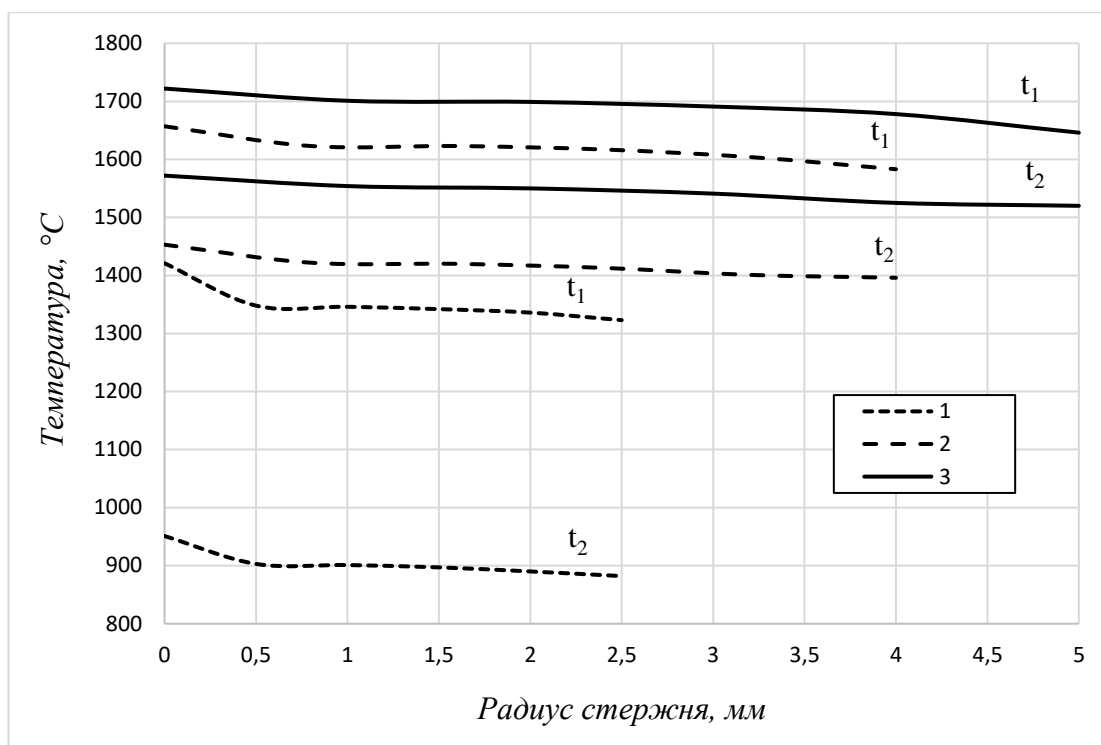


Рисунок 84 - Распределение температуры по радиусу в экструдированном стержне для диаметров: 1 – 5 мм, 2 – 8 мм, 3 – 10 мм

Температурный интервал образования МАХ-фазы составляет 1300-1500°С. Чем дольше сгоревший материала находится в этом температурном диапазоне, тем в большей степени образуется МАХ-фаза. При времени экструзии $t_2 = 0,1 \cdot t_3 = 0,07c$ температура стержней диаметром 5 мм становится 882-951°С, при которой образование МАХ-фазы уже не происходит, рисунок 85. При этом времени для стержней с большим диаметром температура в пресс-форме находится еще выше 1350°С. Таким образом, на основе приведенных численных результатов, можно сделать вывод, что за счет менее выраженного теплоотвода при экструзии образцов с большими диаметрами, температурно- временные условия для более полного фазообразования МАХ-фазы наиболее благоприятны, чем для образцов малого диаметра.

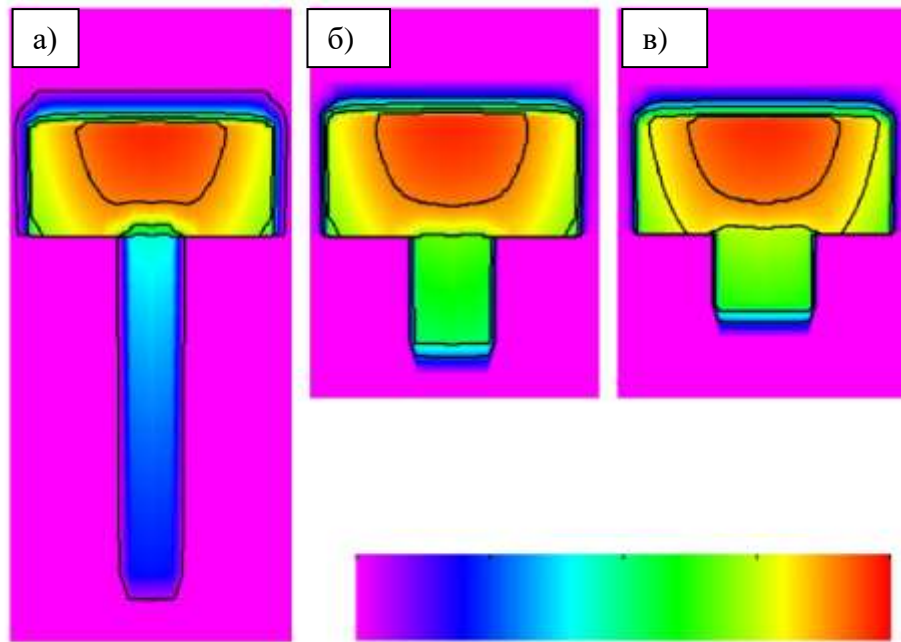


Рисунок 85 - Распределение температуры в экструдированном стержне при времени экструзии $t_2 = 0,07$ с для диаметров: а – 5 мм, б – 8 мм, в – 10 мм

Рентгенофазовый анализ подтверждает, что степень деформации при СВС-экструзии влияет на фазовый состав полученных СВС-материалов. Как показало моделирование СВС-экструзии, приведенное выше, это происходит вследствие различной скорости охлаждения образца после экструзии при нахождении его в прессовой оснастке. На рисунке 86а показано, что образцы диаметром 5 мм состоят из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , алюминида титана $TiAl_3$ и карбида титана TiC , наличие пиков МАХ-фазы Ti_2AlC наблюдаются на уровне фона. Образец диаметром 8 мм состоит из следующих фаз: Ti_3AlC_2 , $TiAl_3$ и TiC со следами Ti_2AlC . Интенсивность рефлексов для карбидной фазы снизилась, и находится на уровне фона, рисунок 86б. Увеличение диаметра формирующей матрицы до 10 мм привело к образованию в материале МАХ-фазы Ti_3AlC_2 со следами интерметаллида $TiAl_3$, рисунок 86в, без карбидных включений. Как показали теоретические расчеты: для малых диаметров образцов теплоотвод выражен в большей степени, чем для образцов больших диаметров, что говорит о более благоприятных температурно-временных условиях образования МАХ-фазы для образцов большего диаметра.

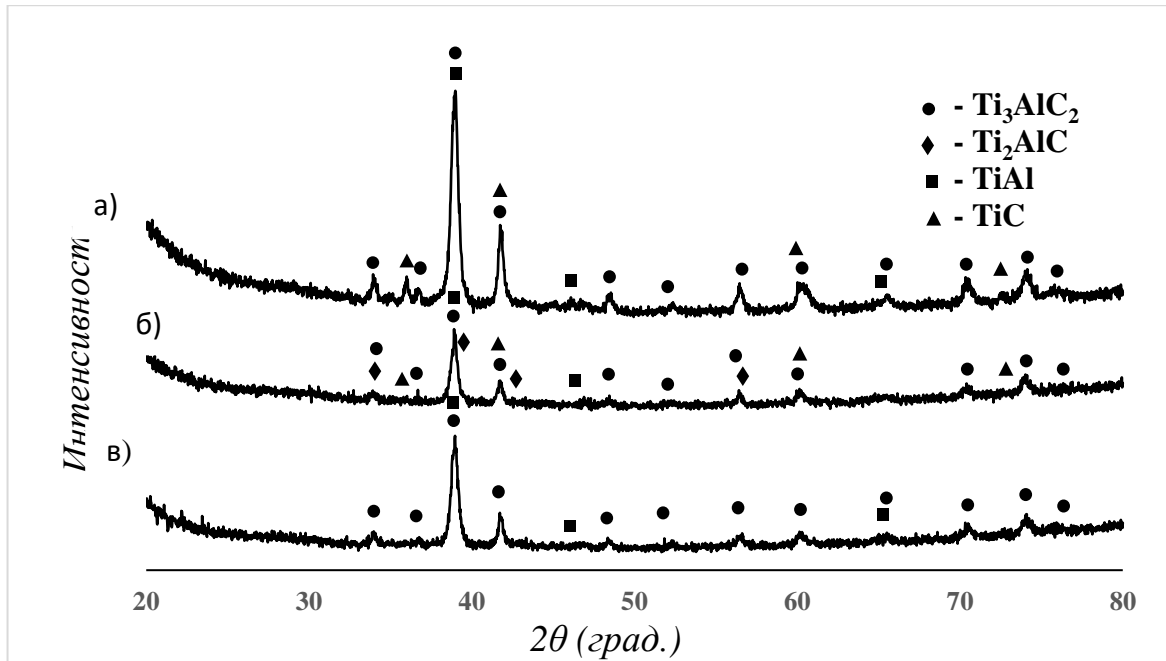


Рисунок 86 - Результаты РФА экструдированных образцов диаметрами: а – 5 мм, б – 8 мм, в – 10 мм

В таблице 29, представлены результаты количественного анализа структурных составляющих в экструдированных образцах различных диаметров, проведенный на основе корундовых чисел. Как видно из таблицы, доля МАХ-фазы во всех образцах составляет 76-90 масс. %, остальное интерметаллиды и карбиды. При этом полученные стержни диаметром 10 мм состоят из МАХ-фазы и интерметаллида без содержания карбида титана.

Таблица 29 - Фазовый состав экструдированных образцов

Диаметр образца, d (мм)	Степень деформации, ψ	Фазовый состав, масс.%		
		Ti ₃ AlC ₂ /Ti ₂ AlC	TiC	TiAl ₃
5	0,99	83/-	8	9
8	0,97	69/7	6	18
10	0,89	89/1	-	10

Влияние степени деформации на дефектность поверхности экструдируемых стержней при различных временах задержки перед приложением давления

приведено на рисунке 87. Как видно из полученных зависимостей с увеличением степени деформации дефектность поверхности падает, качество улучшается. Для данного состава оптимальным временем задержки является 3 с, т.к. при нем качество поверхности выше при выбранных степенях деформации. При времени задержки менее 2 с, синтезированный материал не консолидируется, что приводит к повышению дефектности поверхности. При времени задержки 4 с, синтезированный материал частично остывает, что приводит к потере его пластичности при экструзии, что также приводит к небольшому повышению дефектности. При временах задержки более 4 с, материал остывает в большей степени и наступает время при котором он перестает формироваться и экструдироваться.

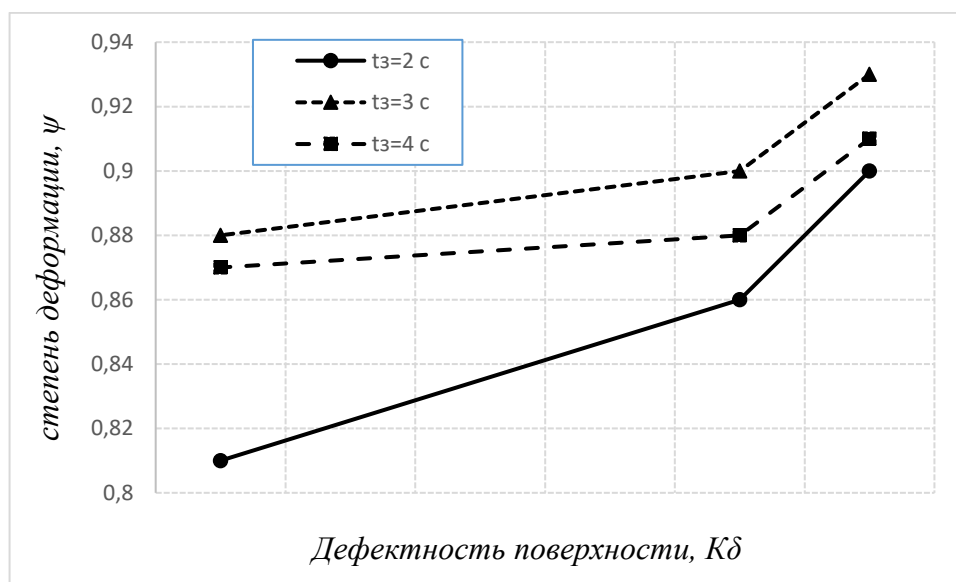


Рисунок 87 - Зависимость влияния степени деформации на дефектность поверхности

Материал для полученных образцов состоит из характерных пластинчатых зерен МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , распределенных в матрице алюминиды титана $TiAl_3$. Для полученных образцов диаметрами 5 мм и 8 мм в объеме встречаются округлые зерна карбида титана, их весовое количество составляет 6-8 масс.%. На рисунке 88 приведена характерная микроструктура полученного материала для центральных и периферийных частей. При анализе установлено, что структура схожа, при этом установлено небольшое укрупнение размера зерен в центральной части (примерно

до 10%) за счет более медленного остывания. На основе проведенного анализа, можно утверждать, что структурные составляющие в синтезированном материале расположены равномерно по всему объему образца.

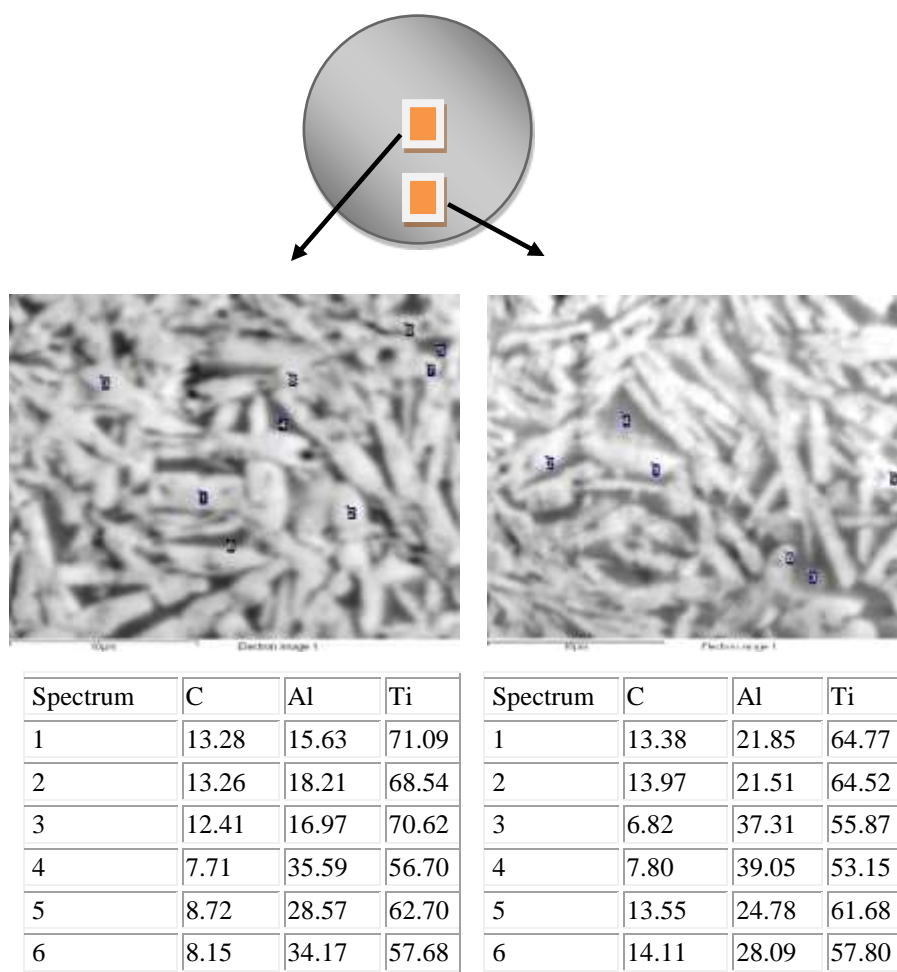
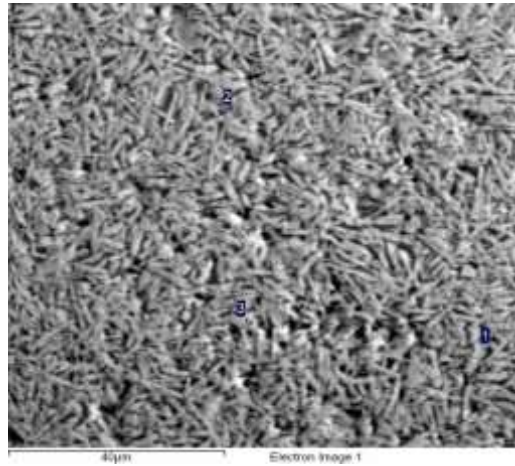


Рисунок 88 - Характерная микроструктура материала для образца диаметром 8 мм

В материале образцов диаметром 10 мм карбидные зерна не обнаружены, что также подтверждают результаты РФА, рисунок 86. На СЭМ изображениях структура материала практически однородна, наблюдаются пластинчатые зерна МАХ-фазы, расположенные в интерметаллидной матрице, рисунок 89.



Spectrum	C	Al	Ti
1	16.33	18.78	64.89
2	12.40	7.74	79.86
3	14.88	19.00	66.12

Рисунок 89 - Характерная микроструктура материала для образца диаметром 10 мм

Из литературных данных известно, что для чистых материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C микротвердость составляет 400 - 450 кг/мм². Для полученных материалов микротвердость измерялась по Виккерсу при нагрузке 50 г методом и составила 376 – 473 кг/мм², таблица 30. Полученные значения микротвердости подтверждают, что полученные материалы практически не содержат карбидной фазы. Полученные значения микротвердости, также подтверждают равномерность распределения структурных составляющих в объеме образца, т.к. разброс полученных значений составил не более 5 – 14 %.

Таблица 30 - Микротвердость экструдированных образцов

Диаметр образца, мм	HV, кг/мм ²
5	462, 487, 475, 460, 482
8	447, 412, 432, 417, 423
10	396, 328, 380, 396, 380

В [261, 262] показано, что образование МАХ-фазы синтезированного материала в ходе СВС происходит поэтапно. На первом этапе титан взаимодействует с сажей и алюминием, образуя TiC и жидкую фазу Ti-Al, далее TiC растворяется в этой жидкой фазе с образованием Ti_3AlC_2 . Присутствие жидкой фазы определяет формуемость продукта горения в процессе синтеза, которая играет роль смазки, облегчающей скольжение частиц Ti_3AlC_2 .

Способность к формованию продуктов синтеза происходит в ограниченном интервале времени задержки. Экспериментальные исследования показали, что в интервале 2-5 секунд материал обладает способностью к пластическому деформированию, в результате чего удастся экструдировать стержни длиной до 420 мм и диаметром 3 мм без осевых искривлений и трещин из материалов стехиометрического состава $3Ti-1Al-2C$, масс. %: $73(Ti)+15(Al)+12(C)$. Установлено, что для данных материалов при времени задержки менее 2 секунд формование и консолидация не происходят, а при временах более 5 с синтезированный материал теряет свои пластичные свойства.

Для исследования микроструктуры по длине экструдированного материала были подготовлены шлифы по сечениям А - Г согласно рисунку 90 [264]. Для сравнительного анализа был проведен СВС аналогичного состава материала на воздухе без приложения внешнего давления. На рисунке 91 представлена микроструктура синтезированного материала на воздухе в режиме СВС. При этом получается материал с большой пористостью (40-60%) и поверхностью белого цвета, которая контактировала с окружающей средой. Предположительно окисляется исходный алюминий, который не вступил в реакцию. Образованная окисная пленка по всей поверхности достаточно тонкая и более точно идентифицировать ее не удастся. В самом материале наблюдается преобладание округлых карбидных зерен, которые находятся в матрице Ti_3AlC_2 и $TiAl_3$. Карбидные включения наблюдаются в виде характерных округлых зерен размерами 1-3 мкм и пластов больших размеров (5-10 мкм), которые, по-видимому, не успели трансформироваться в МАХ-фазу.

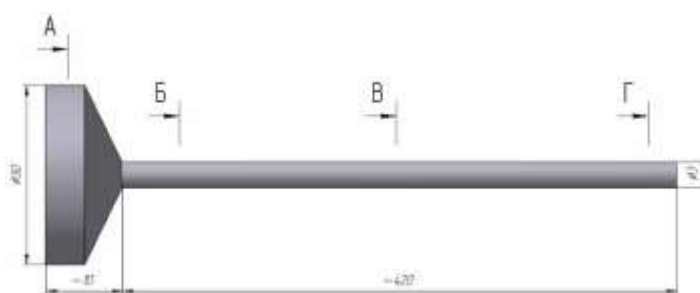


Рисунок 90 - Места разреза экструдированного материала для микроструктурного анализа

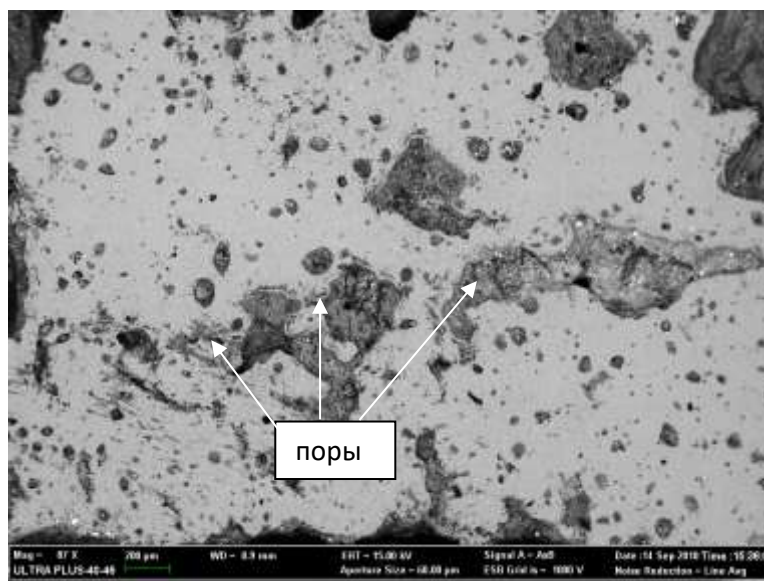


Рисунок 91 - Микроструктура материала, синтезированного на воздухе

Пресс-остаток представляет собой материал, образованный в результате объемного деформирования без сдвиговых нагрузок. Его микроструктура неоднородна по сечению и представляет области с большим скоплением округлых карбидных зерен и области с МАХ-фазой Ti_3AlC_2 и небольшого количества $TiAl_3$, которые окружают зерна TiC , рисунок 92. Поверхность не окислена (без белого налета), т.к. пресс-остаток находился внутри пресс-формы, где нет непосредственного контакта с окружающей средой. Относительная плотность полученного пресс-остатка более 90 %, измеренная микротвердость изменяется от 7 до 10 ГПа. Как известно, для МАХ-материала без посторонних примесей она должна составлять 4-4,5 ГПа [257]. Полученный большой разброс значений, и величина микротвердости указывает, на то, что при измерении индентор попадал как в карбидные включения, так и в зерна Ti_3AlC_2 , $TiAl_3$.

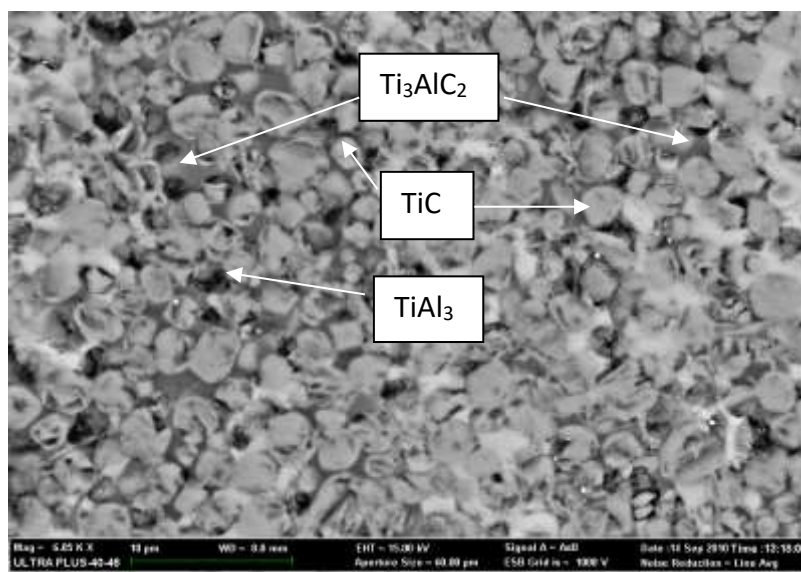


Рисунок 92 - Микроструктура пресс-остатка (сечение А)

Обычно при СВС-экструзии начальная часть прутка (сечение Г) удаляется в брак [253]. В микроструктуре экструдированного материала, наблюдаются карбидные зерна (~40%) как округлой, так и сложной формы, расположенные в матрице алюминиды титана и Ti_3AlC_2 , рисунок 93. Увеличение количества карбидных зерен в материале, по-видимому, связано с более быстрым охлаждением начальной части прутка, которая первая начинает контактировать с окружающей средой после экструзии. Измеренная микротвердость этой части прутка составила 7 - 9 ГПа.

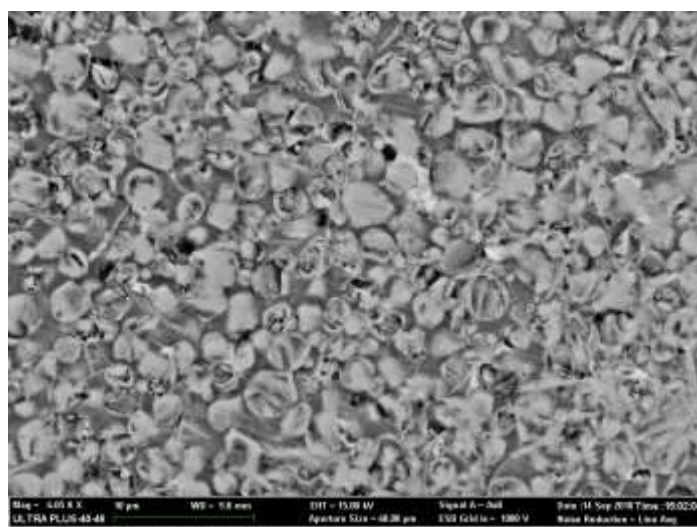
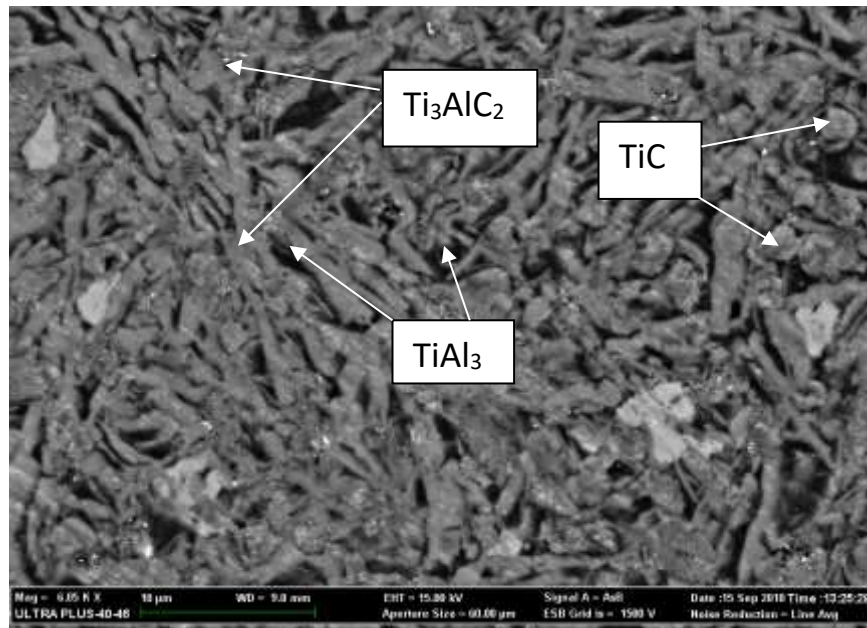
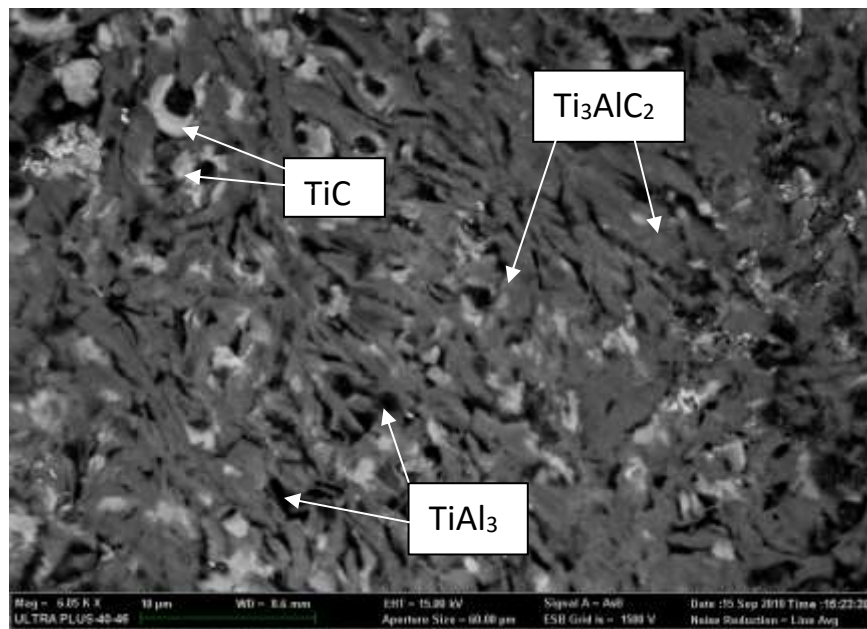


Рисунок 93 - Начальная часть экструдированного стержня (сечение Г)

На рисунке 94 показана характерная микроструктура экструдированного материала, которая в отличие от пресс-остатка однородна по всему сечению. Для шлифов по сечениям Б и В микроструктура практически идентична, из чего можно сделать вывод об ее однородности по длине экструдированного материала (как минимум 20-30 см от пресс-остатка).



a)



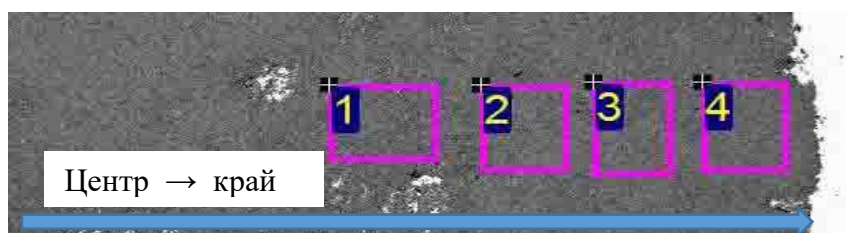
б)

Рисунок 94 - Микроструктура экструдированного материала: а- сечение Б, б – сечение В

В материале заметно преобладание пластинчатых зерен Ti_3AlC_2 и $TiAl_3$, но в тоже время встречаются и зерна TiC (эти результаты подтверждаются и данными рентгеноструктурного анализа), хотя их не более 5-10%. В отличие от типичных округлых гладких карбидных зерен, после экструзии и структурных превращений зерна TiC имеют рыхлый вид сложной формы. Скорее всего, для взаимодействия оставшимся карбидным зернам с алюминидом титана не хватило температурного интервала 1350-1500°C [254-259] при экструзии и произошла их кристаллизация на начальной стадии взаимодействия. Поверхность материала не окислена (без белого налета), т.к. пруток экструдировался в специальный кварцевый калибр, где нет контакта с окружающей средой. Относительная плотность экструдированного материала более 95%. Измеренная микротвердость составила $5,5 \pm 0,5$ ГПа, что также указывает на небольшом количестве в материале карбидных включений.

Как известно наиболее благоприятные температурные условия для образования МАХ-фаз составляют 1350-1500°C [257], поэтому для получения чистого соединения необходимо максимально приблизиться к этим значениям. Проведенные исследования показали, что там, где происходит наибольшая отдача тепла, образуется больше зерен карбида титана (пресс-остаток, который контактирует с плунжером пресса и начальная часть прутка). Центральная же часть экструдированного материала, которая находилась в наиболее благоприятных температурных условиях, содержит до 95% чистого соединения МАХ-материала Ti_3AlC_2 с характерной пластинчатой структурой.

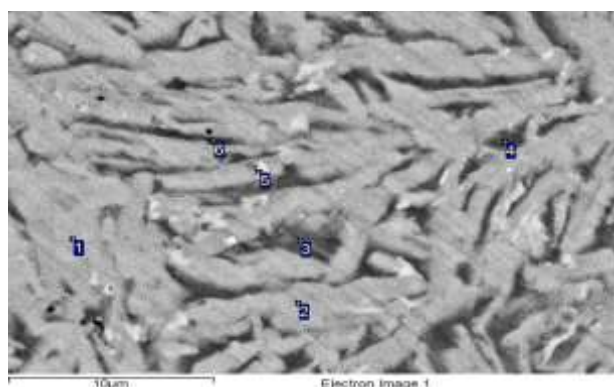
Для изучения влияния исходного состава порошковых реагентов на микроструктуру синтезируемых материалов при СВС-экструзии, были проведены исследования на следующих объектах исследования: 3Ti-2Al-C, 2Ti-1,25Al-C. Основываясь на вышеизложенных исследованиях, нами не были проведены тщательные изучения особенностей микроструктуры пресс-остатков и начального участка экструдированных образцов, т.к. строения характерны для изученной системы 3Ti-Al-2C, рисунок 95.



Spectrum	C	Al	Ti
1	15.01	19.96	65.03
2	13.29	21.03	65.68
3	13.32	21.96	64.73
4	11.97	23.30	64.74

Рисунок 95 - Микроструктура экструдированного МАХ-материала по радиусу

Для системы 2Ti-1,25Al-C микроструктура экструдированного материала по радиусу представлена на рисунке 96. Как показывает спектральный анализ при сканировании по площади поверхности, материал состоит практически из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , зерен карбида титана не наблюдается. Характерный вид имеет микроструктура, представленная в виде вытянутых пластинчатых зерен МАХ-фазы. Анализ показал следы посторонних примесей Cr, Ni, Fe, которые могли попасть при приготовлении образцов для анализа. Результаты РФА приведены на рисунке 97.



Spectrum	C	Al	Ti	Cr	Fe	Ni
1	15.20	11.82	72.98			
2	13.57	14.61	71.82			
3	3.91	47.09	49.00			
4	4.43	43.14	52.42			
5	11.43	18.25	55.99	2.57	9.99	1.77
6	39.75	21.27	38.98			

Рисунок 96 - Микроструктура системы 2Ti-1,25Al-C

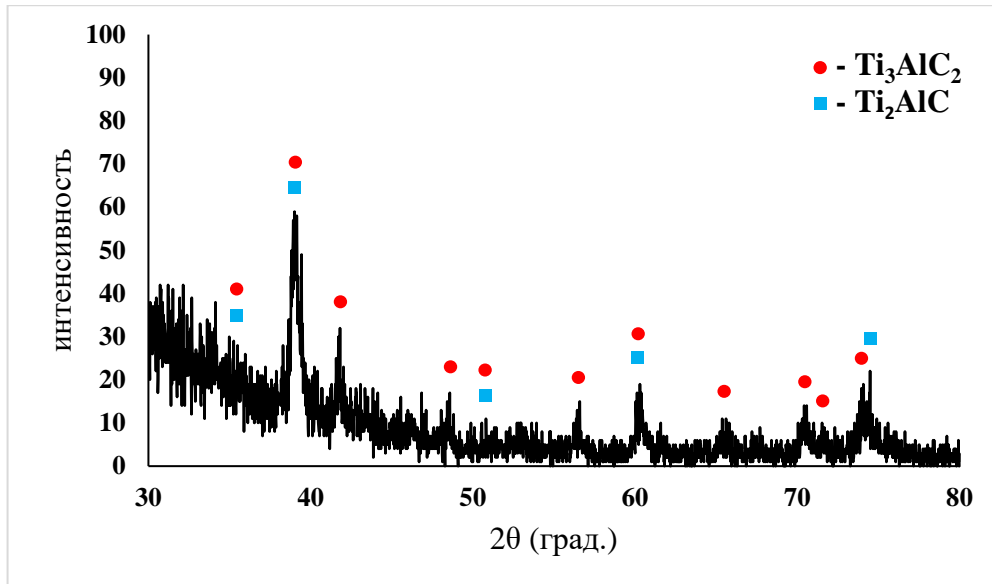
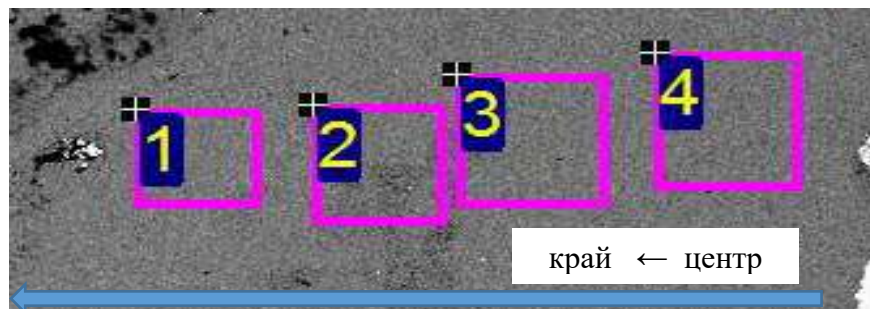


Рисунок 97 – Результаты РФА образцов состава 2Ti-1,25Al-C

Для состава 3Ti-2Al-C микроструктура экструдированного материала по радиусу представлена на рисунке 98. По результатам спектрального анализа материал по всему радиусу состоит из МАХ-фазы. Карбид титана не наблюдается, рисунок 99.



Spectrum	C	Al	Ti
1	9.51	23.03	67.46
2	11.74	22.70	65.56
3	9.47	22.90	67.63
4	8.95	22.68	68.38

Рисунок 98 - Микроструктура системы 3Ti-2Al-C

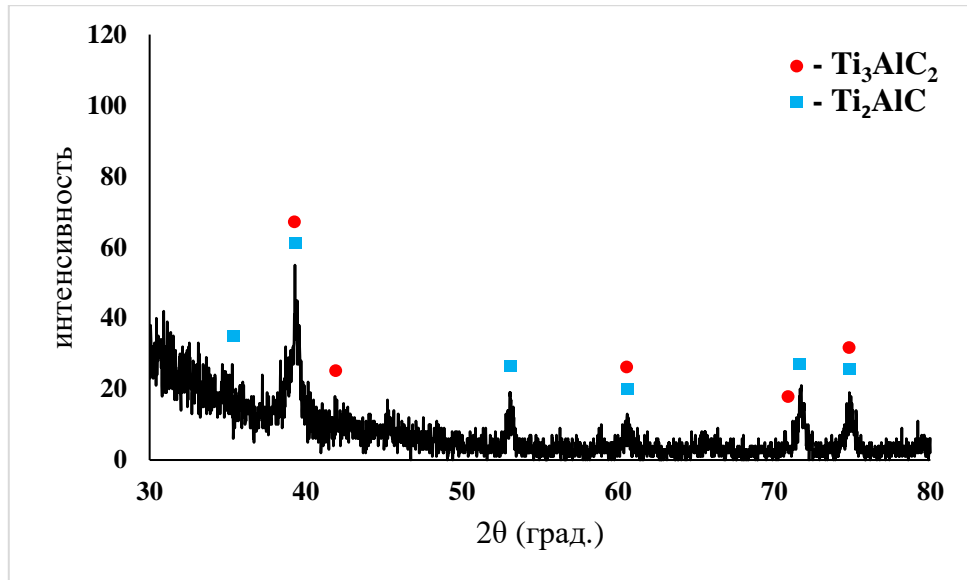
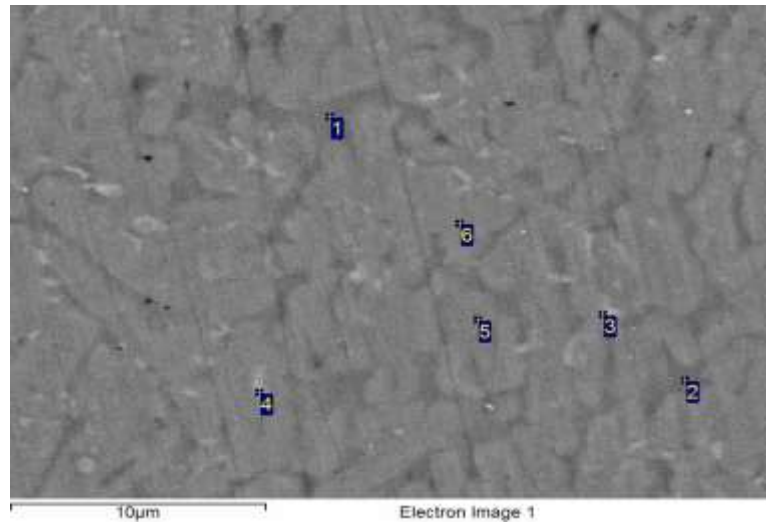


Рисунок 99 - Результаты РФА материала 3Ti-2Al-C

Характерный вид имеет микроструктура, представленная в виде вытянутых пластинчатых зерен МАХ-фазы, рисунок 100. Спектральный анализ показал следы посторонних примесей Si, которые могли попасть при приготовлении образцов для анализа.



Spectrum	C	Al	Si	Ti
1	1.70	35.91		62.40
2	2.74	36.39		60.87
3	7.29	19.25	1.32	72.14
4	9.10	18.51	1.29	71.10
5	9.06	19.49		71.45
6	9.04	18.95		72.01

Рисунок 100 - Микроструктура системы 3Ti-2Al-C

Таким образом, при сопоставлении полученных результатов с рентгенофазовым анализом можно сделать вывод, что исходный состав синтезируемого материала влияет на конечный его состав. Варьируя технологическими параметрами СВС-экструзии и исходным составом реагентов возможно получение изделий заданной структуры и состава.

К жаростойким металлическим материалам и сплавам, относят материалы стойкие против интенсивного окисления в воздухе или в смеси воздуха с газообразными продуктами сгорания топлива при температуре 800-1100°C [130, 277]. Жаростойкость материала обеспечивается за счёт образования на его поверхности при высоких температурах тонкого слоя оксида, изолирующего сплав от непосредственного контакта с кислородом и препятствующего интенсивному окислению. Способность оксидной плёнки защищать сплав от активного взаимодействия с кислородом определяется главным образом механической плотностью плёнки, прочностью её сцепления с основным материалом, а при высоких температурах и сопротивлением оксида диффузионному проникновению ионов металла и кислорода. Жаростойкость материалов характеризуется изменением массы на единицу поверхности за время пребывания при данной температуре.

Основой жаропрочных сплавов, применяемых в авиастроении, являются никель и сплавы никель-железо и кобальт-никель. Однако высокотемпературные оксиды этих металлов (особенно оксиды железа и кобальта) не обеспечивают достаточно эффективной защиты от диффузионного проникновения реагирующих компонентов. Для получения на поверхности указанных материалов оксидной плёнки с высокой защитной способностью они должны содержать хром. Этот металл, обладая более высокой теплотой окисления, чем другие компоненты сплава, образует при высокой температуре на поверхности сплавов плёнку тугоплавкого оксида хрома Cr_2O_3 , защитная способность которого выше, чем у оксидов никеля, железа и кобальта. Другим элементом, способным создавать эффективные защитные оксидные плёнки, особенно на никелевых и никель-железных сплавах, является алюминий. При содержании хрома в сплаве 10-16%

достаточно 3-4% алюминия для образования при высокотемпературном окислении плёнки оксида алюминия Al_2O_3 , которая может обеспечить более надёжную защиту, чем Cr_2O_3 . На окалиностойкость жаропрочных сплавов положительно влияют малые добавки некоторых активных элементов (кальций, иттрий, церий, лантан и т.п.) [130].

Лабораторные испытания на жаростойкость полученных материалов методом СВС-экструзии проводили согласно стандартной методике по ГОСТ 21910-76. В качестве образцов были взяты цилиндрические стержни диаметром 3 мм, длиной 30 мм по 3 шт каждого исследуемого состава. Образцы помещали в печь с окислительной атмосферой при температуре $900^\circ C$ и выдерживали в течении 2, 4, 9, 16 часов соответственно. Образцы были размещены в специальных керамических тиглях, которые перед э испытаниями были прокалены до постоянной массы. Измерения массы образцов проводили на аналитических весах Vibra НТ. Рассчитывали удельный прирост массы образцов (q) – увеличение массы окисленного образца за рассматриваемый интервал времени, отнесенное к единице площади окисленной поверхности, рассчитывали по следующей формуле:

$$q = \frac{m_k - m_0}{S},$$

где m_0 – масса образца до испытания, m_k – масса образца после испытаний, S – площадь окисляемой поверхности.

В работе также рассчитывали истинную скорость прироста массы образцов (V_q) – значение первой производной по времени от удельной потери массы окисленного образца, рассчитывали по следующей формуле:

$$V_q = \frac{dq}{dt} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt},$$

где dt – время нахождения образцов в печи, dm – изменение массы образцов в установленный интервал времени.

Истинную скорость проникновения коррозии в образец (V_h) – значение первой производной по времени от глубины равномерной коррозии окисленного образца, рассчитывали по формуле:

$$V_h = \frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dq}{dt} = \frac{1}{\rho \cdot S} \cdot \frac{dm}{dt},$$

где ρ – плотность образца после окисления, dh – толщина окисленного слоя.

Для сравнения полученных значений по жаростойкости с применяемыми на данный момент жаропрочными сплавами, были проведены испытания в тех же температурных и временных условиях сплава ЭП 741НП (6Х9Н5816В). В качестве модельных образцов были использованы прямоугольного сечения пластины длиной 15 мм, шириной 10 мм и толщиной 6 мм.

Для всех исследуемых образцов в первые часы (до 4 часов) наблюдается максимальный прирост массы, такая же зависимость характерна для жаропрочных сплавов, рисунок 101. За первые часы на поверхности образцов происходит образование окисных пленок, которые при последующем препятствуют проникновению кислорода внутрь и прирост массы прекращается. Установлено, что скорость окисления образцов после 4 часов также выходит на плато, рисунок 102. Установленные скорости окисления для образцов из материалов на основе МАХ-фазы находятся на уровне никелевого жаропрочного сплава ЭП 741НП, при этом для составов 3Ti-2,3Al-2C и 3Ti-2Al-1C эти значения ниже в 1,5 - 1,7 раза и составляют 0,6 г/м²·ч.

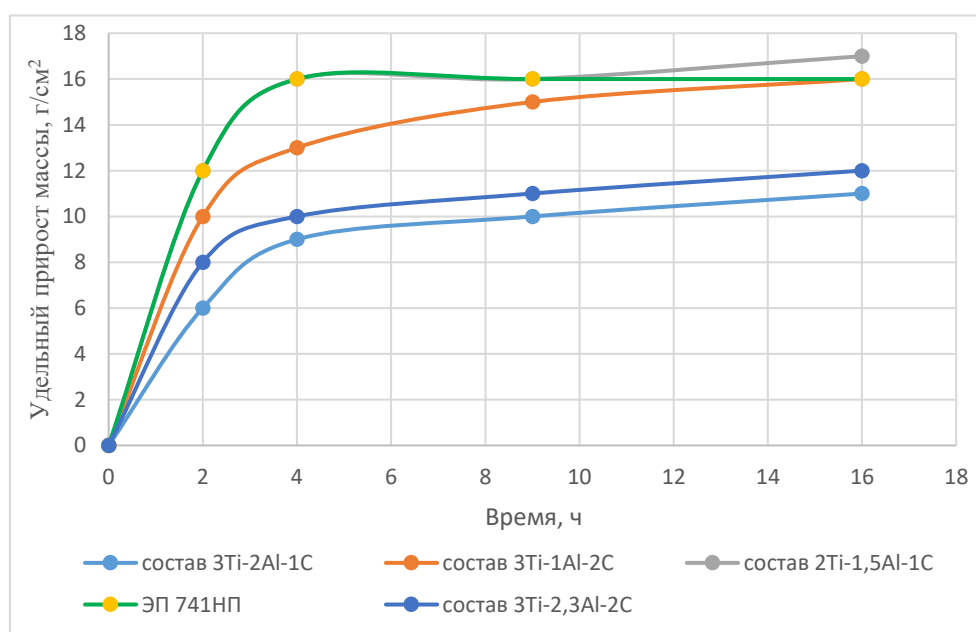


Рисунок 101 – Прирост массы испытуемых образцов

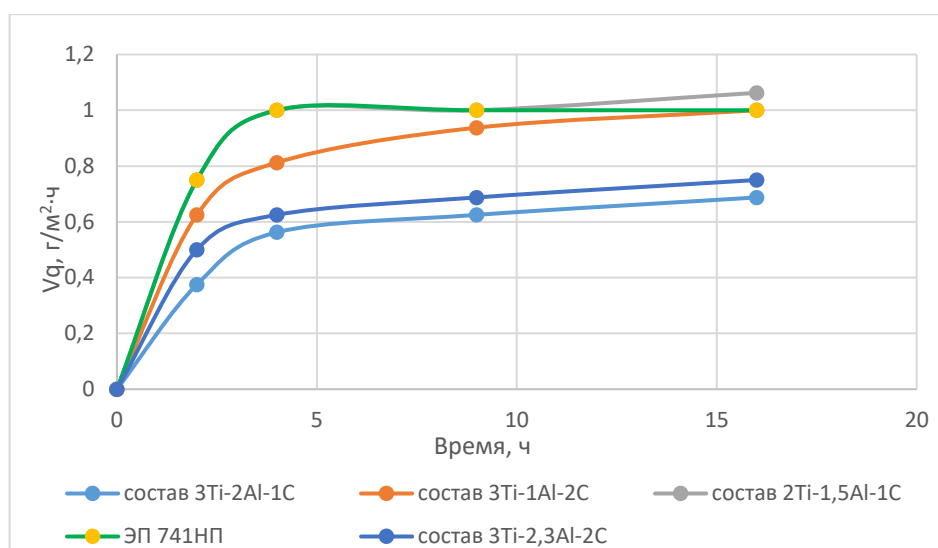


Рисунок 102 – Зависимость истинной скорости окисления от времени выдержки в печи

Результаты измерения жаростойкости образцов для составов 3Ti-2,3Al-2C и 3Ti-1Al-2C при температуре 950°C в окислительной атмосфере воздуха в течении 10 часов приведены в таблице 31.

Таблица 31 - Жаростойкость образцов на основе МАХ-фазы

Состав	q, г/м ²	V _q , г/м ² ·ч
3Ti-2,3Al-2C	11,4	1,14
3Ti-1Al-2C	64,09	6,41

Полученные образцы были испытаны на термоудар при следующих условиях: выдержка при 950°C в окислительной атмосфере в течение 20-30 мин, после чего выдержка при температуре 25°C в течение 20-30 мин с трехкратным циклом. После испытаний проводили анализ структуры: появление трещин и расслоений. В результате проведения испытаний установлено, что после термоциклирования - трещины и расслоения в образцах не возникли. На рисунке 103 приведены фото до и после испытаний.



Рисунок 103 - Фото образца до и после испытаний, состав 3-1-2

Для образцов следующих стехиометрических составов: $3\text{Ti}-2\text{Al}-1\text{C}$, $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$, $3\text{Ti}-2,3\text{Al}-2\text{C}$ были проведены измерения удельного электросопротивления от комнатной до температуры 900°C с шагом 15 град/мин, рисунке 104. Для всех образцов наблюдается увеличение электросопротивления с увеличением температуры нагрева. Для состава $3\text{Ti}-2,3\text{Al}-1\text{C}$ удельное сопротивление минимально и составило $5-6$ мкОм*см при комнатной температуре, и увеличилось до $18-20$ мкОм*см. Для остальных составов удельное сопротивление выше, что может быть связано с меньшим количеством примесей карбидной фазы [254].

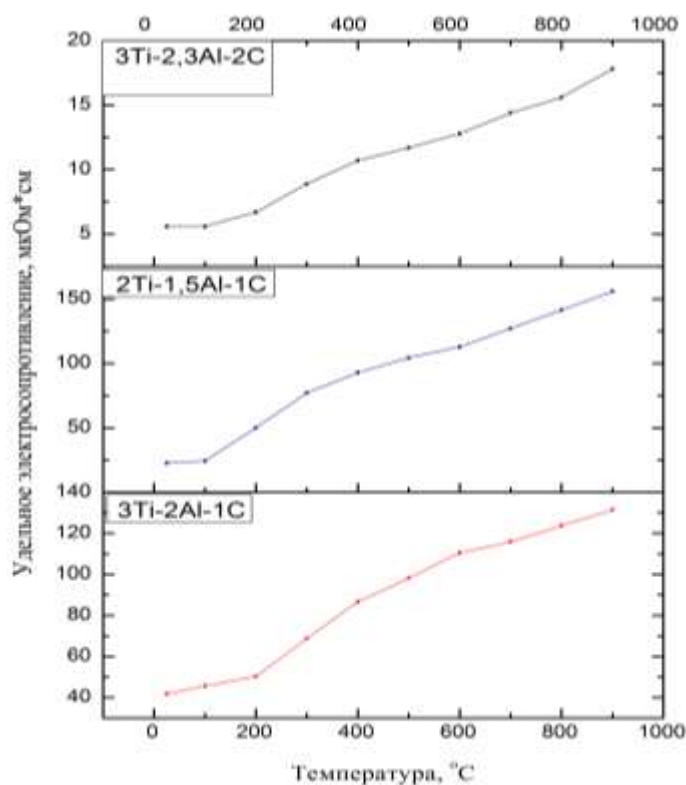


Рисунок 104 – Удельное электрическое сопротивление образцов

Материалы группы СТИМ

Для длинномерных стержней, полученных из материалов марки СТИМ характерна матричная структура: хрупкие износостойкие частицы (на рисунке 105 - темные зерна), округлого или дендритного вида расположены в металлической матрице (светлое пространство). Эти материалы имеют твердость 80 - 95 НРА, плотность 3,5 - 5,5 г/см³ и средний размер зерна 1-5 мкм. Некоторые характеристики полученных СВС-электродных материалов марки СТИМ приведены в таблице 32.

Таблица 32 – Характеристики СВС-электродов марки СТИМ

Марка сплава	Износостойкая составляющая	Матрица	Плотность, г/см ³	Средний размер зерна, мкм	Микротвердость, НРА
СТИМ-2/20Н	TiC	Ni	5,6	5-6	80.5
СТИМ-2/30Н	TiC	Ni	5,8	3-3.5	79
СТИМ-2/30К	TiC	Co	5,8	3-5	85
СТИМ-3/10Н	TiC-Cr ₃ C ₂	Ni	5,4	3-4	92
СТИМ-3/20СГ	TiC-Cr ₃ C ₂	Fe	5,6	2-4	90
СТИМ-4	TiB ₂	Ti	4,2	1-2	86
СТИМ-6Н	TiC-TiB ₂	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	3,7	0.04-1.5	более 95

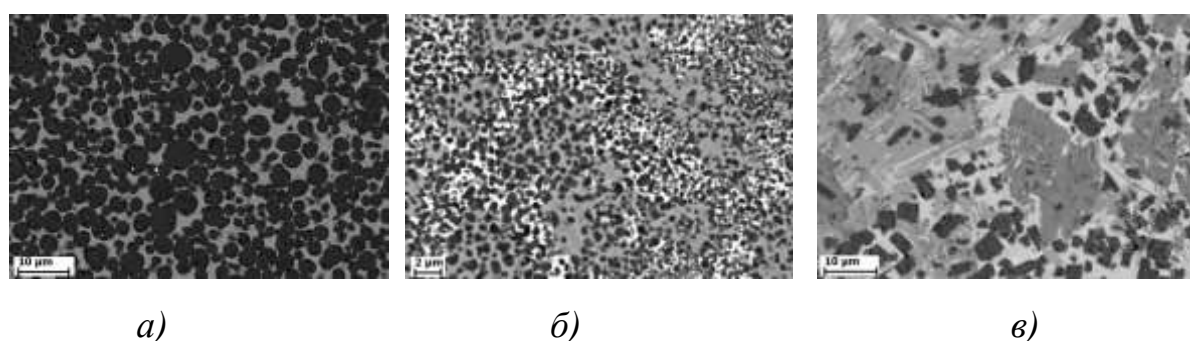


Рисунок 105 - Микроструктура полученных стержней: а – СТИМ - 2/30К, б – СТИМ - 3/10Н, в – СТИМ - 4

На основе экспериментальных данных было установлено значительное уменьшение размера зерна от центра к периферии. К примеру, для состава на

основе TiC-Ni (СТИМ-2/30Н) количественно происходит уменьшение размера зерна TiC от 3-5 мкм (в центре образца) до 1-3 мкм на поверхности, рисунок 106. Такое измельчение зерна происходит в результате быстрого остывания поверхностных слоев экструдированного образца и особенностей напряженного состояния материала при сдвиговом деформировании в ходе процесса выдавливания [210].

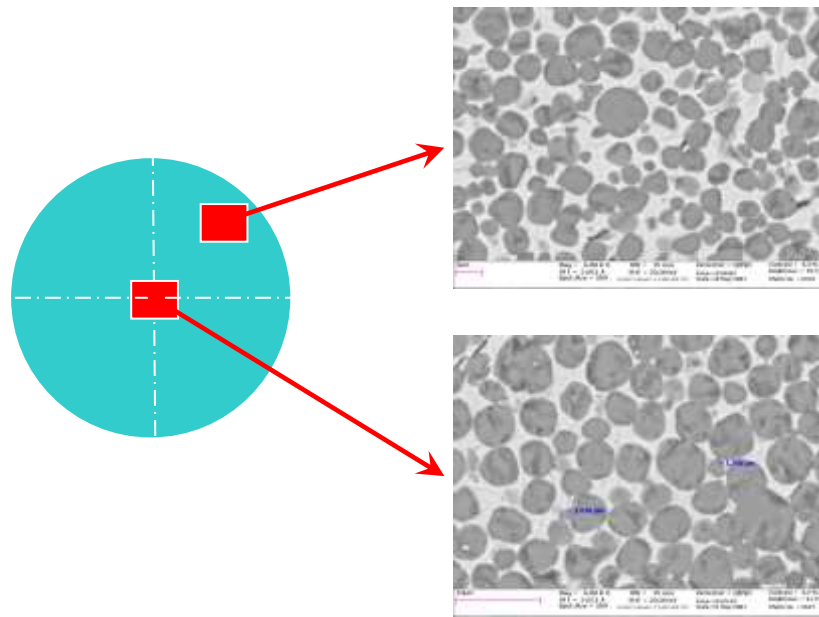


Рисунок 106 - Характерная микроструктура экструдированных образцов, марки СТИМ - 2/30Н

При синтезе материала на основе TiC-Co-W без последующего экструдирования образцы представляют брикет с пористостью до 35%, который состоит из следующих фаз: TiC (~50 масс. %), Co (~25 масс. %), W₂C (~5 масс. %) и TiO (~20 масс. %). В материале также наблюдается свободный углерод (из-за его аморфности его не видно на рентгенограмме), который из-за его большего сродства титана с кислородом остался непрореагированным. После СВС-экструзии образцы состоят из фаз: TiC (70 масс. %), Co (25 масс. %), W₂C (5 масс.%). Оксида титана во всем объеме образцов не обнаружено. Таким образом, можно утверждать, что условия экструдирования предотвращают попадание кислорода в зону горения и

синтеза материала. За счет высоких степеней деформации при экструзии образцы получены с пористостью 1-2%.

На рисунке 107 приведена макроструктура полученного электрода, на которой видно, что пористость составляет не более 1 - 2%. Это произошло за счет высокотемпературного деформирования и больших степеней деформации при СВС-экструзии.

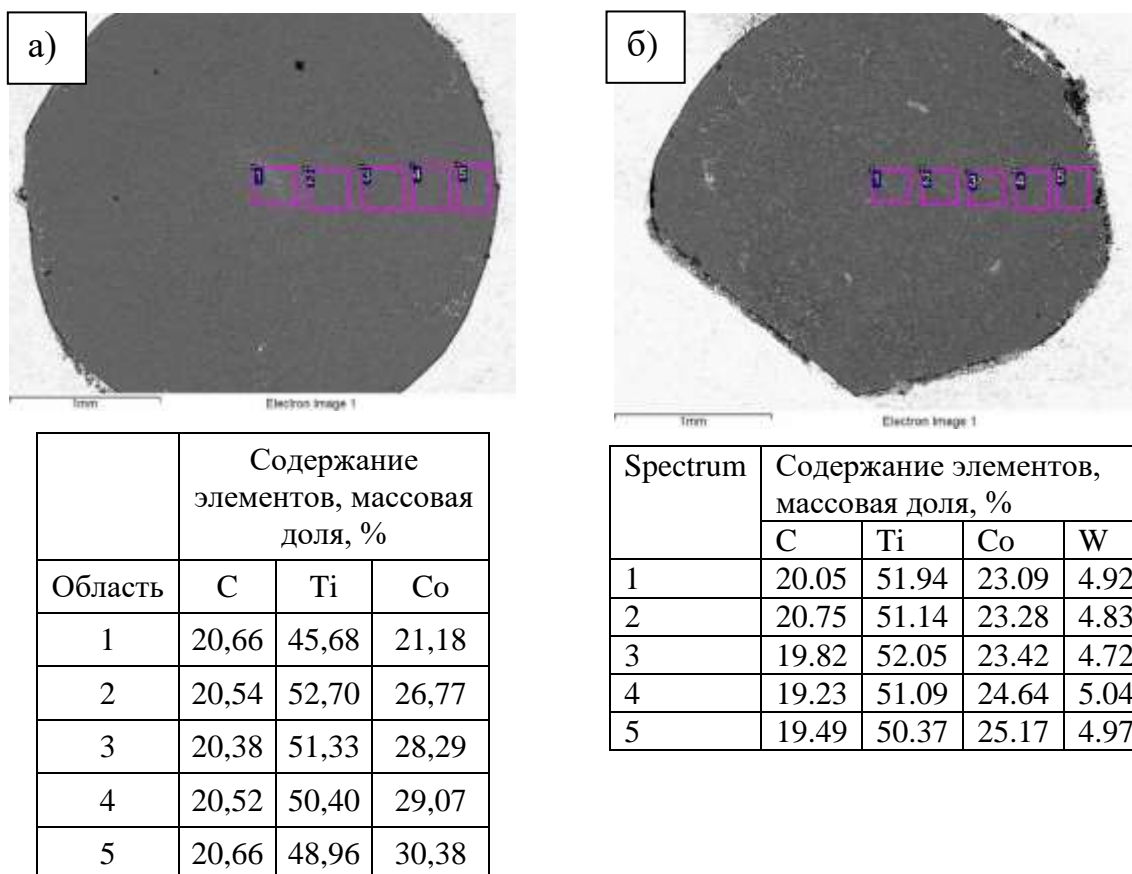


Рисунок 107 – СЭМ образцов на основе: а – TiC-30 масс.% Co, б – TiC-25 масс.% Co-5 масс.% W₂C

Ранее в работах [170, 210] было показано характерное матричное строение экструдированных образцов: твердосплавные частицы карбида титана TiC, близкие по форме к сферическим, расположены в металлической матрице кобальта. Характерные размеры зерен в произвольном направлении (в продольных и поперечных шлифах) примерно одинаковы, что дополнительно указывает на сфероподобность зерен карбида титана. Размеры TiC составляют от 1 до 10 мкм.

Локально по объему расположены частицы W_2C сферической формы размерами 1-3 мкм (белые области на рисунке 108).

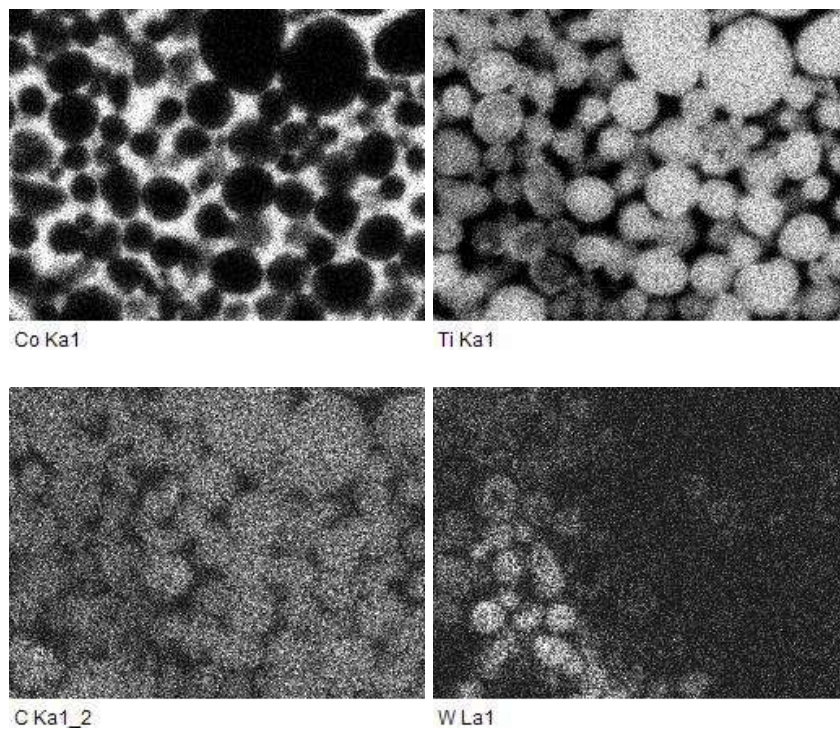
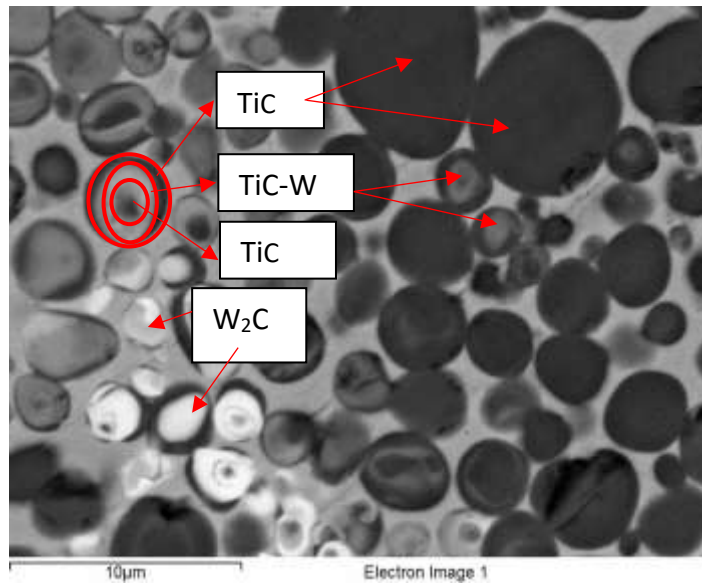
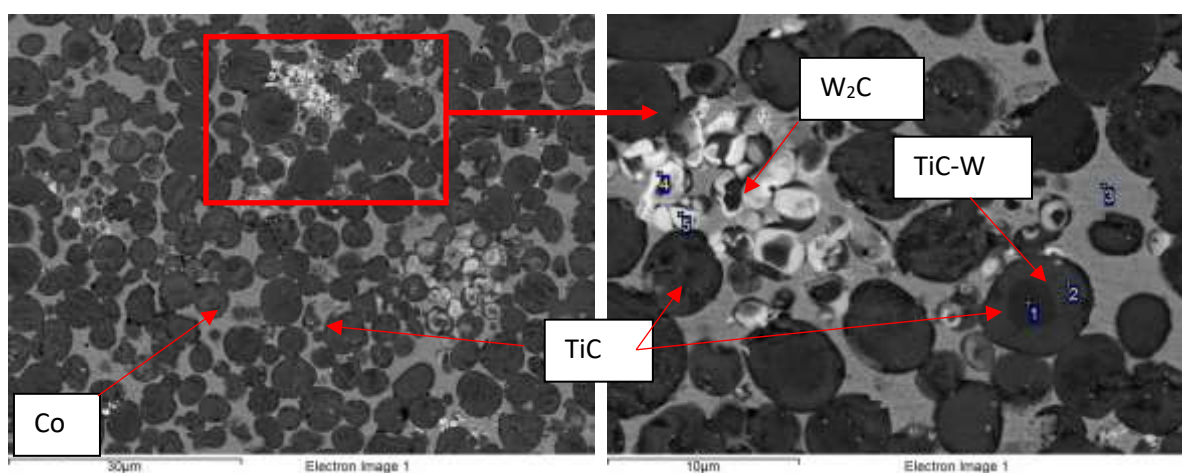


Рисунок 108 - Характерный вид микроструктуры экструдированных СВС-материалов

Характерной особенностью структуры полученных материалов является наличие твердосплавных зерен с кольцевой структурой, рисунок 109, которая соответствует карбиду титана и нестехиометрическому карбиду титана с внедренными в кристаллическую решетку атомов вольфрама. На микроструктуре

это выражено чередованием в зерне светлых и темных областей, характерных для TiC и TiC-W. Также это подтверждает характеристическое изображение элементов при рентгеноспектральном анализе. Из рисунка видно, что спектры вольфрама частично накладываются на титановые, а в местах где наблюдаются стехиометрические зерна W_2C эти области окрашены в более яркие цвета.



Spectrum	C	Ti	Co	W
1	27.49	72.51		
2	25.76	67.40	1.29	5.55
3	15.64	3.26	81.09	
4	19.04	18.19	1.43	61.34
5	18.79	25.67	2.15	53.39

Рисунок 109 - Микроструктура и рентгеноспектральный анализ СВС-электрода

За счет образования дисперсноупрочняющей фазы W_2C микротвердость электрода повысилась до 30% по сравнению с СВС-электродами на основе TiC-Co, таблица 33. При этом плотность электрода незначительно выросла до $5,9 \text{ г/см}^3$. Пористость полученных материалов, как и в случае без W_2C , находится на уровне 1-2%.

Таблица 33 - Состав и характеристики полученных образцов

Состав материала	Состав СВС-электрода, масс.%			Микротвердость, кг/мм ²	Плотность, г/см ³	Пористость, %
	TiC	W ₂ C	Co			
TiC-30 масс.% Co	70	-	30	800-950	5,7-5,8	1-2
TiC-25 масс.% Co-5 масс.% W ₂ C	70	5	25	1150-1200	5,8-5,9	1-2

В результате испытаний выявлено, что для СВС-экструзии материала Ti-B наиболее перспективно использование в качестве исходной компоненты порошка титана марки ПТС. Пористость таких стержней составляет 4%. Стержни с исходной компонентой титана ПТОМ и ПТМ имеют пористость 8%. Это можно объяснить тем, что при использовании титана марки ПТС температура горения выбранного состава выше на 170-250 °С, чем при использовании титана марок ПТОМ и ПТМ, что приводит к увеличению интервала времени, при котором материал обладает способностью к высокотемпературному деформированию. Это приводит к улучшению способности к формованию синтезированного материала и при экструзии заполнению в большей степени пор в стержне, таблица 34.

Таблица 34 - Плотность и пористость стержней полученным методом СВС-экструзии

	TiB-30% Ti (теоретическая)	Ti(ПТОМ)	Ti(ПТМ)	Ti(ПТС)
ρ , г/см ³	4,71	4,30	4,32	4,52
Пористость, %	0	8	8	4

Микротвердость стержня, полученного с применением в качестве исходной компоненты титана марки ПТОМ, значительно ниже микротвердости стержня, полученного с применением в качестве исходной компоненты титана марки ПТМ и ПТС, таблица 35. Это объясняется наличием пор больших размеров в первом образце по сравнению со стержнями, полученными при использовании титана марки ПТМ и ПТС.

Таблица 35 - Микротвердость стержней, полученных методом СВС

Н _μ Ti(ПТОМ), в продольном сечении	Н _μ Ti(ПТОМ), в поперечном сечении	Н _μ Ti(ПТМ), в продольно м сечении	Н _μ Ti(ПТМ), в поперечно м сечении	Н _μ Ti(ПТС), в продольно м сечении	Н _μ Ti(ПТС), в поперечно м сечении
537	978	963	1024	1112	1240

В работе [271] изучена микроструктура поперечного сечения экструдированного материала, рисунок 110, при различных степенях деформации схожа и состоит из частиц бориды титана (темно-серые области), расположенных в матрице титана (светло-серая область). На основе литературных данных ранее было установлено, что предпочтительный рост кристалла монобориды титана в направлении (010) является причиной образования TiB в форме волокон или усов, длина которых многократно превышает поперечные размеры. В поперечном сечении волокна образуют шестиугольники, ограниченные плоскостями (100), (101) и (101̄). В микроструктуре полученных материалов зерна TiB на поверхности образца за счет более высоких напряжений, направленных вдоль течения материала, и трения об стенки пресс-формы, преимущественно имеют продольную ориентацию. Эти зерна имеют неправильную многоугольную форму в поперечном сечении с размерами от 1-2 мкм до 5-6 мкм. В центральной части образца на материал действуют меньшие по величине напряжения, за счет чего волокна TiB в меньшей степени выстраиваются по направлению течения материала и ориентируются в двух направлениях. За счет более медленного теплоотвода по

сравнению с поверхностью при остывании зерна в центре укрупняются, и имеют размеры до 8-10 мкм в поперечном сечении, а в продольном направлении [010] - толщина волокон составляет от 1 мкм до 2-5 мкм и длины от 2-3 мкм до 40-45 мкм.

По площади сечения шлифа наблюдаются примеси в исходных компонентах железо, хром и никель (спектр 1 на рисунке 111), но учитывая результаты РФА, их не более 5 масс%. На основе результатов энергодисперсионного анализа и РФА установлено, что при синтезе и последующем высокотемпературном деформировании бор частично растворяется в расплавленном титане с образованием твердого раствора Ti_6B , рисунок 112. Отметим, что при СВС без деформирования материал получен с пористостью до 45-50%, при этом распределение структурных составляющих по объему неравномерное. Горение и высокотемпературное деформирование материала приводит к равномерности распределения структурных составляющих, а также снижению пористости до 2-4%.

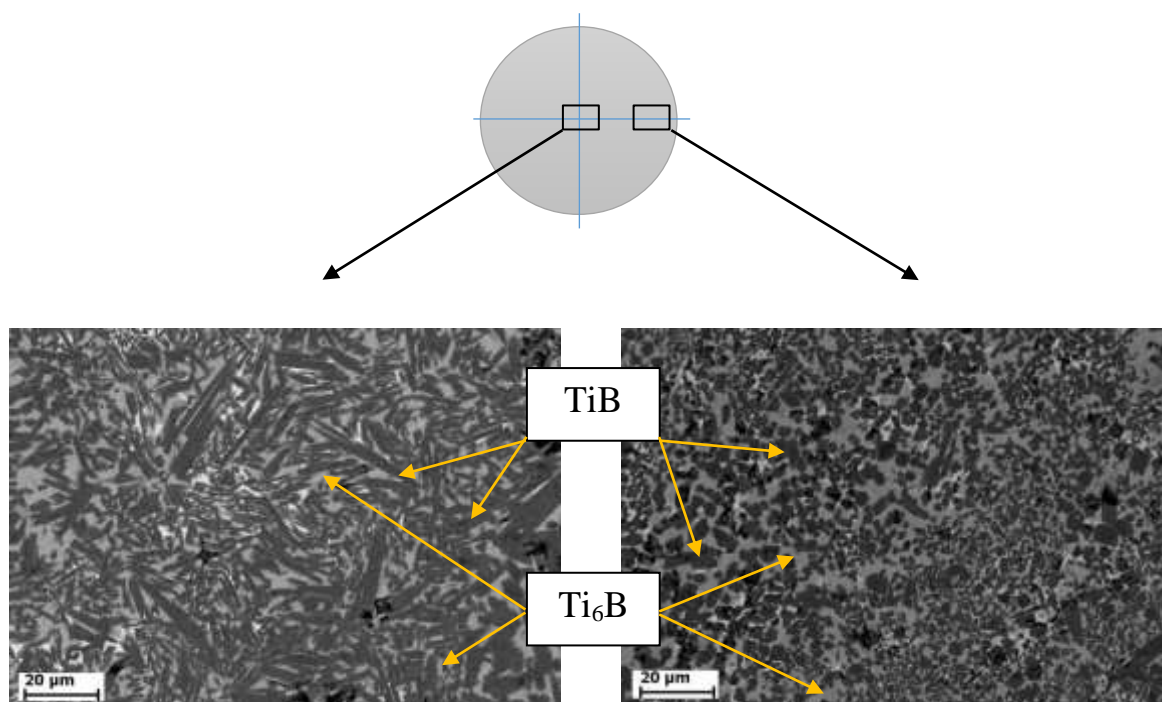
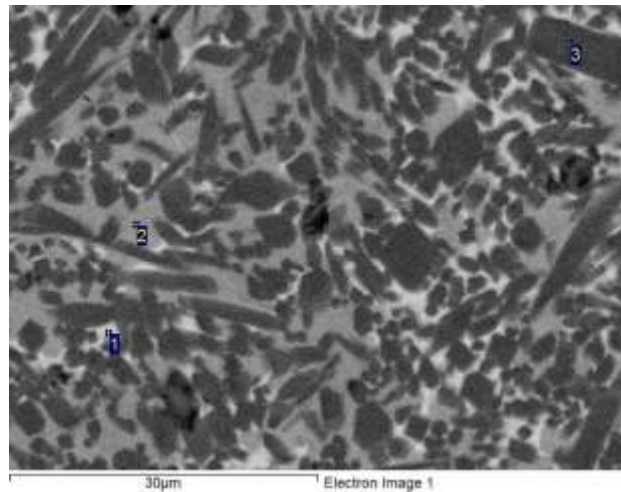


Рисунок 110 - Микроструктура поперечного сечения материала, полученного в условиях горения и высокотемпературного деформирования



Spectrum	B	O	Ti	Cr	Fe	Ni
1	19.02		72.26	0.82	7.18	0.72
2	4.46	3.66	91.58		0.30	
3	31.39		68.59		0.02	

Рисунок 111 - Микроструктура и энергодисперсионный анализ элементов в материале, полученном в условиях горения и высокотемпературного деформирования

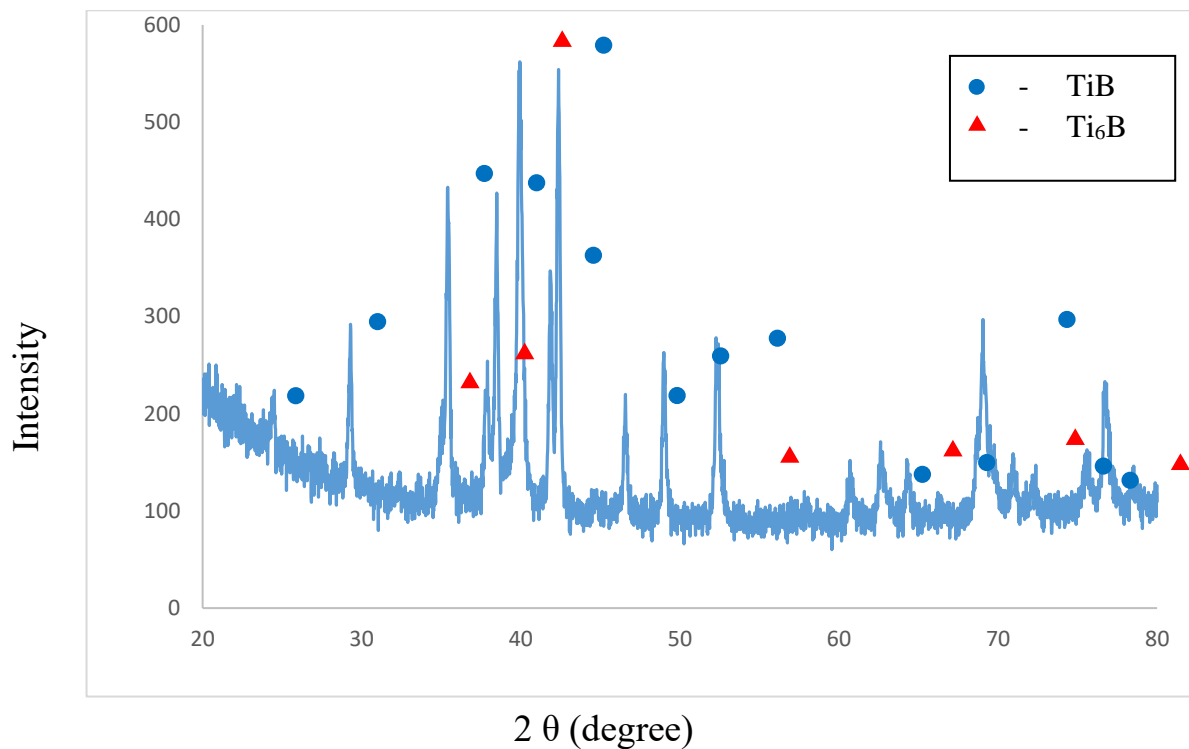


Рисунок 112 - Результаты РФА керамических материалов

Полученные материалы были подвергнуты окислению при температурах 900°C и 1100°C. Окисление образцов проходит с прибытью массы за счет образования окисных пленок, рисунок 113.

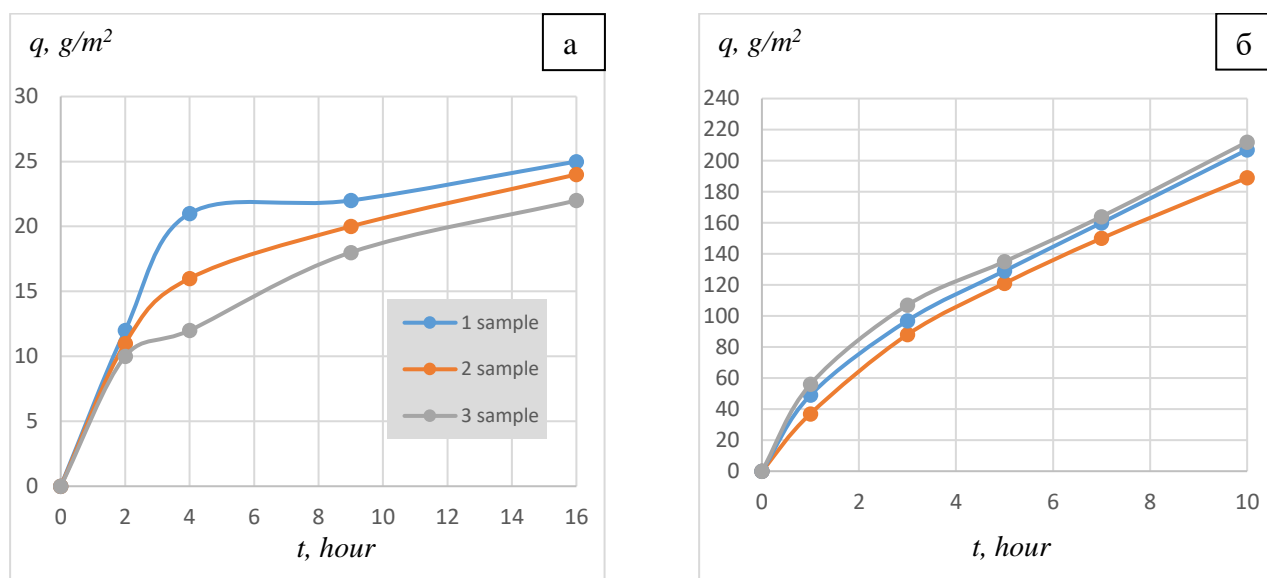
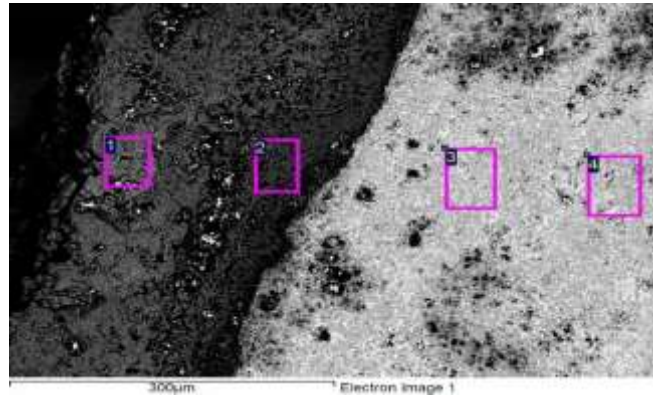


Рисунок 113 - Удельный прирост массы испытуемых образцов при: а - 900°C, б - 1100°C

Установлено, что после выдержки в печи образцов при температуре 900°C в течении 15 часов на их поверхности толщина окисленного слоя составила 80-120 мкм, а при температуре 1100°C в течении 10 часов толщина этого слоя составила 170-200 мкм, рисунок 114. Для первых часов окисления средняя скорость проникновения коррозии в окисленный образец составила 10-13 мм/год, а после 5 часов выдержки при температуре окисления 900°C упала до 2-4 мм/год, рисунок 113. Для температуры 1100°C эта зависимость стала выходить на плато после 6-7 часов окисления, при этом средняя скорость проникновения коррозии в окисленный образец составила 4-5 мм/год, рисунок 115.



Spectrum	B	O	Ti	Fe
1	4.96	50.75	42.82	1.47
2	2.40	48.63	48.20	0.77
3	22.43	0.22	75.77	1.58
4	21.75	2.50	74.00	1.75

Рисунок 114 - СЭМ образца после окисления при 1100°C в течении 10 часов

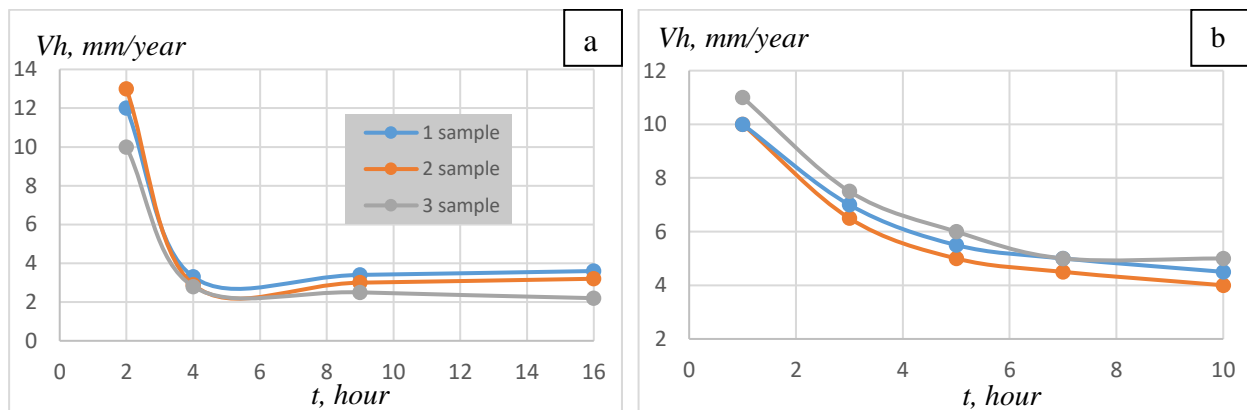
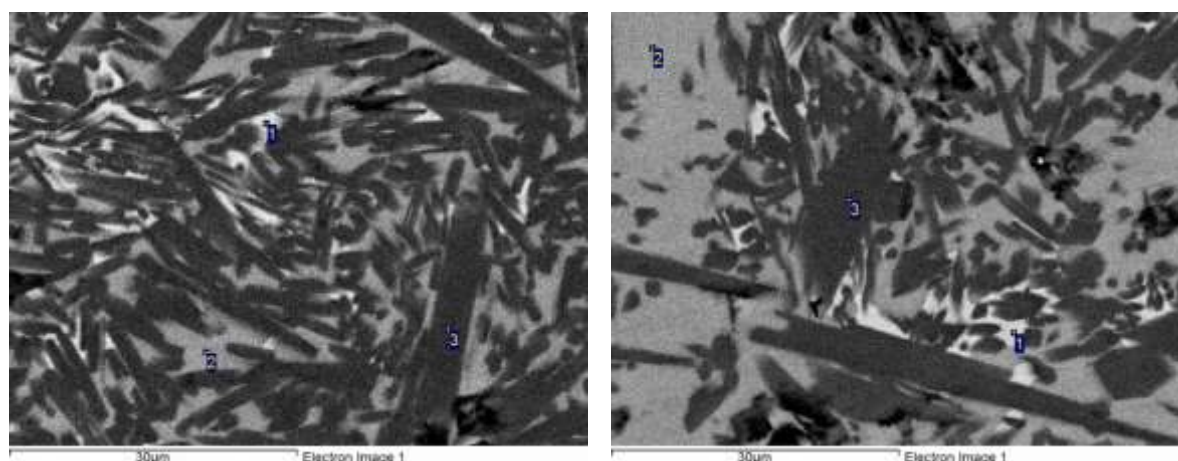


Рисунок 115 - Средняя скорость проникновения коррозии в окисленный образец при: а - 900°C, б - 1100°C

После окисления в материале не были замечены структурные и химические изменения, зерна TiB практически не увеличились в размерах в обоих направлениях, а также не были обнаружены трещины и поры по всему объему, рисунок 116. Измеренная микротвердость при нагрузке 100 г до и после окисления составила 12-13 и 11-12 ГПа соответственно. На основе установленных данных, можно утверждать, что полученные материалы обладают термостабильностью при температурах до 1100°C.



Spectrum	B	O	Ti	Cr	Fe	Ni
1	7.84	3.23	67.50	2.12	17.94	1.38
2	0.35	4.29	95.33		0.04	
3	27.28		72.68		0.04	

Spectrum	B	O	Ti	Cr	Fe
1	23.52		66.21	1.73	8.54
2	5.00	4.76	90.23		
3	30.13		69.86		0.01

а)

б)

Рисунок 116 - Микроструктура и энергодисперсионный анализ элементов после окисления при 1100°C: а – центральная часть, б – поверхность образца.

Была исследована возможность длинномерных образцов на основе TiB_2 с комбинированной связкой (80 масс.% Fe-20 масс.% Ti) методом СВС-экструзии в соответствии с приведенными составами в таблице 36.

Таблица 36 - Состав используемых порошков

Наименование состава, масс. %	Химический состав элементов, % масс.		
	титан	бор	железо
70 $TiB_2+(80\%Fe-20\%Ti)$	54,3	21,7	24
65 $TiB_2+(80\%Fe-20\%Ti)$	51,9	20,1	28
60 $TiB_2+(80\%Fe-20\%Ti)$	49,4	18,6	32
55 $TiB_2+(80\%Fe-20\%Ti)$	47	17	36
50 $TiB_2+(80\%Fe-20\%Ti)$	44,5	15,5	40

На основе проведенных экспериментальных и теоретических исследований были получены опытные образцы, рисунок 117. Технологические режимы в силу их конфиденциальности по договору с ООО «РУСАЛ ИТЦ» не приведены.

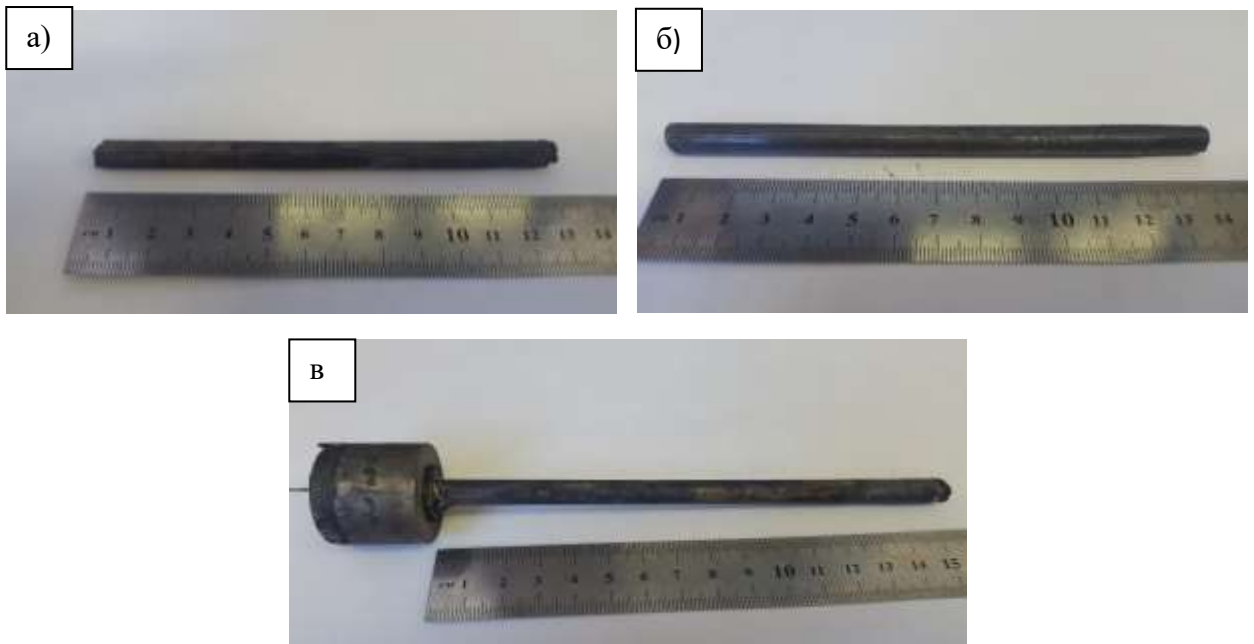


Рисунок 117 - Фото полученных образцов: а - 65 масс.% TiB_2 +(80 масс.% Fe-20 масс.%Ti), б - 55 масс.% TiB_2 +(80 масс.% Fe-20масс.%Ti), в - 50 масс. % TiB_2 +(80 масс % .Fe-20 масс.% Ti)

Для полученных образцов был проведен комплекс материаловедческих исследований, изучены ряд физико-механических характеристик. Некоторые результаты на примере образцов состава 60 масс.% TiB_2 +(80 масс.% Fe-20 масс.% Ti) приведены ниже. Для изучения равномерности распределения структурных составляющих в полученных стержнях образец был разрезан согласно рисунку 118. Красным цветом выделены исследуемые места с соответствующим цифровым обозначением.

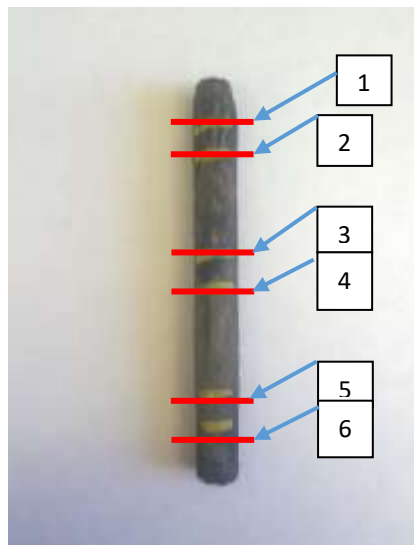


Рисунок 118 - Места разреза образца № 03-02-2017-11: 1, 3 и 6 – места съемки РФА; 2, 4 и 5 – места для СЭМ

По результатам проведенного РФА, установлено, что экструдированные стержни в местах съемок 1, 3 и 6, согласно рисунку 119, имеют одинаковый фазовый состав, что указывает на равномерность распределения структурных составляющих по всему объему. Синтезированный материал состоит из основной фазы диборида титана, железа и нитрида титана. Т.к. изначально в шихту было заложено титана в избытке, то при синтезе, имея высокую химическую активность, он прореагировал с азотом, находящимся в окружающей среде, при этом химического взаимодействия между железом не произошло. По результатам количественного анализа нитрида титана составляет 8-10 % масс.

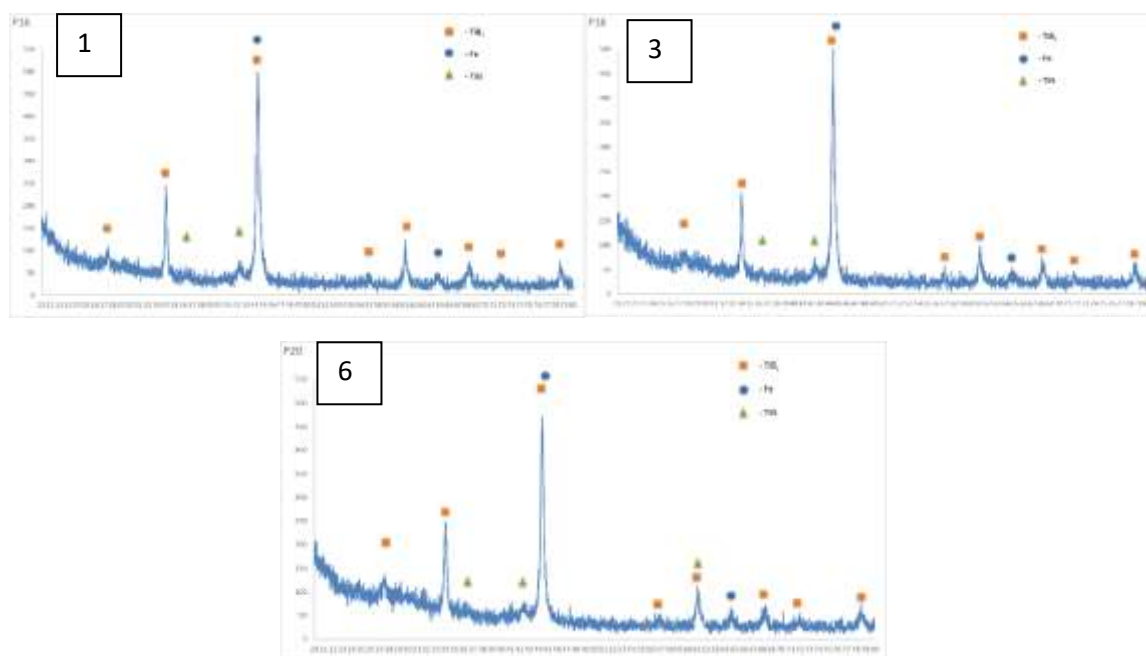
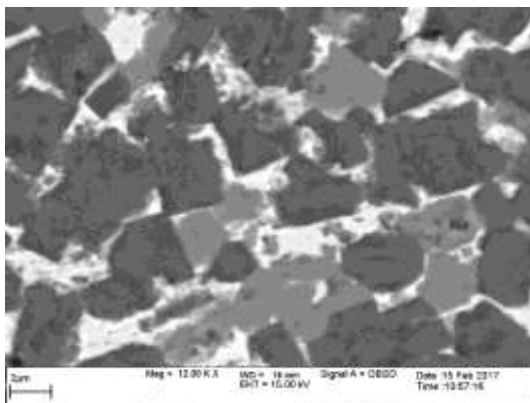
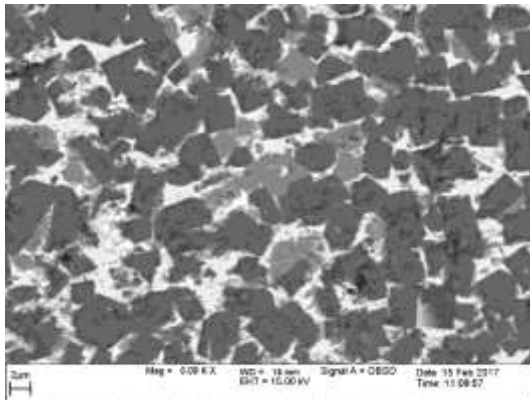
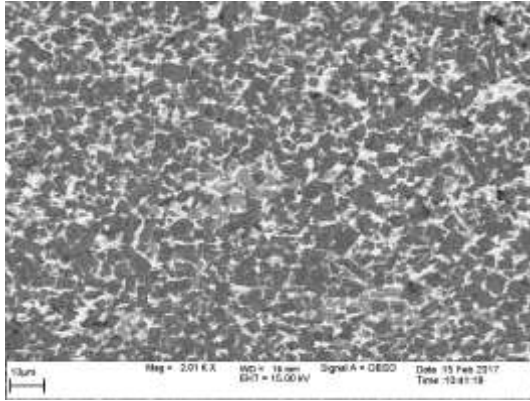


Рисунок 119 - Результаты РФА образца: 1, 3 и 6 – места съемки, согласно рисунку 118

Для изучения равномерности распределения структурных составляющих в полученных стержнях образец № 03-02-2017-11 был разрезан согласно рисунку 118. Исследования проводили аналогичным образом, как для образца № 27-01-17-1, в центре и на периферии стержня по сечению. Микроструктура полученных материалов представляет собой зерна диборида титана характерной гексагональной структуры размерами в длину до 10 мкм и ширину до 2-5 мкм, расположенных преимущественно в матрице железа, рисунок 119. Учитывая, что

титан химически активен и был взят в избытке на 25,6 % масс. по отношению к образованию диборида титана, то при синтезе и последующем деформировании он прореагировал с азотом с образованием химического соединения нитрида титана.

Край образца



Центральная часть образца

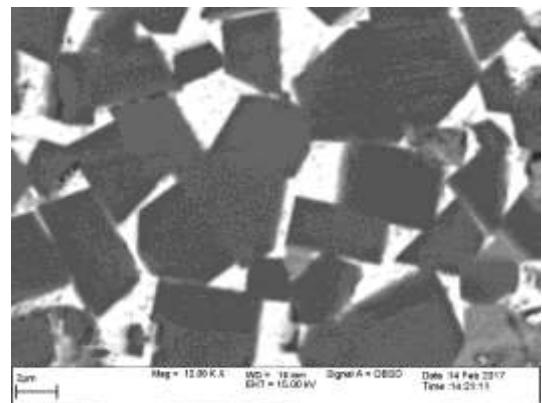
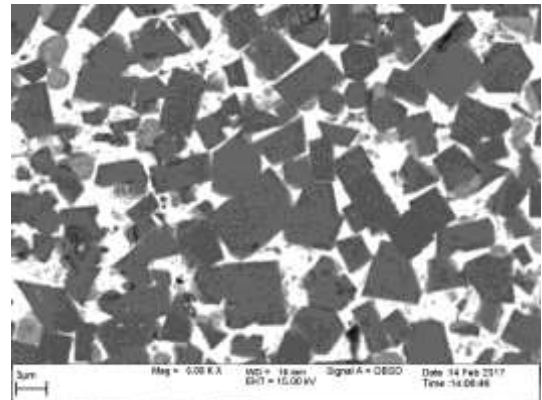
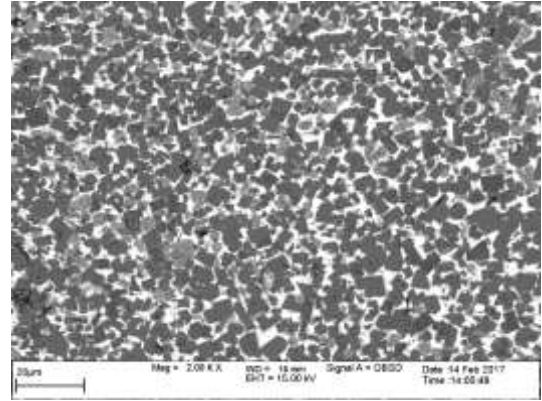
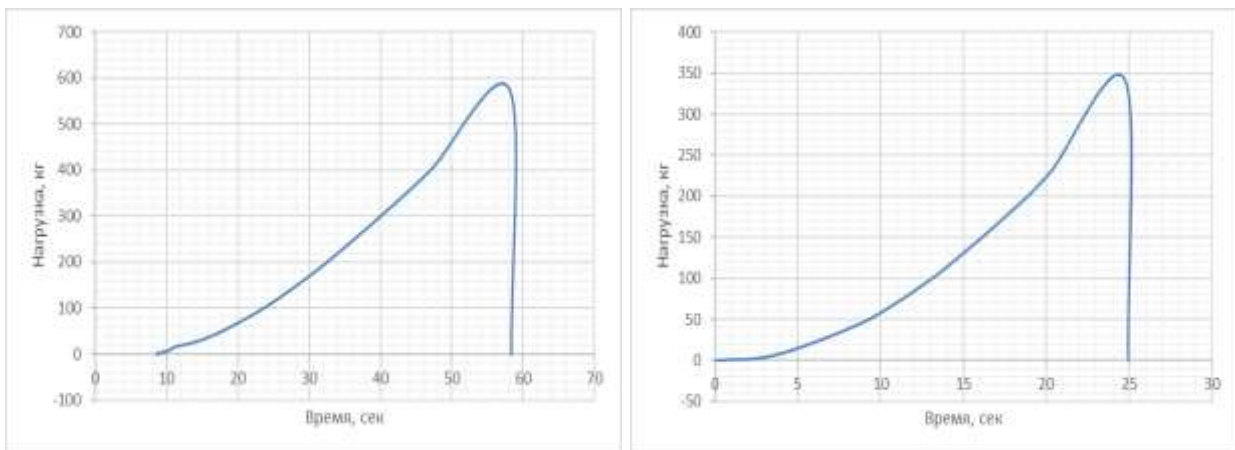


Рисунок 119 - СЭМ образца при разных увеличениях

Как показали исследования, структурные составляющие равномерно распределены по сечению образца. Заметно некоторое укрупнение зерен диборида титана в центральной части. Такое укрупнение структурных составляющих связано

с тем, что центральная часть образца после экструзии находится дольше при повышенных температурах, чем периферийная часть, что приводит к росту зерна при остывании материала. На поверхности же стержня, теплоотвод выше за счет контакта экструдированного материала со стенками калибра и как следствие остывание зерен происходит интенсивнее, за счет чего они вырастают в меньшей степени.

Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Instron 1195 со скоростью нагружения $V_d = 20$ мм/мин, площадь поперечного сечения образца составила $S=22,9$ мм². Диаграмма растяжения приведена на рисунке 120, фото образца до и после испытаний на рисунке 121. Предел прочности на разрыв составил 251 кгс/мм² (2510 МПа). Разрушение произошло хрупкое без относительного удлинения и сужения образца. После термоциклирования по циклу 950°/25°С предел прочности на разрыв составил 188 кгс/мм² (1880 МПа). Предел прочности на изгиб образцов составил 45 кГ/мм²=450кгс/мм²=4500 МПа. Увеличенное содержание диборида титана в образцах повышет их предел прочности.



а)

б)

Рисунок 120 - Диаграмма растяжения образца: а – до термоциклирования, б – после термоциклирования

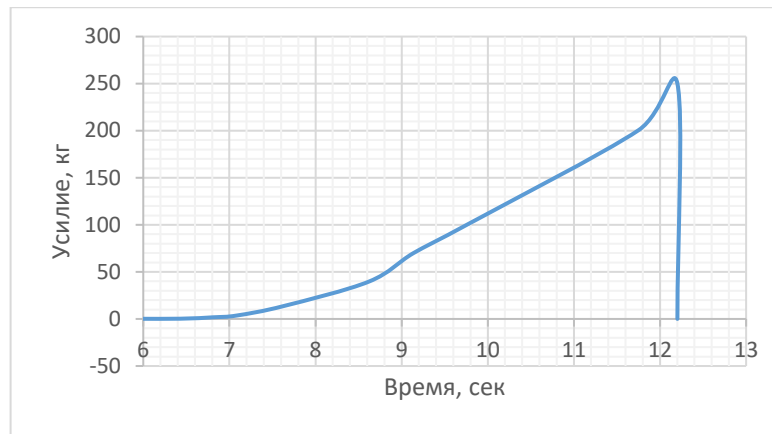


Рисунок 121- Диаграмма испытаний образца на изгиб

Одной из важных областей приложения, полученных образцов методом СВС-экструзии, являются многофункциональные электродные материалы для электроискрового легирования и электродуговой наплавки. Эти методы широко применяются для создания защитных покрытий на металлических и неметаллических материалах, деталей и инструментов, подвергающихся износу и агрессивному воздействию окружающей среды.

Выводы по главе:

1. Проведена модернизация оборудования и пресс-оснастки, внесен ряд новых методических и аппаратурных предложений не только для реализации самого процесса СВС-экструзии, но также и для вспомогательных технологических операций предварительного прессования шихтовых заготовок. На основе проведенных работ был усовершенствован метод СВС-экструзии, повысилась воспроизводимость процесса, а также его производительность. На основе проведенных теоретических и экспериментальных результатов была разработана технологическая схема СВС-экструзии.

2. Установлена роль ключевых параметров СВС-экструзии: технологических (время задержки перед приложением давления, скорость перемещения плунжера прессы, давление прессования, время выдержки синтезированного материала под давлением, температура нагрева) и конструкционных (геометрические параметры формующей матрицы, наличие теплоизоляции) на воспроизводимость процесса,

формирование структуры и свойств материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, керамических материалов с наноразмерной структурой, материалов группы СТИМ, интерметаллидов.

3. Разработаны новые схемы СВС-экструзии, обеспечивающие многоступенчатое деформирование синтезированного материала, повышающего интенсивность его деформирования. Показано, что за счет увеличения степени деформации синтезированного материала, происходит измельчение твердосплавных зерен, увеличение однородности в материале, уменьшение распределения зерен по размерам, в результате чего материал упрочняется.

4. 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.

5. Впервые разработан подход, позволяющий получать материалы с наноразмерными структурными составляющими из порошков исходных реагентов с микронными размерами в одну технологическую стадию за десятки секунд. Показано, что керамического материала с наноразмерными структурными составляющими регулируется процессом горения исходных компонентов в сочетании с высокотемпературным сдвиговым деформированием в условиях СВС-экструзии. Установлено, что в ходе экструзии под действием осевых и радиальных напряжений происходит объемное деформирование синтезированного материала, что обеспечивает высокую степень деформации (до 98%) и, как следствие, образование более плотного керамического композита и наноразмерных элементов структуры. Из-за различных скоростей кристаллизации этих фаз образованные наноразмерные оксидные зерна окружают более крупные микроразмерные зерна тугоплавких составляющих (карбидные и боридные зерна), которые препятствуют их укрупнению.

6. Разработаны рациональные технологические и конструкционные параметры метода СВС-экструзии для получения длинномерных образцов диаметрами 1-10 мм и длиной до 450 мм без осевых искривлений и дефектной поверхности. Нарботаны опытные партии из более 50 различного состава новых материалов на основе керамических материалов с наноразмерной структурой, МАХ-фаз состава Ti-Al-C, карбидов, боридов и др.

ГЛАВА 3. МЕТОД СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ. ФОРМУЕМОСТЬ СВС-МАТЕРИАЛОВ

3.1 Формуемость СВС-материалов. Влияние высокотемпературного сдвигового деформирования на структуру СВС-материалов

Новые возможности при получении изделий из порошков тугоплавких неорганических соединений открываются при использовании совместного действия высокотемпературного сдвигового деформирования и давления в процессе СВС. Эта идея была использована в методе свободного СВС-сжатия [227, 228, 240, 278-282], сущность которого заключается в уплотнении и формовании синтезированного материала под действием постоянного невысокого давления (~10-50 МПа) без использования специальных пресс-форм, либо с использованием пресс-форм с подвижной боковой границей [77]. Это является важным преимуществом метода свободного СВС-сжатия при получении крупногабаритных плит и пластин.

К преимуществам разработанного метода относится наиболее благоприятная схема напряженно- деформированного состояния, а за счет сдвиговых нагрузок происходит «залечивание» макротрещин и пор в синтезированном материале. Для традиционных методов горячего прессования характерно использование специальных пресс-форм, которые изготавливают из высоколегированных сталей с повышенными условиями эксплуатации: они должны выдерживать высокие давления (~1000 МПа) и высокие тепловые нагрузки ($\Delta T \sim 2000$ К).

Для проведения экспериментальных работ по свободному сжатию СВС-материалов был использован гидравлический пресс, снабженный блоком автоматического управления, с помощью которого задаются временные параметры процесса (время инициирования, время задержки, время выдержки под давлением), скорость перемещения плунжера прессы и величина давления прессования. В качестве исходных компонентов для приготовления реакционной смеси использовались порошки металлов и неметаллов. Просушенная шихта

формовалась на гидравлическом прессе в заготовки различных геометрических размеров и массы. Эксперимент проводился следующим образом. Заготовка помещалась на стальную подложку под плунжер пресса. Синтез осуществлялся в автоматическом режиме по команде с блока управления. После сгорания таблетки осуществлялась деформация синтезированного материала под действием постоянного давления ($\sim 10-50$ МПа) в условиях свободного одноосного сжатия, рисунок 122, 123. На рисунке 29 приведено изображение образца: а – до СВС-сжатия, б - после СВС-сжатия.

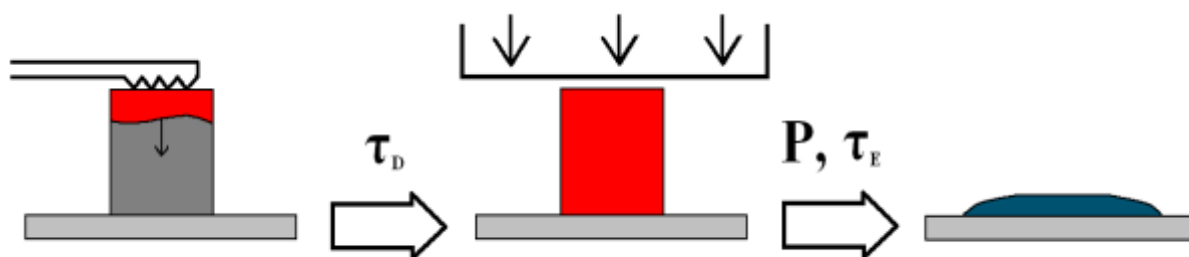


Рисунок 122 – Принципиальная схема свободного СВС-сжатия



Рисунок 123 – Фотография эксперимента

На рисунке 124 приведена фотография образца: а – до СВС-сжатия, б - после СВС-сжатия.

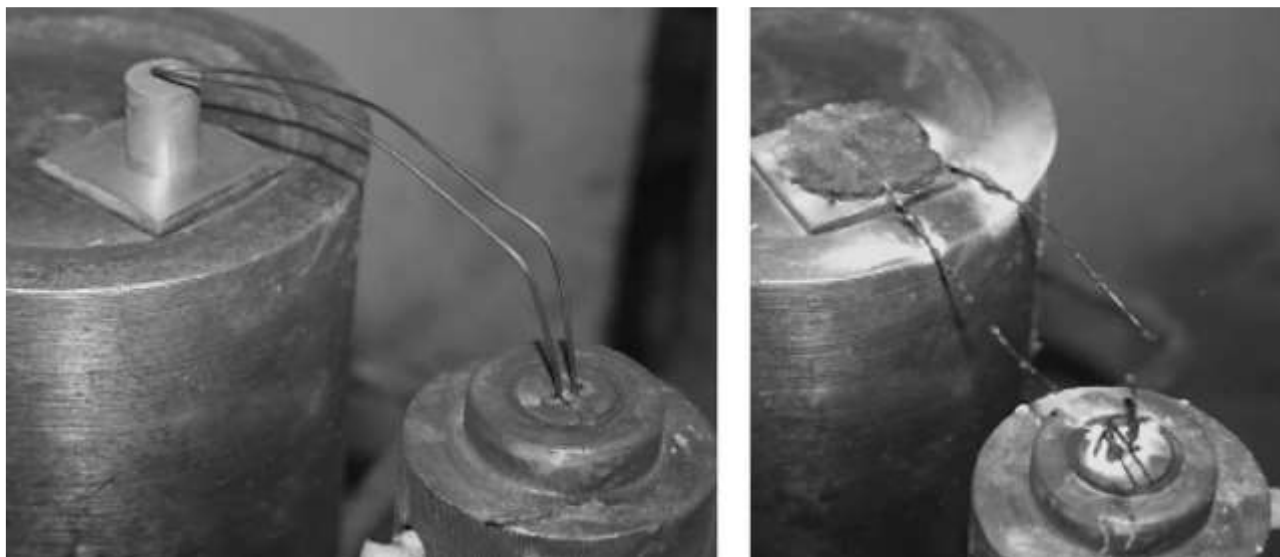


Рисунок 124 - Эксперимент: а- до СВС-сжатия, б- после СВС-сжатия

До недавнего времени, пока главной задачей СВС была разработка новых материалов из порошков тугоплавких соединений, достигнутый уровень физико-химического и кинетического понимания сущности СВС был достаточным. При дальнейшем развитии технологии СВС выявилась необходимость в дополнении накопленных знаний знаниями из механики и реологии сплошных и дисперсных сред. Отметим, что для СВС-материалов закономерности высокотемпературного деформирования были мало изучены.

При получении изделий методами СВС у технологов вызывают трудности в оценке формуемости продуктов синтеза. Способность СВС-материалов к формованию в высокотемпературной области зависит от их реологических, теплофизических и физико-механических свойств. В порошковой металлургии термин «формуемость» применяется для одноосного прессования заготовок заданной плотности в пресс-форме, и определяется, как способность порошка сохранять приданную ему в результате прессования форму в заданном интервале пористости [283]. Согласно ГОСТ 25280-82 эта характеристика порошка определяется при прессовании его навески массой не менее 200 г в пресс-форме с последующим определением границ (минимального и максимального значения) интервала плотности, при котором прессовки после извлечения из пресс-формы не осыпаются и не имеют расслоения. Таким образом, это определение формуемости

связано с комплексом требований к качеству получаемых заготовок при холодном прессовании. Однако уже в 1990 году (ГОСТ 25280–90) термин формуемость определяется, как способность порошка под давлением сжимающих усилий образовывать заготовку заданной формы и размеров. Согласно данному определению требования предъявляются не к качеству получаемой заготовки, а к свойствам исходного порошка в реальных технологических условиях. Эти различия принципиальные.

Стоит отметить, что при СВС объектами деформирования являются продукты горения, а не исходные порошковые компоненты. Поэтому важно знать о способности к высокотемпературному деформированию именно продуктов горения в реальных технологических условиях. Процессы СВС скоротечны, а способность материала к формованию находится в относительно узком температурном интервале переработки. Этот интервал находится между температурой горения выбранного состава и температурой живучести. Чем уже данный интервал, тем с большими трудностями сталкиваются технологи при получении изделий с выбранными материалами.

Общепринятого подхода к описанию процесса формования изделий с использованием методов СВС не существует. Такое описание можно построить при анализе специфических технологических процессов, как это было сделано для метода СВС-экструзии [172, 210]. Однако этот подход «привязан» к конкретному технологическому оборудованию. Для исключения этого фактора был предложен метод свободного СВС-сжатия для определения формуемости СВС-материалов. Критерием формуемости СВС-материалов была выбрана степень деформации, которая рассчитывается по формуле:

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

где ψ - степень деформации синтезированного материала, S_H - площадь горизонтального сечения исходного образца, мм²; S_K - площадь горизонтального сечения деформированного материала, мм². Учитывая, что после деформирования

материал становится по сечению близок к окружности, то для расчета S_k берется его усредненное значение:

$$S_k = \pi(d_{\max} + d_{\min})^2/16,$$

где d_{\max} - максимальный диаметр деформированного материала, d_{\min} - минимальный диаметр деформированного материала, рисунок 125. Следует иметь в виду, что измерение степени деформации имеет смысл лишь для материала, обладающего способностью к формованию.

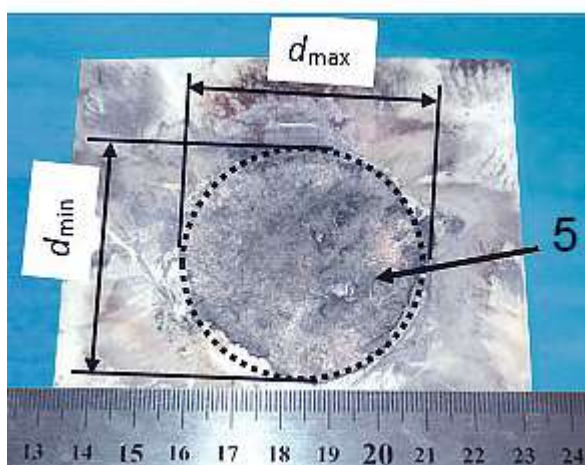


Рисунок 125 – Фотография образца после СВС-сжатия

СВС-материалы можно разделить на несколько классов, которые обладают различной способностью к формованию. Их можно подразделить на классы по соотношению температуры горения выбранного состава, температуры плавления исходных порошковых компонентов и продуктов синтеза. Выделим следующие классы:

1) При температуре горения происходит плавление исходных компонентов с образованием твердофазных продуктов. К этому классу можно отнести распространенный и хорошо изученный материал TiB-Ti [268]. На основе анализа диаграммы состояния Ti-B, рисунок 126, установлено, что в достаточно большом температурном интервале от 3350 К до температуры окончания жидкой фазы 1810 К, образуется расплав и твердый продукт. Количество жидкой фазы определяется количеством избыточного титана.

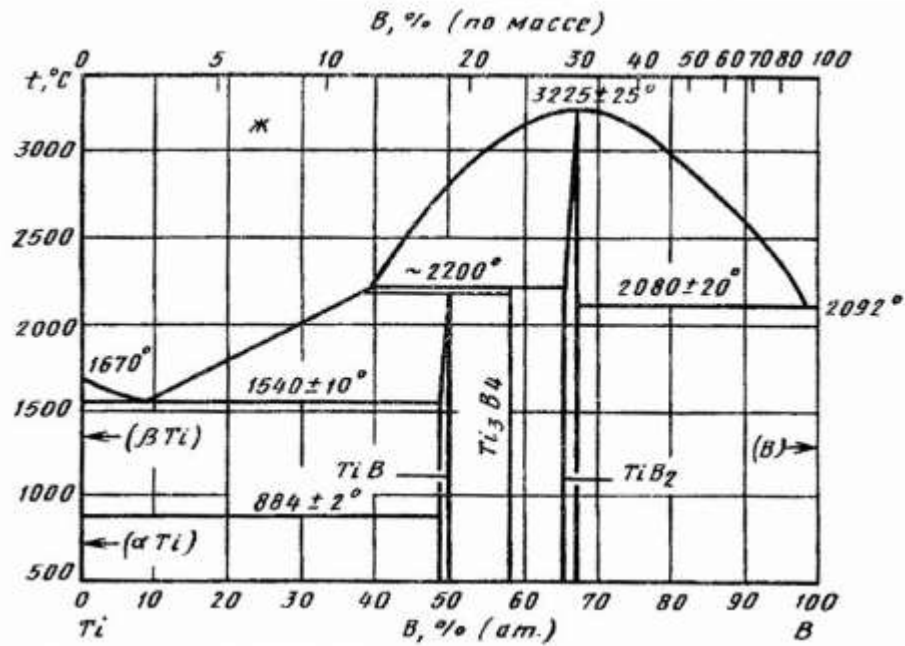


Рисунок 126 - Диаграмма состояния бор-титан

Зависимость степени деформации ψ синтезированного материала от количества содержания и состава металлической связки имеет немонотонный характер, рисунок 127. Такая зависимость обусловлена конкурентным влиянием образованной жидкой фазы и выделением тепла при СВС. На основе полученной зависимости установлено, что материалы на основе боридов титана обладают способностью к формованию даже без избыточной металлической связки. Это становится возможным за счет того, что в процессе синтеза плавится исходный титан, который взаимодействует с бором, и в процессе химического реагирования выступает в роли смазки, что облегчает скольжение твердых частиц боридов титана скольжению друг относительно друга. Обращает внимание на себя рост пластичности материала при увеличении содержания связки до 30-40%. При дальнейшем увеличении содержания связки (до 60%) происходит падение способности к пластическому деформированию, что объясняется чисто тепловыми факторами - резким падением температуры горения и связанное с этим недогорание компонентов.

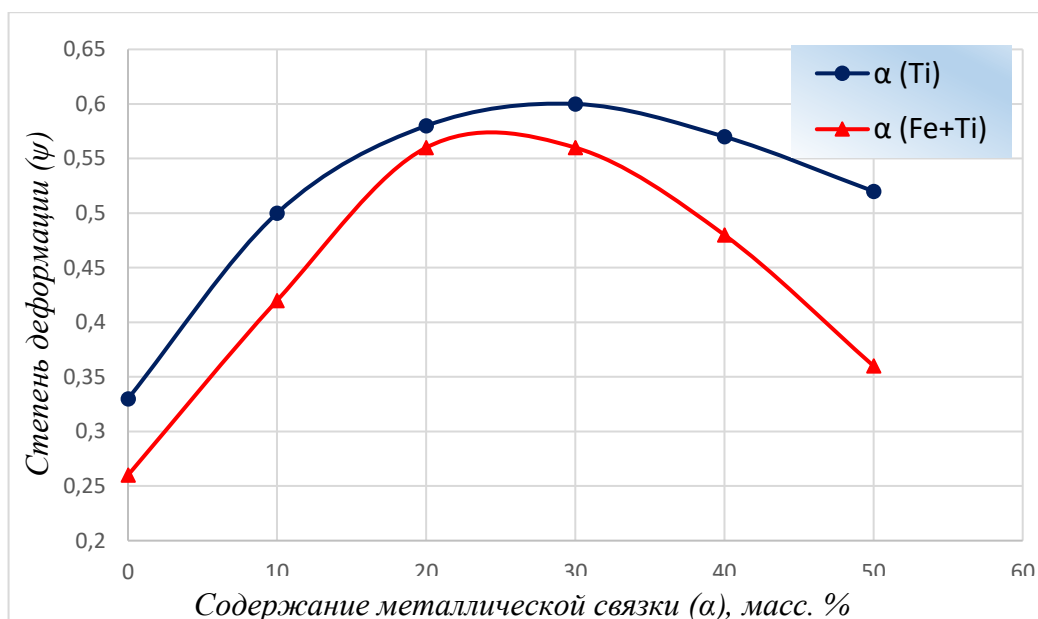


Рисунок 127 - Зависимость изменения степени деформации от количества металлической связки

Способность материала к формованию определяется не только количеством жидкой фазы, но и пластичностью самой связки. Видно, что при увеличении в составе металлической комплексной связке (Ti+Fe) содержания железа до 20% происходит непрерывный рост степени деформации. Однако, дальнейшее увеличение содержания железа в металлической связке приводит к падению уровня пластичности. Возможной причиной такого немоного поведения степени деформации в зависимости от состава металлической связки является образование интерметаллических соединений железа и титана.

2) *Продукты химического реагирования, и, хотя бы один из исходных компонентов, не плавятся при температуре горения.* Примером такой системы может служить система Ti-C-Ni [170]. В этом случае относительно крупнодисперсный компонент (титан) плавится при горении и происходит проникновение расплава в область среды, занятой мелкодисперсным компонентом (углеродом). Образуется высоковязкая наполненная система. В данном случае имеет место равномерное перемешивание расплава титана с мелкодисперсным тугоплавким компонентом. Экспериментально установлено, что степень деформации от содержания металлической связки падает, вне зависимости от ее

состава (Ni, Fe, Ti), рисунок 128. При содержании металлической связки менее 20 масс.% продукт не обладает способностью к консолидации из-за слабого или отсутствия контакта между твердосплавными частицами. Содержание 20 масс.% металлической связки для данного класса СВС-материалов является критической границей, которая обуславливает способность материала к формованию.

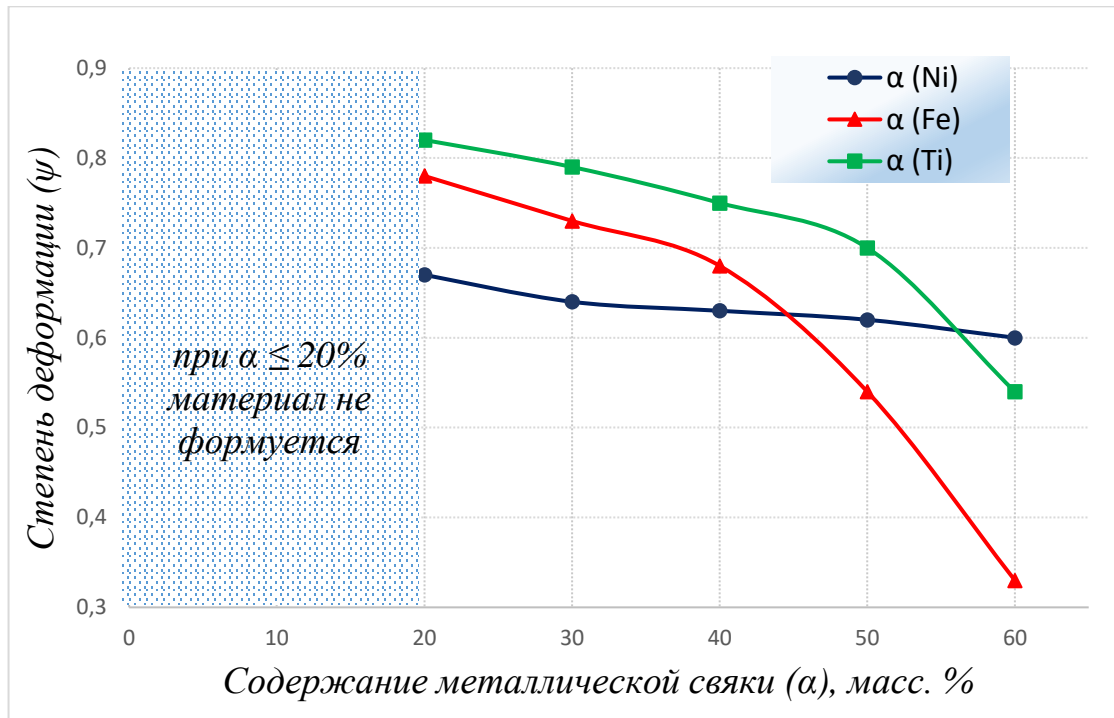


Рисунок 128 - Степень деформации от содержания металлической связки в системе TiC

Также отмечено, что увеличение доли металлической связки не приводит к увеличению степени деформации, т.е. к пластичности. Это может быть связано с концентрационной неоднородностью и расслоением металлических компонентов в расплаве. Расплав Ti-Ni обладает плохим растеканием, что обуславливает концентрационную неоднородность. При этом из-за различной плотности материалов связки, при введении одного и того же процента содержания связки соотношение объема пор $V_{\text{п}}$ к объему связки $V_{\text{св}}$ различно. При $V_{\text{п}} > V_{\text{св}}$ не происходит заполнения пор металлической связкой, что приводит к гетерогенному скольжению между твердосплавными частицами, и матричный материал не образовывается.

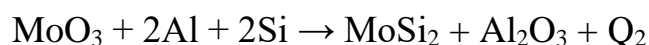
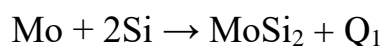
3) *Плавящиеся исходные компоненты и продукты реакции.* Синтез данного класса систем возможен путем высокоэкзотермичного метода восстановления, протекающего в режиме горения (металлотермический СВС) [284-289]. В этом случае расплав реагентов и продуктов растекается даже без приложения внешнего давления.

Способностью к формованию СВС-материалов возможно управлять не только исходным составом, но и технологическими параметрами [210, 232, 233]. Для экспериментальных исследований в качестве объектов исследования были выбраны исходные порошки Mo, MoO₃, Si, Al согласно таблице 36. Выбор этих компонентов обусловлен, тем что при горении образуется 95% массовых долей дисилицида молибдена и 5% оксида алюминия, который практически не реагирует с MoSi₂ и входит в состав промышленных нагревателей в количестве 5-15%, при этом повышая удельное электрическое сопротивление. Для увеличения пластичности синтезированного материала в исходный состав смеси вводилось 1-5% массовых долей титана.

Таблица 36 - Содержание исходных компонентов

Обозначение синтезированного материала	Соотношение исходных компонент, масс.%				
	Mo (МПЧ)	MoO ₃ (ЧДА)	Si (КРО)	Al (АСД-1)	Ti (ПТМ)
Без Ti	55,3	7	35	2,7	-
1% Ti	54,75	6,93	34,65	2,67	1
2% Ti	54,2	6,86	34,3	2,64	2
3% Ti	53,64	6,79	33,95	2,62	3
4% Ti	53,09	6,72	33,6	2,59	4
5% Ti	52,54	6,65	33,25	2,56	5

Синтез исходных компонентов проходит в две стадии по следующим схемам:



Горение при химическом реагировании молибдена и кремния протекает неустойчиво, тепловой эффект данной реакции крайне низкий ($Q_1 = 31,4$ ккал/моль). Небольшие изменения в размере исходных реагентов или их количественном соотношении приводят к прекращению горения. По данной реакции происходит образование $MoSi_2$, что является основным вкладом в продукт синтеза. Окислительно-восстановительная реакция высокоэкзотермичная, ($Q_2 = 124,4$ ккал/моль), проходит с плавлением всех исходных компонентов и позволяет поддерживать температурный фронт при горении прямого синтеза молибдена с кремнием.

Для проведения экспериментов готовился цилиндрический образец диаметром 12 мм, высотой 10 мм, с относительной плотностью 0,65. Прессование проводилось в металлической пресс-форме при давлении 5 МПа и времени выдержки под давлением 5 с.

Наиболее важный технологический параметр, определяющий способность СВС-материалов к формованию – время задержки, рисунок 129. Было установлено, что предварительный нагрев исходного образца повышает экзотермичность химической реакции, что повышает его способность к высокотемпературному деформированию. Без предварительного нагрева при содержании металлической связки более 2 масс. % химическую реакцию невозможно инициировать. Характер полученных зависимостей имеет экстремальный вид. Для относительно малых времен задержки перед приложением давления (0 - 2с) СВС-материал не успевает полностью прореагировать и консолидироваться. С увеличением времени способность материала к формованию повышается, наступают благоприятные условия и степень деформации повышается. При увеличении времени более чем на 10 с синтезированный материал остывает и теряет свои пластичные свойства. На основе проведенных работ был установлен рациональный интервал времени задержки для исследуемого состава равный 6 - 8 с. При этом показано, что введение в исходный состав металлической связки приводит к повышению степени с 0,7 до 0,8 [227].

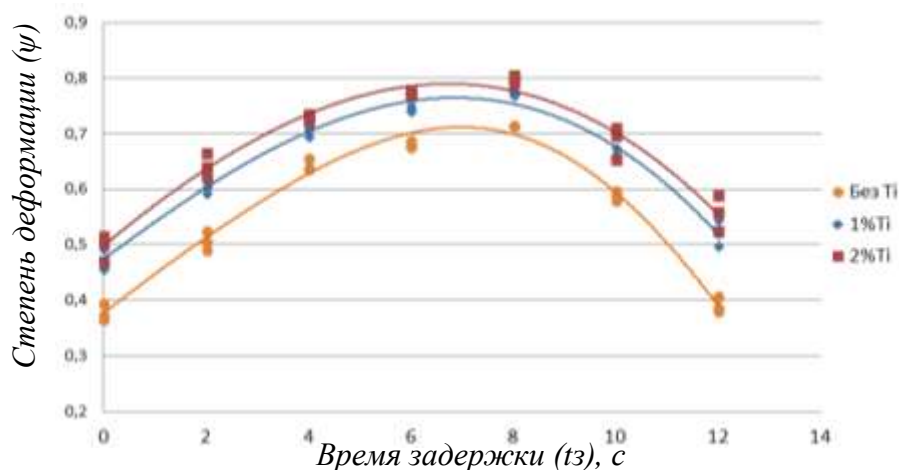
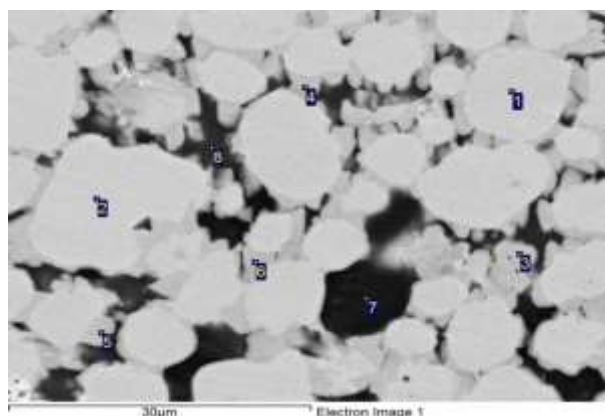
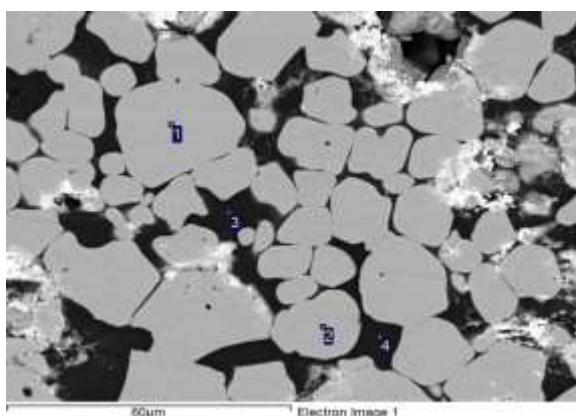


Рисунок 129 - Степень деформации от времени задержки

Горение и последующее сдвиговое деформирование материала с добавлением титана приводят к его распределению по границам зерен дисилицида молибдена, что улучшает их скольжение друг относительно друга, тем самым повышая пластичность всего материала, рисунок 130.



Спектр	Элементный состав образцов, массовые доли, %			
	Mo	Si	Al	O
1	61,83	34,06	0,59	3,52
2	62,65	34,14	0,39	2,81
3	-	12,26	34,19	53,55
4	-	11,84	34,27	53,89

Спектр	Элементный состав образцов, массовые доли, %				
	Mo	Si	Al	O	Ti
1	62,88	35,44	0,44	1,24	-
2	63,00	35,52	0,47	1,00	-
3	51,04	38,47	0,38	1,84	8,27
4	48,87	39,48	0,49	1,41	9,74
5	47,61	40,17	0,31	3,39	8,53
6	46,6	41,20	0,33	2,01	9,87
7	-	16,21	29,99	53,79	-
8	4,96	91,78	0,26	1,14	1,86

Рисунок 130 - Микроструктура синтезированного материала: а – без содержания титана, б – с содержанием 2% титана

Материал полученный без добавления титана представляет собой округлые зерна дисилицида молибдена неправильной формы размерами 5-30 мкм (спектры 1,2, рисунок 130 а) и оксида алюминия (спектры 3,4). При наличии титана в материале, он располагается в межзеренном пространстве, что подтверждают спектры 3-6, рисунок 130 б.

Характеристические изображения химических элементов в материале, содержащим металло-связку 2 масс. % титана, также подтверждают нахождение титана по границам зерен MoSi_2 , рисунок 131. Таким образом, учитывая полученные результаты по формруемости, введение дополнительно в материал на основе дисилицида молибдена состава $\text{MoSi}_2+5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ титановой связки в количестве 1-2 масс. % приводит к повышению его степени деформации, и, как следствие, пластичных свойств при высокотемпературном деформировании [281].

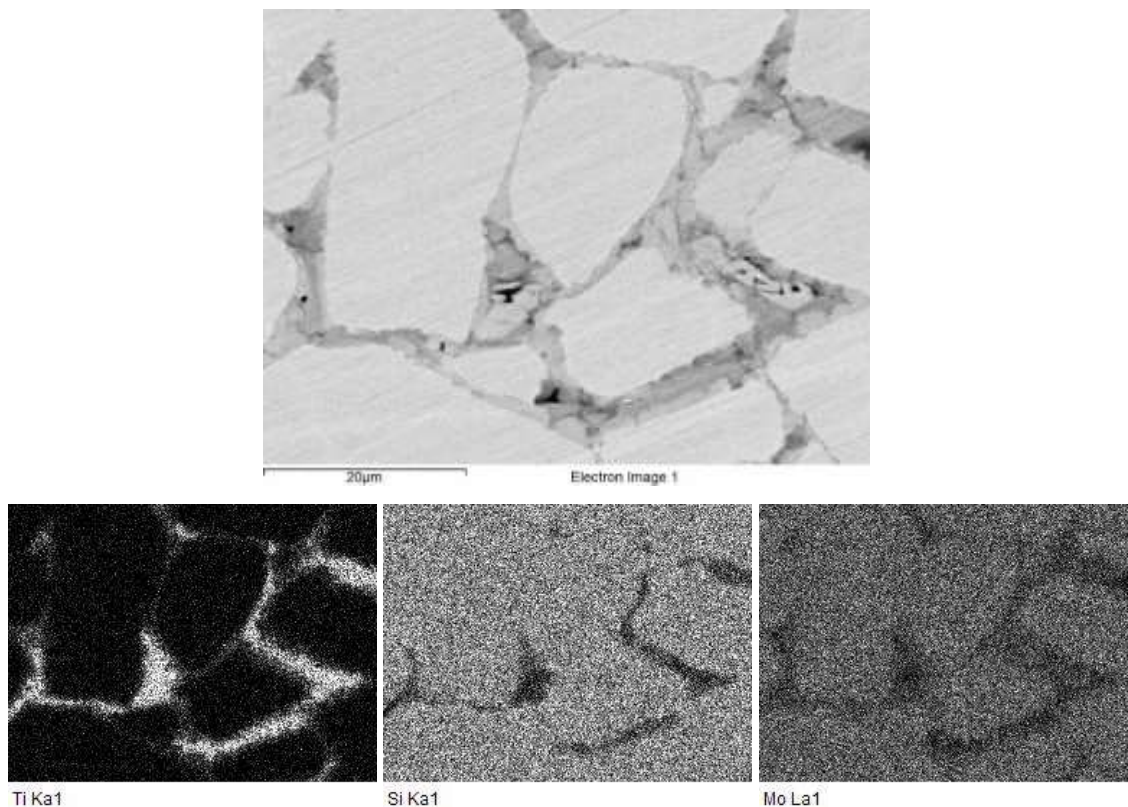


Рисунок 131 – Характеристическое изображение элементов

Предварительный нагрев исходных заготовок приводит к тому, что составы с дополнительным титаном более 2 масс. % возможно инициировать вольфрамовой

спиралью, при этом горение проходит в устойчивом режиме. Предварительный нагрев позволяет повысить степень деформации материала до 0,73. Содержание в материале титана 1 - 2 масс. % приводит к повышению степени деформации до 0,88, рисунок 132. Дальнейшее повышение металлической связки в материале приводит к снижению температуры горения и как следствие, способности материала к пластическому деформированию (степень деформации снижается до 0,5-0,7). Можно сделать вывод, что для материалов на основе $\text{MoSi}_2+5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ рациональное содержание титана составляет 1 - 2 масс. %.

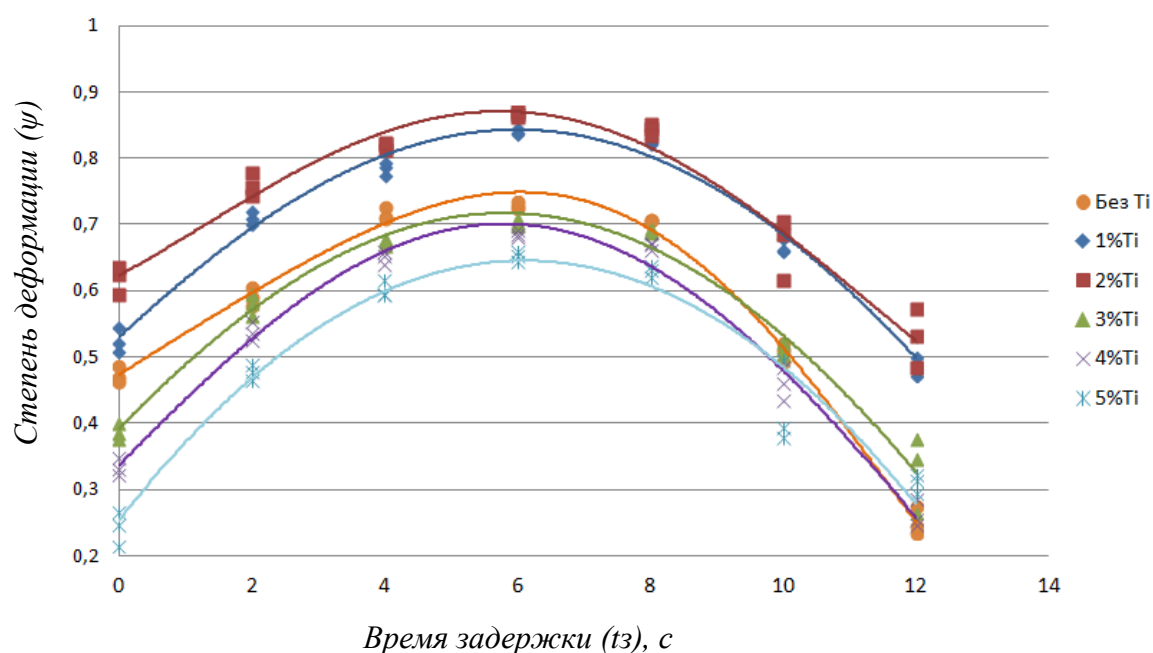


Рисунок 132 - Степень деформации от времени задержки, температура нагрева 150°C

Предварительный нагрев материала на основе MoSi_2 , синтезируемого по прямому синтезу из молибдена и кремния, до 150°C приводит к повышению температуры горения выбранного состава, что увеличивает его степень деформации на 10%, расширяя рациональный временной интервал до 4-5 с. Этот интервал смещается относительно оси абсцисс влево, т.к. при предварительном нагреве исходной заготовки время и скорость горения возрастают, рисунок 133.

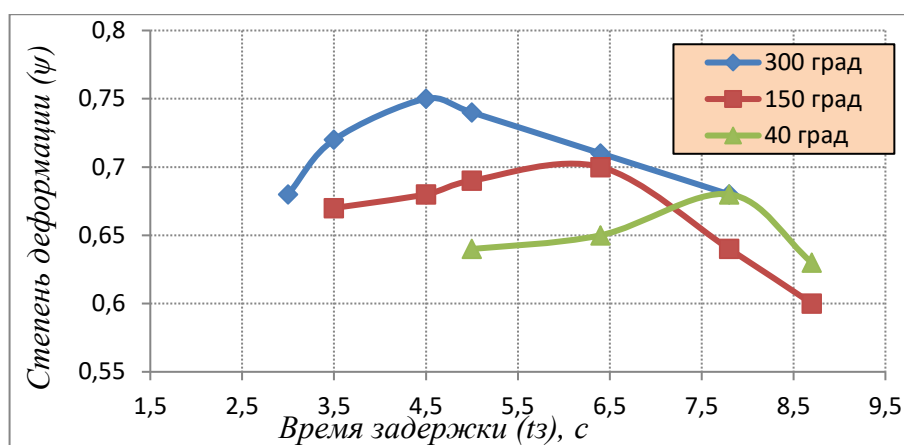


Рисунок 133 – Изменение степени деформации

Для материала на основе MoSi_2 на рисунке 134 приведена характерная зависимость степени деформации давления прессования. С увеличением приложенного давления синтезированный продукт испытывает большие напряжения и, как следствие, улучшается его способность к макроскопическому течению, степень деформации увеличивается. В интервале до 10 МПа наблюдается достаточно быстрый рост степени деформации, который существенно замедляется при дальнейшем увеличении давления. Вероятно, это связано с тем, что внутреннее напряжение материала приближается к пределу прочности. Как видно, приложенное давление 10-15 МПа являются наиболее оптимальными условиями для формования.

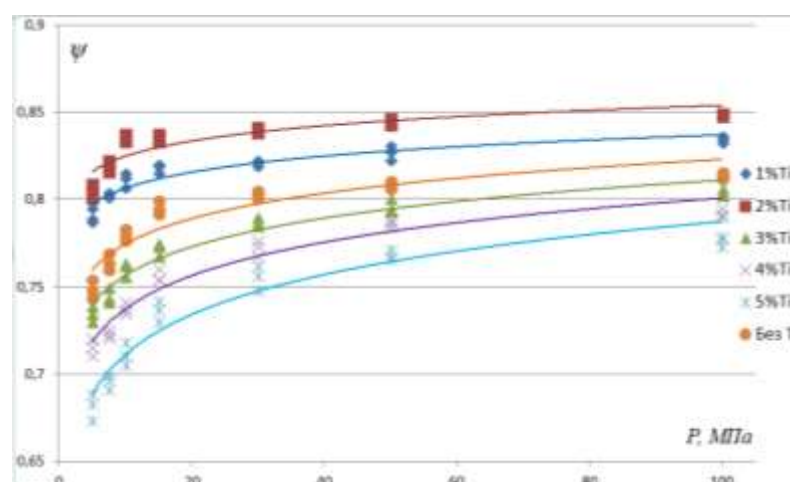


Рисунок 134 - Степень деформации от давления прессования

Учитывая, что высокотемпературное деформирование синтезированных материалов протекает в условиях фазо- и структурообразования, эти процессы

необходимо изучать совместно. Для этих целей были проведены исследования на примере композитной керамики стехиометрического состава: $TiO_2+C+B+Al+Zr$. Как было ранее показано, в результате металлотермического восстановления титана алюминием и цирконием и его последующего взаимодействия с сажей и аморфным бором образуются следующие фазы: TiC , TiB_2 и $Al_2O_3-ZrO_2$.

На основе проведенного рентгеноструктурного анализа было показано, что недореагирование исходных порошковых компонентов происходит при малых временах задержки, что отрицательным образом сказывается на эксплуатационных свойствах конечного изделия. На рисунке 135 приведены рентгенограммы материалов после СВС-сжатия при различных временах.

Установлено, что при малых временах задержки происходит недореагирование исходных порошковых компонентов, а процесс фазообразования завершается к 10 секундам. Таким образом, оптимальный временной интервал переработки керамического материала методами СВС-компактирования с учетом формуемости и процессов фазообразования составляет 10-12 секунд. Именно в этот промежуток времени необходимо прикладывать нагрузку к синтезируемому материалу для получения компактного изделия и придания ему конечного вида.

Тепловые условия оказывают сильное влияние на размер зерна, который различается в десятки раз. В экспериментах были опробованы различные схемы эксперимента, реализующие разные условия теплоотвода с поверхности образцов. Это позволяло получать различные типы микроструктур. Например, на рисунке 136 показана микроструктура материала $TiB+40\%Ti$, полученного в условиях теплоизоляции образца и без нее. Наличие в структуре кристаллов TiB (светлые области на рисунке 136 а) размерами более 20-40 мкм обусловлено условиями, при которых высокая температура сохраняется достаточно долго для перекристаллизации. В случае же сильного теплоотвода, рисунок 136 б, высокая температура держится непродолжительное время и встречаются более мелкие кристаллы округлой формы размерами менее 2-3 мкм.

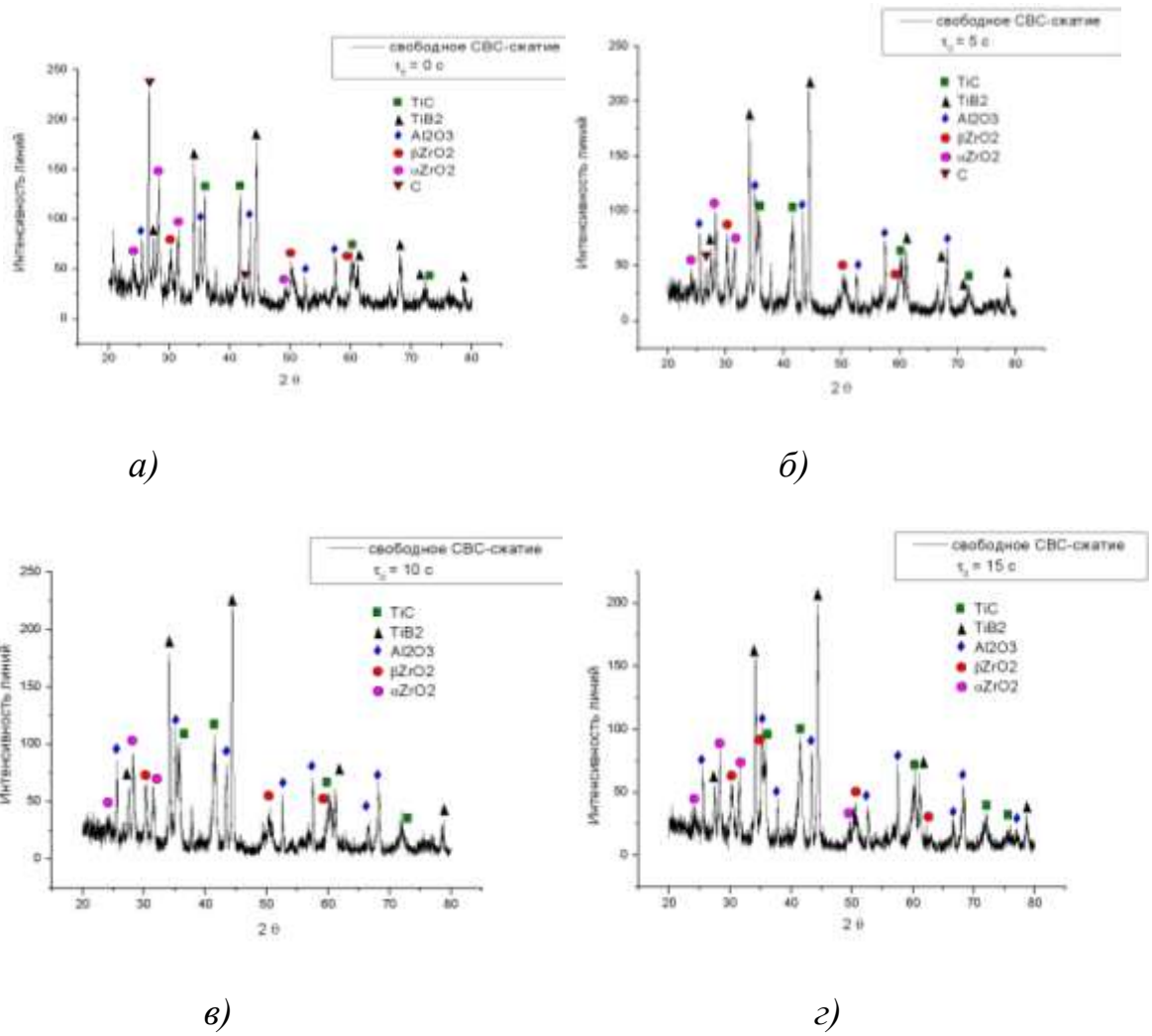


Рисунок 135 - Рентгенограммы материала, полученного методом свободного СВС-сжатия: а - $\tau_d = 0$ с, б - $\tau_d = 5$ с, в - $\tau_d = 10$ с, г - $\tau_d = 15$ с.

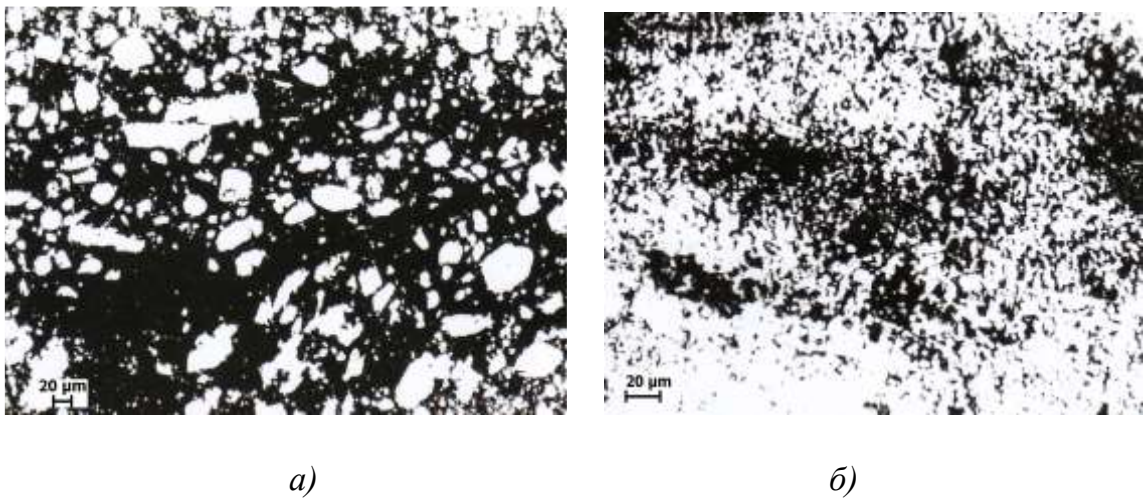
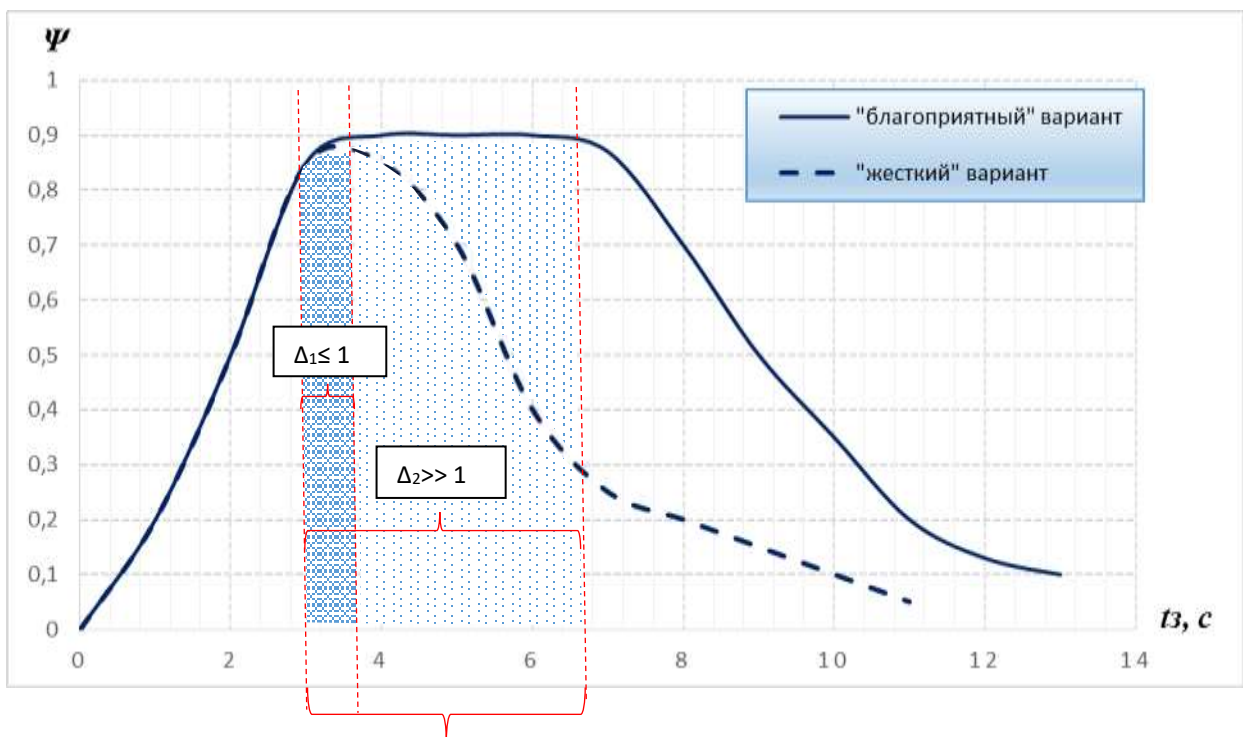


Рисунок 136 - Характерный вид микроструктуры материала TiB₂+40%Ti

Воспроизводимость любого технологического процесса определяет его преимущества и производительность. Также необходимо добиться однородности в структуре и свойствах полученных изделий или материала. Если это не получается добиться, то были выбраны нерациональные технологические режимы. Это можно проиллюстрировать следующим образом. Для изучаемых составов на основе Ti-Al-C [228, 238], Mo-Si [290, 291], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiB}_2\text{-TiC}$ [292] были обнаружены характерные зависимости степени деформации от времени задержки перед приложенным давлением, которые имеют общий вид, рисунок 137.



Рациональные области формуемости

Рисунок 137 – Характерные зависимости для различных технологических режимов формуемости

На данной зависимости выделяют два характерных участка. Первый участок соответствует изменению малого времени задержки, для которого характерны максимальные значения степени деформации материала. Если указанный промежуток слишком мал ($\Delta_1 \leq 1$ с), то прогнозом будет то, что при использовании данного материала в любом технологическом процессе будут сложности с попаданием в узкий временной интервал, т.к. технологический процесс получения

изделий будет «жестким». На втором участке наблюдается резкое снижение степени деформации, что говорит о низкой воспроизводимости процесса. На этом участке при относительно малом изменении времени задержки перед приложением давления прессования происходят сильные изменения способности к высокотемпературному деформированию.

Изучение полученных экспериментальных зависимостей, позволяет сделать прогноз о «жесткости» и воспроизводимости технологического процесса при получении изделий из СВС-материалов по отношению к технологическим режимам. С целью расширения временного интервала переработки СВС-материалов ($\Delta_2 \gg 1$) на практике используют различные приемы. К наиболее простым можно отнести: введение в исходную шихтовую заготовку металлической связки, предварительный нагрев шихтового образца.

Литературные данные о влиянии масштабного фактора на формуемость СВС-материалов крайне ограничены. Представляется, что предложенный метод свободного СВС-сжатия может эффективно использоваться для изучения способности к формуемости некоторых распространенных классов СВС-материалов. Для изучения влияния масштабного фактора на формуемость и структуру СВС-материалов был выбран модельный состав на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, масс. %: 71,1(Ti)+20(Al)+8,9(C). Для этого были подготовлены образцы двух различных размеров цилиндрической формы диаметрами 15 и 30 мм и высотой 15 и 30 мм, относительной плотностью 60 % [240]. Исследование формуемости материала проводили методом свободного СВС-сжатия при давлении прессования равным 15 МПа. В соответствии с полученными ранее экспериментальными данными время задержки перед приложением давления было выбрано 0 - 10 секунд. Время выдержки под давлением деформированного материала составило 30 с.

Исследование формуемости синтезированного материала позволило выявить его способность к сдвиговому деформированию при относительно небольших давлениях равных 15 МПа. Температура горения изучаемого состава составила 1837 °С, что превышает температуры плавления отдельных исходных реагентов

титана и алюминия. Синтез протекает с образованием жидкой фазы, которая придает способность данного материала к высокотемпературному деформированию. Способность материала к формованию главным образом зависит от времени задержки, влияние на которое оказывает масштабный фактор исходного образца. Были изготовлены образцы следующих геометрических размеров диаметр х высота: 15 х 15 мм, 30 х 15 мм, 30 х 30 мм, рисунок 138.

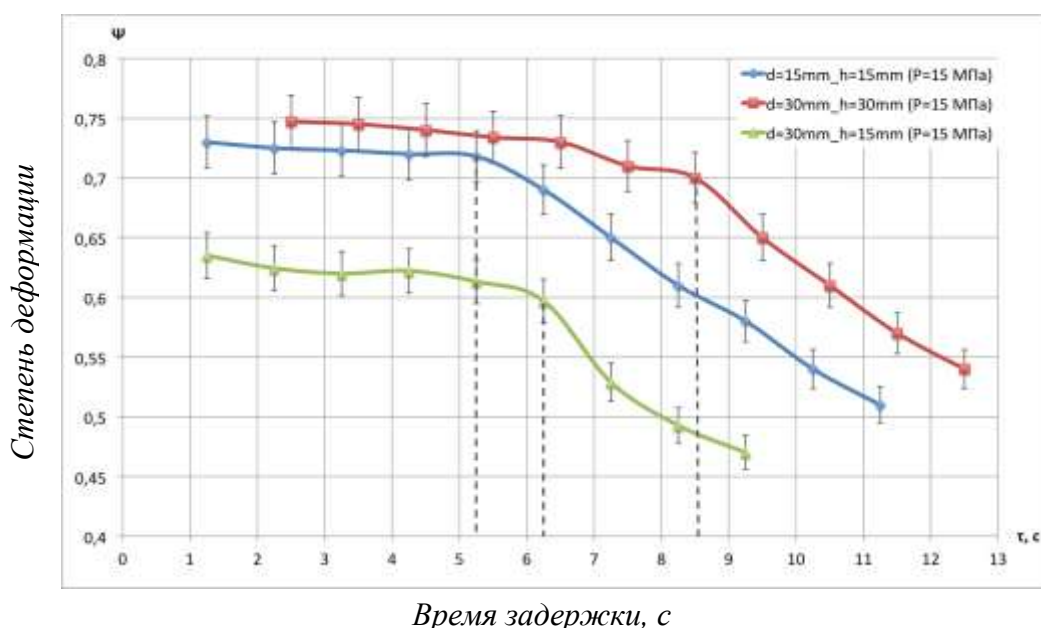


Рисунок 138 – Влияние масштабного фактора

Как показали экспериментальные результаты, с повышением времени задержки степень деформации материала снижается за счет снижения температуры и потери пластичных свойств наружных слоев материала, препятствующих сдвиговому деформированию. На полученных зависимостях выделены два характерных участка: первый – относительно небольшое изменение степени деформации с увеличением времени и второй – резкое снижение степени деформации за небольшой временной интервал. С увеличением диаметра исходного образца до 30 мм происходит снижение степени деформации до 10%, что можно объяснить снижением приложенной нагрузки на образец [293]. Для образцов с габаритными размерами 30х30 мм степень деформации увеличилась на 12 %, что связано с увеличением теплосодержания данной системы и с более длительным остыванием образца.

Полученные результаты по исследованию формруемости следует рассматривать лишь как оценочные, на основе которых можно сделать прогноз для конкретных технологических процессов (экструзия, прокатка или штамповка), полезным образом использующие способность материала к сдвиговому пластическому деформированию. Установленные закономерности формруемости СВС-материалов легли в основу при разработке метода СВС-экструзии для получения длинномерных изделий из различных тугоплавких материалов.

Изучено влияние фазового состава от времени задержки перед приложением давления для образцов диаметром 30 мм, рисунок 139. По результатам РФА установлено, что материал состоит из трех фаз: Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и TiC . Количественное соотношение МАХ-фазы и карбидной фазы для изучаемых времен задержки не меняется, таблица 37, и составляет от 85(МАХ-фаза):15(TiC) до 80(МАХ-фаза):20(TiC).

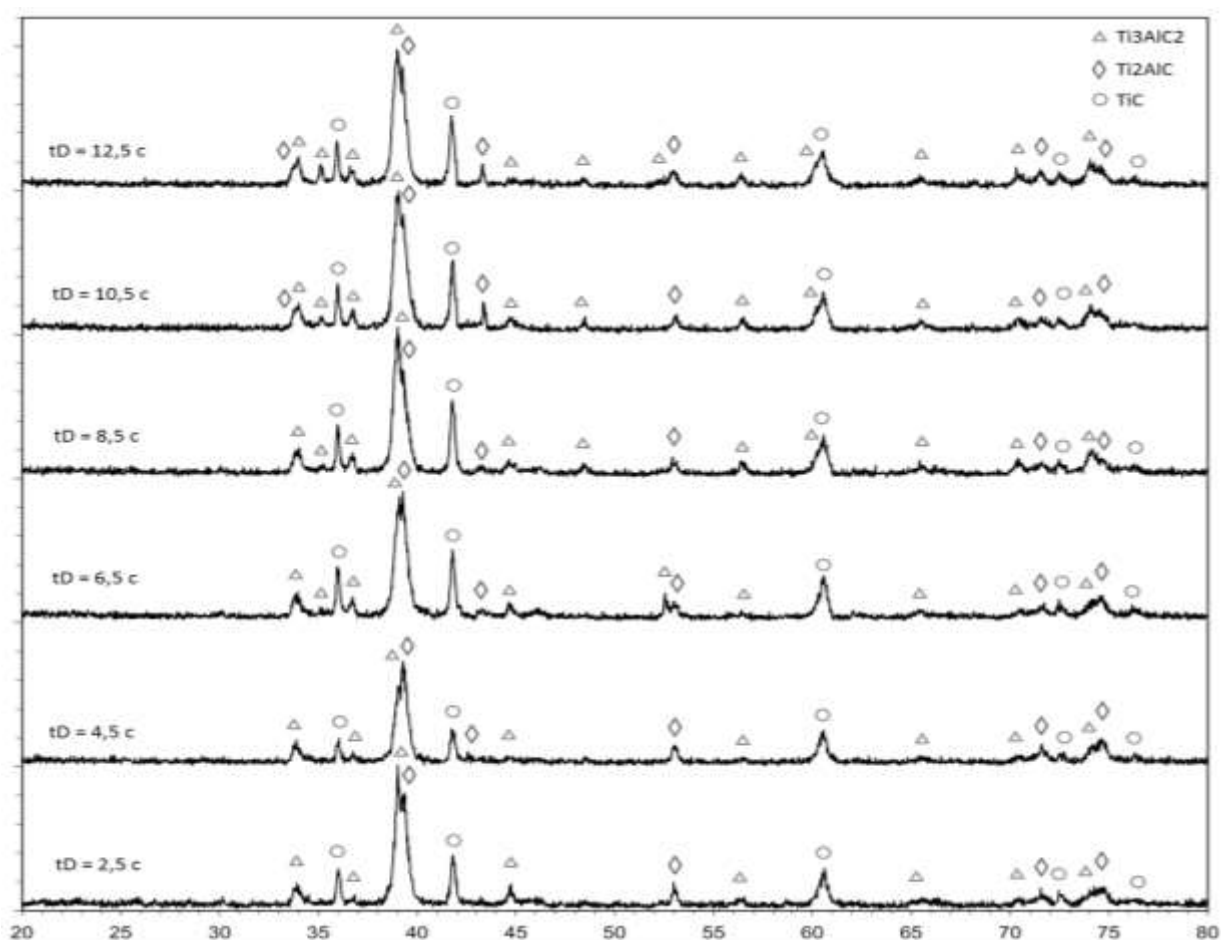


Рисунок 139 – РФА материала, полученного при различных временах задержки перед приложением давления

Таблица 37 – Фазовый состав, масс. %

Фаза	Время задержки, с					
	2,5	4,5	6,5	8,5	10,5	12,5
Ti ₃ AlC ₂	54	44	46	54	51	51
Ti ₂ AlC	31	42	34	27	31	32
TiC	15	14	20	19	18	17

Структура полученного материала представляет из себя характерные пластинчатые зерна МАХ-фазы Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ и округлые зерна карбида титана, рисунок 140. Увеличение времени задержки перед приложением давления приводит к повышению размера частиц карбида более чем в 2 раза с 0,85 по 2,35 мкм, при этом ширина пластин из МАХ-фазы также увеличивается более чем в 5 раз с 0,59 по 3,31 мкм, таблица 38.

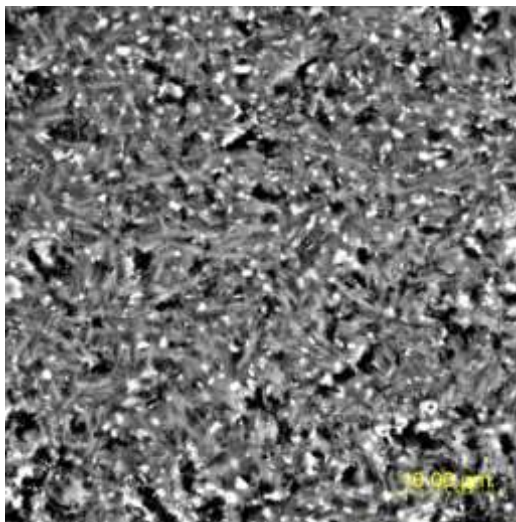
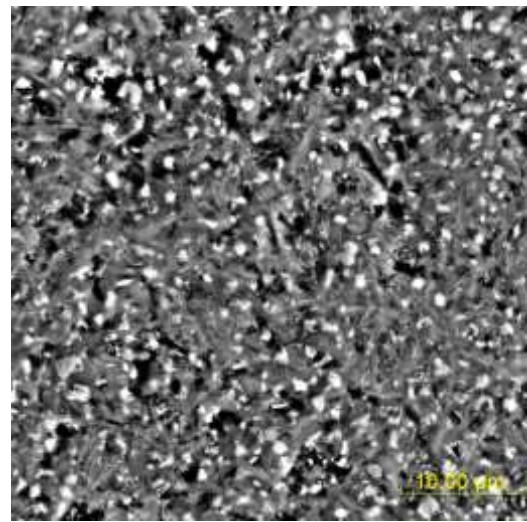
а) $\tau_D = 2,5$ сб) $\tau_D = 4,5$ с

Рисунок 140 – Характерный вид микроструктуры образцов, полученных при временах задержки: а) 2,5 с, б) 4,5

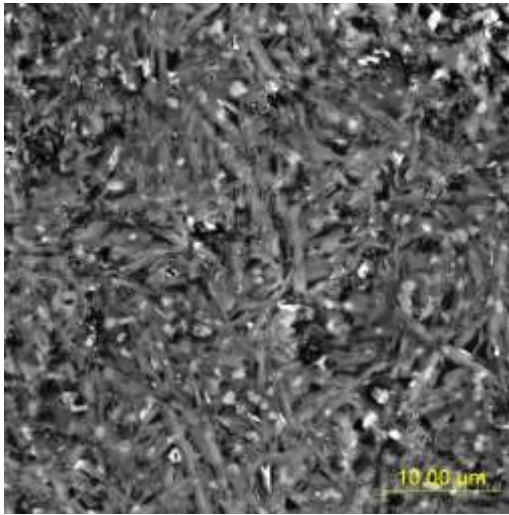
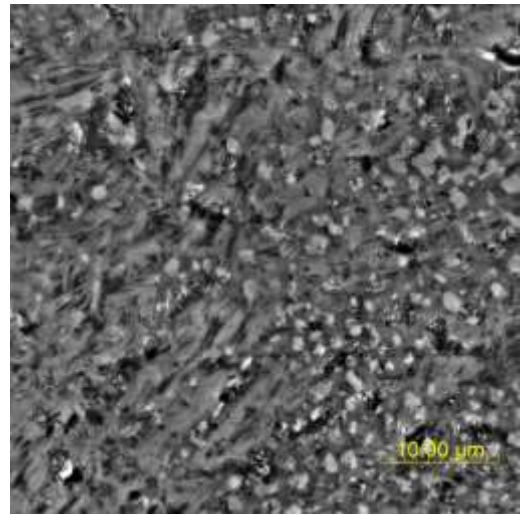
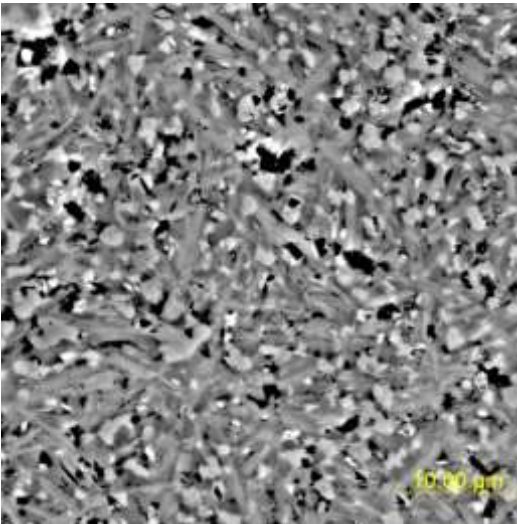
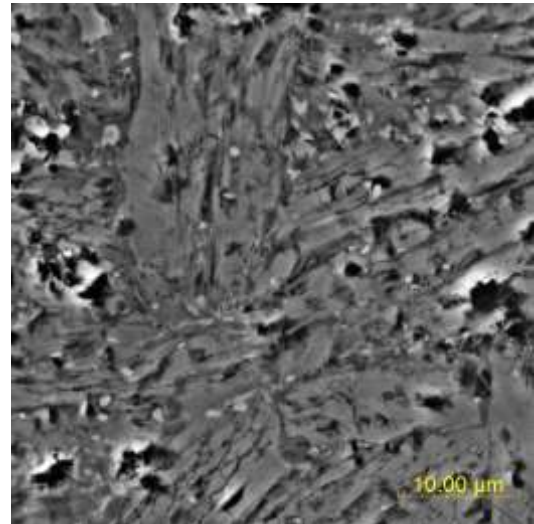
в) $\tau_D = 6,5$ сг) $\tau_D = 8,5$ сд) $\tau_D = 10,5$ се) $\tau_D = 12,5$ с

Рисунок 140 – Характерный вид микроструктуры образцов, полученных при временах задержки: в) 6,5 с, г) 8,5 с, д) 10,5 с и е) 12,5 с

Таблица 38 - Размеры структурных составляющих

Размер, мкм	Время задержки, τ_D , с					
	2,5	4,5	6,5	8,5	10,5	12,5
TiC	0,85	1,14	1,56	1,81	2,13	2,35
МАХ-фаза	0,59	0,74	1,57	2,14	2,63	3,31

Увеличение размера структурных составляющих в синтезируемом материале обусловлено тепловыми условиями. При малых временах задержки контакт синтезированного материала с плунжером прессы наступает раньше, что

значительно снижает температуру всего образца, за счет чего образовавшиеся зерна не успевают вырасти. С увеличением времени задержки кондукторный отвод тепла снижается и структурные составляющие вырастают до более крупных размеров.

3.2 Получение, структура и свойства крупногабаритных плит и пластин

Одной из наиболее важных проблем в области СВС является прямое получение в одну технологическую стадию и в одной установке изделий заданной формы, размеров, состава, структуры и свойств из хрупких и труднодеформируемых порошков тугоплавких неорганических соединений.

Известны традиционные способы получения компактных изделий из порошковых материалов методом СВС-прессования. В этих способах используют пресс-формы с неподвижными боковыми стенками, которые должны выдерживать большие механические (до 1000 МПа) и тепловые нагрузки (до 2000-4000°C), а также гидравлические пресса, обеспечивающие необходимые высокие давления прессования [68]. Общими недостатками указанных способов является то, что прессование продуктов синтеза осуществляют в режиме одностороннего сжатия в условиях пристенного внешнего трения по поверхности пресс-формы, что приводит к резкому уменьшению усилия прессования по высоте порошковой заготовки и, как следствие, образованию неравномерности распределения давления и пористости в изделии, особенно при соотношении высоты к длине или ширине исходной заготовки выше 2. Как следствие, возникает неоднородность распределения плотности в получаемом изделии, что существенно сказывается на их качестве.

Для устранения сил трения был предложен способ свободного СВС-сжатия с подвижными боковыми границами [77]. Сущность предлагаемого способа заключается в уплотнении и формовании материала под действием небольшого давления (10-50 МПа) с применением пресс-формы, в которой обеспечивается возможность высокотемпературного сдвигового деформирования при свободном

сжатии продуктов горения за счет поперечного перемещения боковых стенок по радиальным направляющим. В качестве исходных компонентов для приготовления реакционной смеси используют порошки металлов и неметаллов. Просушенную шихту на гидравлическом прессе прессуют в заготовки размерами, превышающими на 15-20% необходимые конечные размеры изготавливаемого изделия. Схема проведения эксперимента приведена на рисунке 141, где 1- основание пресс-формы, 2- направляющие подвижной плиты, 3- плунжер пресса, 4- исходная заготовка, 5- подвижные плиты. Заготовку помещают на основание пресс-формы. Синтез осуществляют в автоматическом режиме по команде с блока управления, с помощью которого задают параметры процесса: времена инициирования, задержки и выдержки под давлением, а также давление прессования. После инициирования реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и заданного времени задержки осуществляют сжатие материала плунжером пресса под действием постоянного осевого давления (10-50 МПа), при этом подвижные плиты перемещаются по направляющим в поперечном направлении (на рис. указано направление движения во время прессования), что позволяет реализовать условия высокотемпературного сдвигового пластического деформирования продуктов горения при свободном сжатии. После прессования образец помещают в печь для снятия термоупругих напряжений.

Схема сдвигового высокотемпературного деформирования способствует «залечиванию» макротрещин и пор в деформированном материале, в отличие от одноосного сжатия материала, которое характерно для прототипа в пресс-формах с неподвижными боковыми стенками. За счет отсутствия пристенного внешнего трения о стенки пресс-формы усилие при прессовании равномерно распределяется по всей высоте заготовки. Также за счет указанных особенностей по предлагаемому способу возможно получить изделия с варьируемыми размерами, в том числе с отношением высоты к длине или ширине исходной заготовки свыше 2 при использовании гидравлических прессов с малым усилием. Таким образом практически устраняется вредное влияние внешнего трения о стенки пресс-формы

на качество получаемого изделия, снимаются ограничения соответствия геометрических размеров пресс-формы и заготовки, появляется возможность использовать одну пресс-форму для изделий с варьируемым размером.

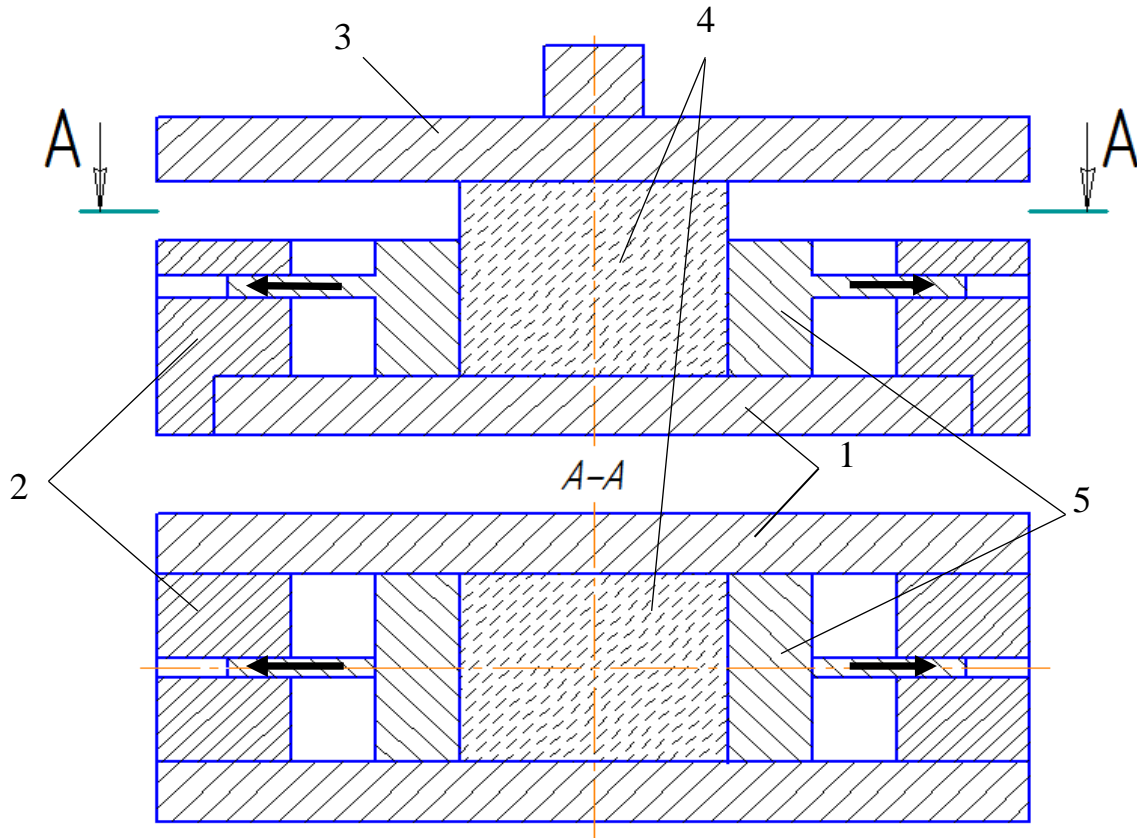


Рисунок 141 – Схема пресс-формы с подвижными боковыми границами

Для изучения особенностей получения крупногабаритных плит, были выбраны в качестве модельного объекта исследования материалы на основе бориды титана, которые широко используются в авиационной, автомобильной, металлургической промышленности, медицине и др. [294-296]. Исходные порошки титана марки ПТС (89 масс. %) и аморфного черного бора марки Б-99А (11 масс. %) брали в соотношении на образование соединения TiB-40 масс. % Ti и перемешивали их в шаровых мельницах. Полученную шихту просушивали, помещали в пресс-форму и формовали в заготовку с относительной плотностью 0,43-0,45. После инициирования горения в режиме СВС и заданного времени задержки осуществляли сжатие материала плунжером пресса усилием 120 кН, при этом подвижные плиты перемещались по направляющим в поперечном

направлении, что позволило реализовать условия высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов горения. После сжатия и заданного времени выдержки под давлением образец помещали в печь на 2 часа с последующим в ней охлаждением при температурах 300-900°C для снятия термоупругих напряжений [279, 280].

Для успешной реализации метода свободного СВС-сжатия есть все предпосылки: температура горения выбранного состава составила 1950-2000 °С, а скорость распространения фронта волны реакции – 11-11,5 мм/с, при этих условиях синтезируемый материал переходит в размягченное состояние и при приложении внешнего давления (не обязательно сверхвысокого) можно придать ему необходимую форму и размеры.

Синтез выбранных систем проходил по прямой реакции взаимодействия титана с бором, в результате которого образовался моноборид титана. Свободный титан (40 масс. %) выступал в качестве матрицы и необходим для улучшения пластичных свойств при высокотемпературном деформировании синтезированного материала.

В результате отработки технологических режимов метода свободного СВС-сжатия были получены компактные пластины размерами 120x80x8 мм и 80x40x8 мм, рисунок 142.



Рисунок 142 - Фото пластин

В пластинах наблюдается повышенная пористость в местах соприкосновения синтезированного материала с плунжером пресса, рисунок 143, и основанием пресс-формы (400-500 мкм), за счет более быстрого охлаждения материала и потере его пластичных свойств. Эта дефектная часть в последствии удаляется механическими способами, которая также характерна для СВС-прессования [68].

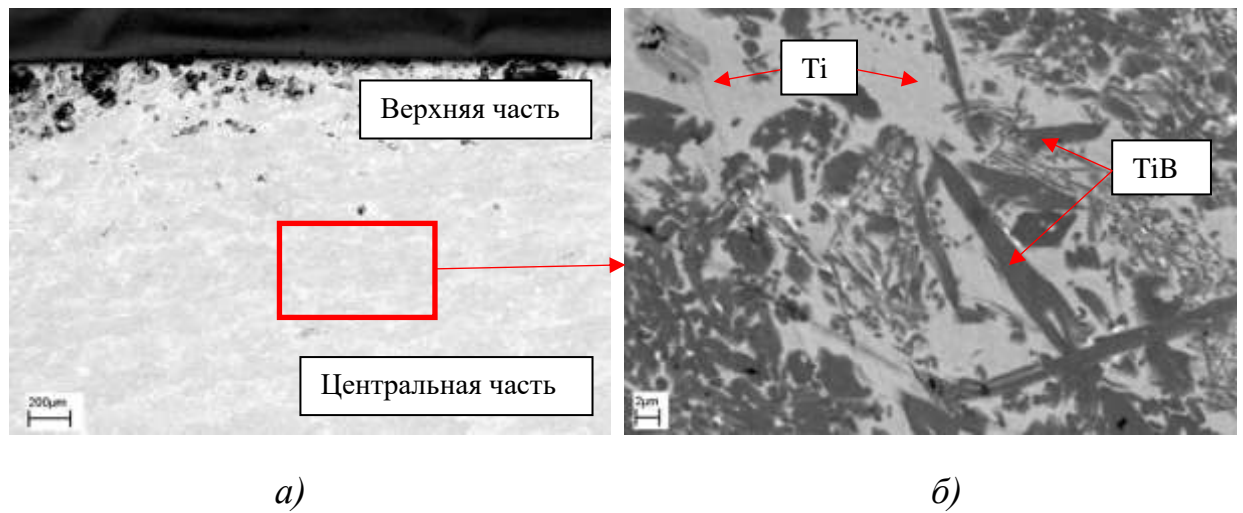


Рисунок 143 - Результаты СЭМ керамических плит: а – макроструктура, б – микроструктура

Микроструктура материала, рисунок 143 б представлена в виде характерных вискероидов моноборида титана длиной от 1-2 мкм до 20-30 мкм, толщиной до 2 мкм, расположенных в титановой матрице. Основную долю в объеме материала занимают вискеры TiB с размерами менее 1-3 мкм, которые по мере приближения к центру пластины укрупняются за счет менее выраженного теплоотвода. Отметим, что в отличие от материалов на основе TiB-30 масс. % Ti, полученных СВС-экструзией [271], вискеры TiB имеют в меньшей степени направленную ориентацию и их размер несколько меньше. На рисунке 144 спектр 11 показывает характерный вид вискероидов TiB.

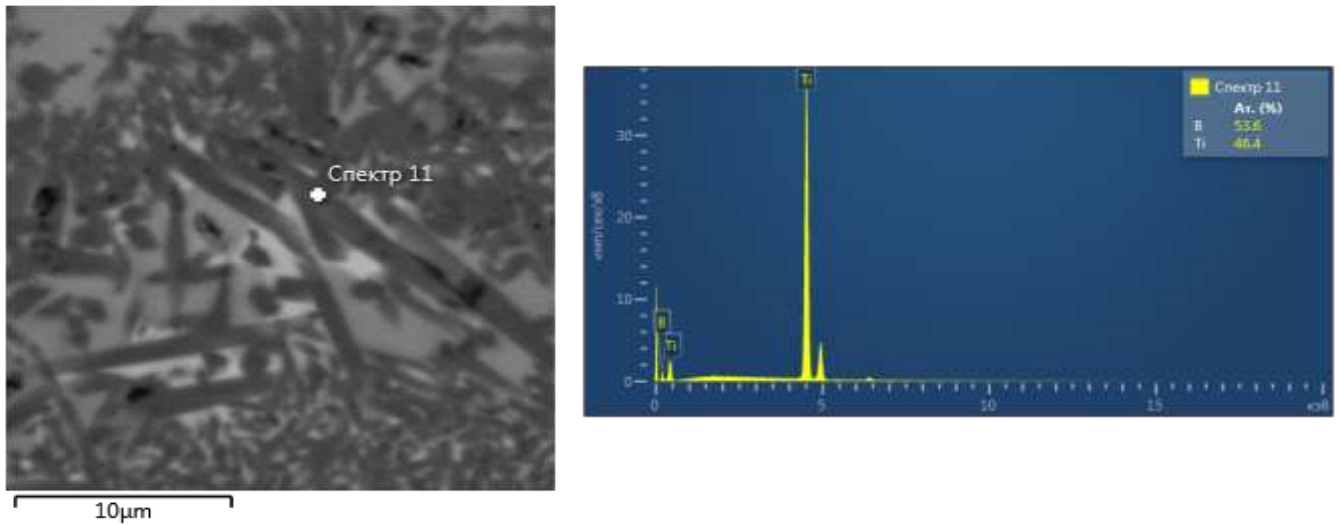


Рисунок 144 – Характерный вид вискероов TiB

Методом гидростатического взвешивания установлено, что полученные образцы имеют плотность 4,6-4,7 г/см³ (теоретическая плотность образцов исследуемого состава 4,9 г/см³), при этом их пористость составила 4-6 %. Микроструктура и размеры TiB вискероов после отжига при 1100°C в окислительной печи в течении 10 часов не изменились, также не изменилась и микротвердость образца, которая составила 17-20 ГПа. Это подтверждает термостабильность полученного материала при температуре до 1100°C. При этом толщина окисленного слоя составила 150-200 мкм.

Для определения модуля упругости полученных материалов, были вырезаны образцы вдоль оси от края к середине пластины, рисунок 145.



Рисунок 145 – Фото образцов для испытаний

Поверхность образцов подвергалась предварительному шлифованию с последующей полировкой. Определение механических характеристик проводили на 3 образцах на микротвердомере NanoHardness Tester (NHT) CSM при нагрузке 10 мН. На рисунке 146 приведены результаты испытаний.

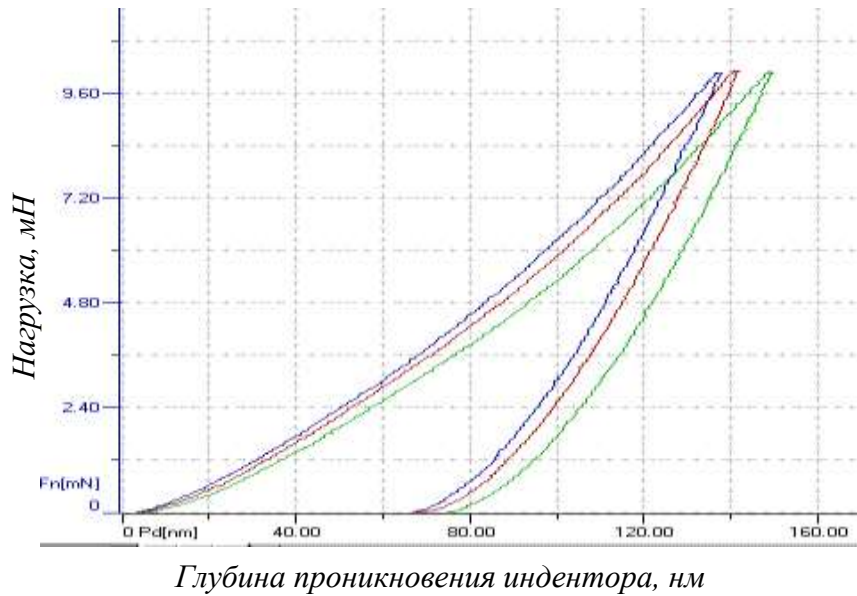


Рисунок 146 – Результаты испытаний

Как показали испытания, полученные значения микротвердости и модуля упругости практически не меняются (в пределах ошибки измерения), таблица 39. При этом отметим, что разброс значений уменьшается от края к середине плиты, за счет более равномерного распределения структурных составляющих.

Таблица 39 – Характеристики полученных образцов

Микротвердость, ГПа	20,1+/- 2,6	17,2+/- 2,4	19,0+/-1,8
Модуль упругости, ГПа	331+/-45	291+/- 36	315+/-24

3.3 Разработка и получение макрослойных керамических и композиционных покрытий

Метод свободного СВС-сжатия оказался весьма эффективным для получения слоистых композиционных материалов (СКМ) и покрытий. В результате обработки

технологических режимов данного метода получены слоистые композиционные материалы на основе Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , TiB , TiB_2 , $NiAl$ и др.

Были изготовлены СКМ на основе интерметаллидов на металлической подложке [227]. Исходная заготовка представляла собой цилиндрический образец, состоящий из порошков алюминия (АСД-4) и никеля (ПНЭ-1) следующего состава, масс. %: 32(Al)+68(Ni), при синтезе которых образуется интерметаллид $NiAl$. Температура горения данной системы, измеренная при помощи вольфрам-рениевой термопары, составляет 1973 К, что свидетельствует о наличии жидкой фазы во время синтеза, так как температуры плавления исходных компонентов и продукта синтеза ниже ($T_{пл Al}=933K$, $T_{пл Ni}=1726K$, $T_{пл NiAl}=1911K$). Присутствие жидкой фазы определяет пластичность алюминид никеля в интервале переработки. Прессование осуществлялось под давлением P от 5 до 15 МПа с временем задержки τ_D 0 - 10 с. Время выдержки синтезированного материала под давлением составило $\tau_E=30$ с.

Из-за высокой температуры горения исследуемого состава (1973К), которая выше температуры плавления стали (1773К) происходит термическое и диффузионно-конвективное взаимодействие между расплавленными продуктами горения и поверхностью подложки. В результате чего образуется градиентная зона между покрытием и поверхностью, происходит сцепление между стальной и интерметаллидной фазой. Толщина зоны взаимодействия составляет около 7 мкм, рисунок 147. Толщина покрытия около 2 мм.

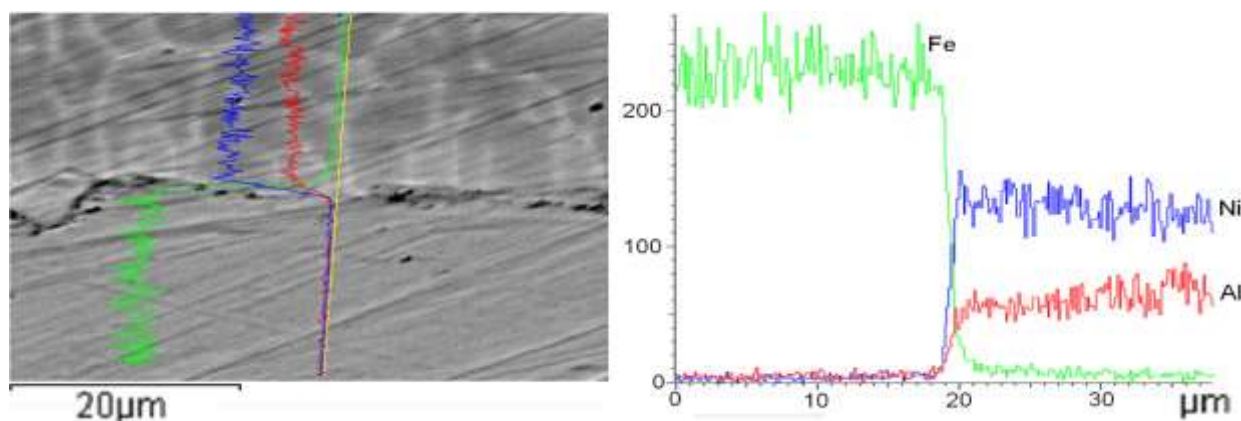


Рисунок 147 - Распределение по химическому составу на границе интерметаллид

– подложка

Наличие переходной зоны обеспечивает хорошую адгезионную прочность. Предел прочности на межслоевой сдвиг при $\tau_D=0$ и $P=15$ МПа составляет 10,2 МПа. С уменьшением давления прессования и увеличением времени задержки граница между подложкой и покрытием становится более ярко выраженной, рисунок 148. При этом предел прочности на межслоевой сдвиг при $\tau_D=0$ и $P=10$ МПа уменьшается примерно в 2 раза и равен 4,7 МПа.

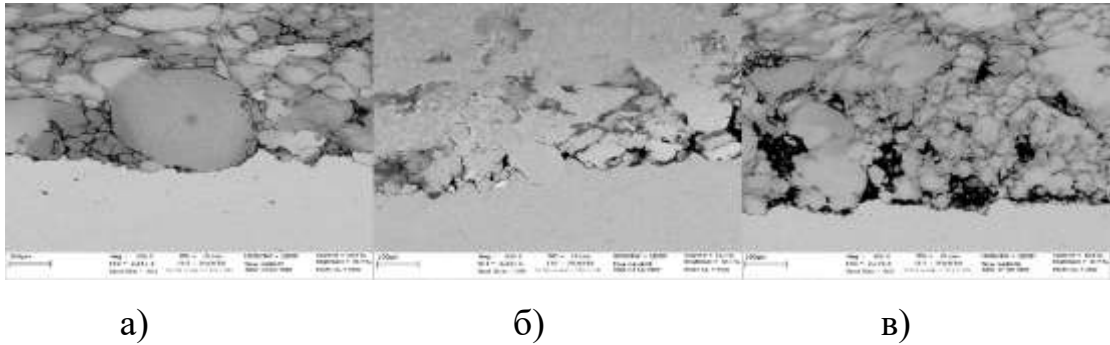


Рисунок 148 - Микроструктура переходной зоны при следующих технологических параметрах: а) $\tau_D = 0$ и $P = 10$ МПа; б) $\tau_D = 0$ и $P = 15$ МПа; в) $\tau_D = 5$ и $P = 15$ МПа.

Тенденция изменения микроструктуры покрытия во всех образцах одинакова. В зоне, близлежащей к подложке, наблюдаются более светлые и крупные образования, тогда как по мере отдаления от неё образования становятся темнее. Кроме того, они становятся ориентированными в направлении течения материала во время сдвигового деформирования.

Рентгенофазовый анализ полученных интерметаллидных материалов показал наличие в покрытии основной части моноалюминида никеля и небольшого количества сложных оксидов. Образование оксидов связано с тем, что эксперимент проводился на воздухе. Все рентгенограммы образцов, полученных при разных технологических условиях, идентичны между собой, рисунок 149. Предложенная технологическая схема в сочетании с СВС обеспечивает образование однофазного продукта.

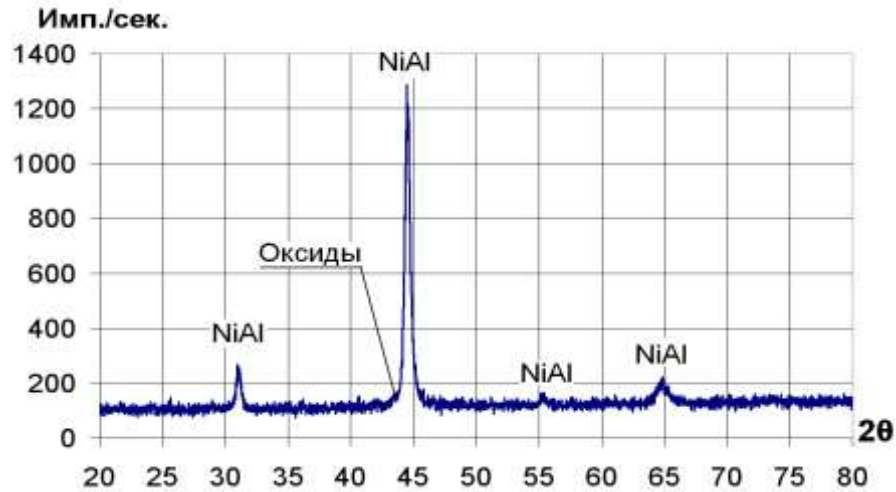


Рисунок 149 - Рентгенограмма интерметаллидного покрытия

Масс-спектральный анализ показал разброс по химическому составу между более темной и более светлой фазами. Светлая фаза содержит больше никеля, до 71% масс. при времени задержки 5 секунд и до 74% масс. без задержки. Это говорит о том, что при минимальном времени задержки постпроцессы не успевают пройти полностью. Так же масс-спектральный анализ показал, что оксиды располагаются по границам интерметаллидных образований и на фотографиях выглядят как черная сетка, поэтому синтез алюминида никеля следует проводить в инертной среде, что повысит сопротивление межкристаллитному излому и как следствие уменьшит хрупкость интерметаллидного слоя.

Микротвердость покрытия зависит от химического состава и варьируется от 5500 и до 6200 МПа, что совпадает с литературными данными. Зоны богатые никелем имеют большую микротвердость, алюминием соответственно меньшую. Микротвердость самой подложки увеличивается примерно в 2 раза.

Были разработаны и изучены макрослойные покрытия на основе МАХ-фазы состава 3Ti-Al-2C. Тенденция изменения микроструктуры синтезированного МАХ-материала на основе титана для различных технологических режимов практически для всех образцов одинакова. Верхний слой, прилежащий к плунжеру пресса представляет собой скопление округлых карбидных включений в матричную фазу, рисунок 150, состав которой варьируется в довольно широком

интервале, от $TiAl_3$ до Ti_3AlC_2 . Толщина этого слоя составляет около 700 мкм, средний размер включений равен 2 мкм.

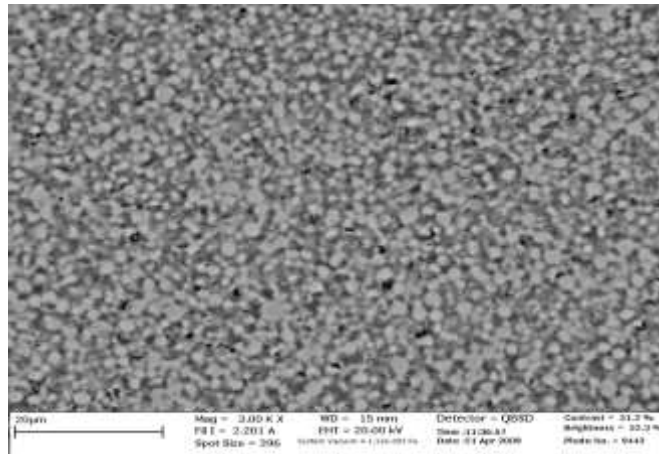


Рисунок 150 - Особенности микроструктуры верхнего слоя, синтезированного МАХ-материала

Далее следует слой, в котором хаотично сочетаются несколько зон, рисунок 151. Зона № 1 ничем не отличается от верхнего слоя. Зона № 2 представлена алюминидом титана практически без карбидных включений. В зоне № 3 присутствуют три соединения, Ti_3AlC_2 в виде вытянутых иглоподобных зерен, средние размеры которых равны (длина-диаметр) 15x5 мкм, карбидные включения в фазе Ti_3AlC_2 и матрица из алюминида титана. Следует отметить, что включения из Ti_3AlC_2 преимущественно ориентированы по направлению течения. Толщина данного слоя составляет 500 мкм.

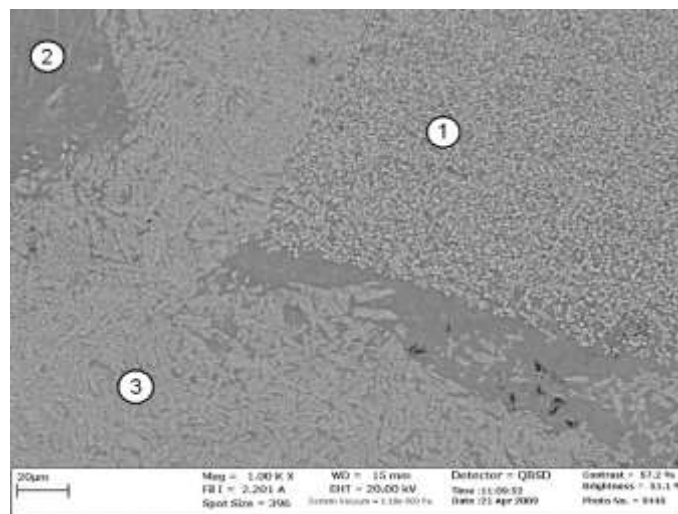


Рис.33. Особенности микроструктуры переходного слоя, синтезированного МАХ-материала

Следующий слой подобен зоне № 3, по мере приближения к подложке зёрна Ti_3AlC_2 уменьшаются до размеров (длина-диаметр) 3×1 мкм. Толщина этого слоя равна 300 мкм. Прилежащий к подложке слой так же представлен вытянутыми включениями МАХ-фазы, рисунок 152. Кроме того, их длина заметно больше, а ширина меньше. Во всех слоях присутствует незначительное количество сложных оксидов (фазы чёрного цвета), что объясняется тем, что синтез проводился на воздухе. Зерна МАХ-фазы вытягиваются вдоль направления теплоотвода.

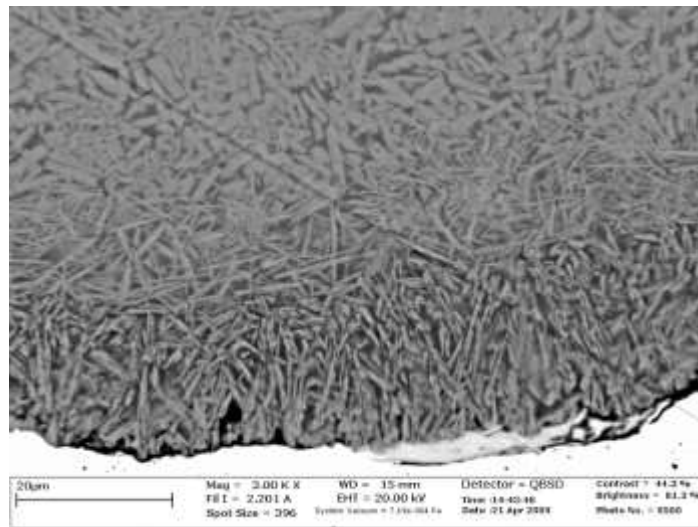


Рисунок 152 - Особенности микроструктуры граничного слоя, синтезированного МАХ-материала

Присутствие в структуре полученного материала нескольких зон вероятно связано с различными температурными условиями кристаллизации на границах плунжер-материал и материал-подложка. На последней потеря тепла синтезированным материалом происходит быстрее, так как вероятно помимо кондуктивного теплообмена тепло расходуется ещё и на локальное плавление центральной части подложки. Об этом свидетельствует и большее наличие МАХ-фаз, которые образуются в больших количествах при большей скорости охлаждения. Таким образом, изменяя температурные условия проведения свободного СВС-сжатия, возможно варьировать фазовые составляющие синтезируемого материала.

С помощью электронной микроскопии был изучен характер взаимодействия синтезированного материала со стальной подложкой. Из-за высокой температуры горения исследуемого состава (2110 К), которая выше температуры плавления стальной подложки (1773К) происходит взаимодействие между расплавленными продуктами горения и поверхностным слоем подложки. В результате образуется градиентная зона между синтезированным материалом и подложкой и происходит их сцепление. Толщина зоны взаимодействия взаимной диффузии реагентов составляет около 7 мкм, рисунок 153.

Наличие переходной зоны обеспечивает неплохую адгезионную прочность. Предел прочности на межслоевой сдвиг при $\tau_D = 0$ и $P = 10$ МПа составляет 8,1 МПа.

Для снижения теплотерь при проведении экспериментов по свободному СВС-сжатию была выполнена теплоизоляция синтезированного материала, плунжера пресса (где был наиболее сильный отток тепла) и стальной подложки. В результате удалось добиться более равномерного образования МАХ-фаз по всему объему образца.

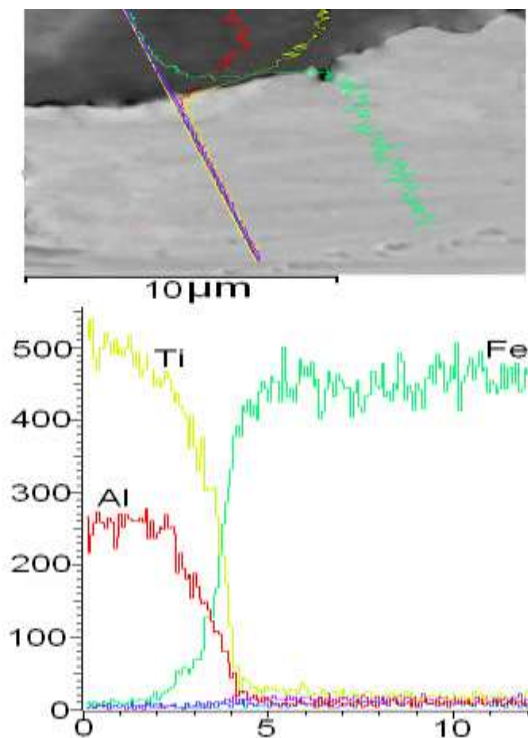
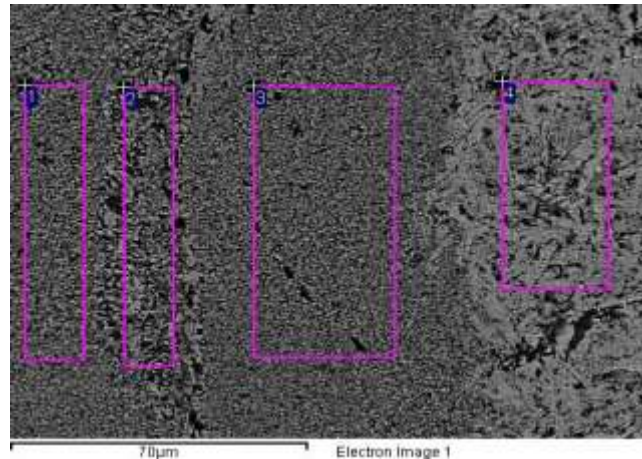


Рисунок 153 - Распределение по химическому составу на границе МАХ-материал
– стальная подложка

На рисунке 154 представлена микроструктура полученного материала. Можно выделить 4 характерные зоны. Первая и третья зоны, которые находятся в непосредственном контакте с плунжером прессы, состоят практически из зерен карбида титана. Между ними расположена область, обогащенная алюминидом титана. Толщина этой зоны 15-20 мкм.



Spectrum	C	Al	Ti
1	16.14	11.82	72.05
2	8.06	16.75	75.19
3	16.57	11.47	71.96
4	13.91	16.34	69.75

Рисунок 154 - Микроструктура МАХ-материала после свободного СВС-сжатия

Для исследования влияния геометрического параметра на разнородность синтезируемого материала по объему была исследована микроструктура в середине деформированного образца и на поверхности, согласно приведенной схеме на рисунке 155. Красным цветом выделены участки, из которых были выбраны образцы для исследований.

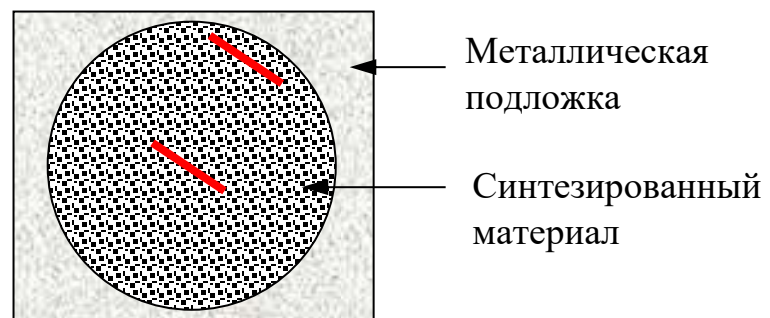
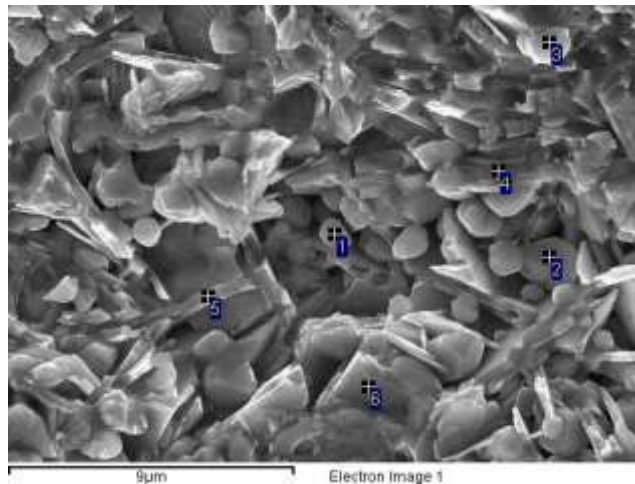


Рисунок 155 - Схема выбора образцов для микроструктурного анализа

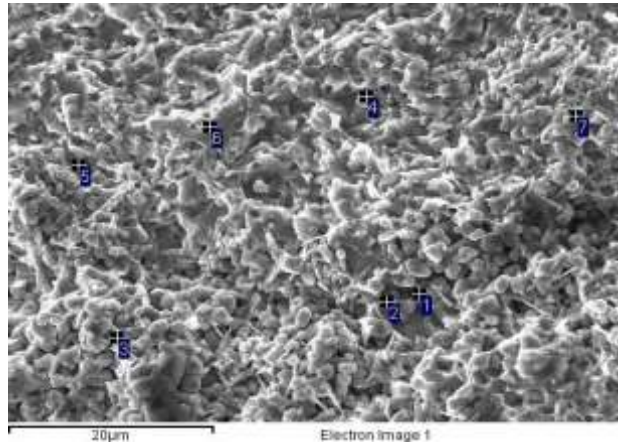
Микроструктура синтезированного материала в центре деформированного образца представлена на рисунке 156. Заметно преобладание пластинчатых зерен МАХ-фазы Ti_3AlC_2 (точки 4,5,6), которые окружают зерна карбида титана (точки 1,2,3).

Для образцов, взятых с окраины деформированного материала, микроструктура представлена на рисунке 157. Заметно преобладание зерен карбида титана, которые окружают МАХ-фазу. Это связано, как уже говорилось, с различными температурными условиями, в которых находится синтезированный материал. В центре теплопотери ниже и становится больше времени для структурных изменений и растворения зерен карбида титана в алюминиде никеля с образованием МАХ-фазы. На периферии материал остывает значительно быстрее и зернам карбида титана не хватает времени полностью трансформироваться в МАХ-фазу.



Spectrum	C	Al	Ti
1	26.85	3.42	69.73
2	16.17	1.94	81.89
3	25.15	4.71	70.13
4	17.39	6.01	76.60
5	19.77	9.92	70.31
6	15.49	25.38	59.14

Рисунок 156 - Микроструктура в центре образца



Spectrum	C	Al	Ti
1	28.52	2.16	69.32
2	27.51	3.74	68.75
3	23.66	2.06	74.28
4	14.62	1.99	83.40
5	2.60	3.83	93.57
6	9.12	21.50	69.38
7	22.21	13.10	64.68

Рисунок 157 - Микроструктура на периферии образца

Измерение микротвердости для образцов, полученных методом свободного СВС-сжатия проводились в сечении перпендикулярном плоскости образца, в вертикальном направлении с шагом 20 мкм, рисунок 158.

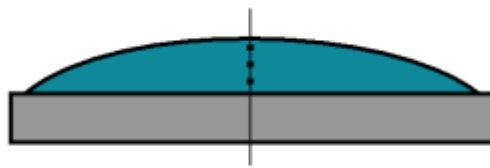


Рисунок 158 - Схема измерения микротвёрдости

Микротвердость прилежащего к подложке МАХ-материала после свободного СВС-сжатия для исследуемых систем имеет идентичный характер находится в диапазоне от 8200 до 9300 МПа. В вышележащих слоях она достигает 13400 МПа, что связано с изменением фазового состава по мере отдаления от подложки, а именно увеличением доли карбида титана, рисунок 159.

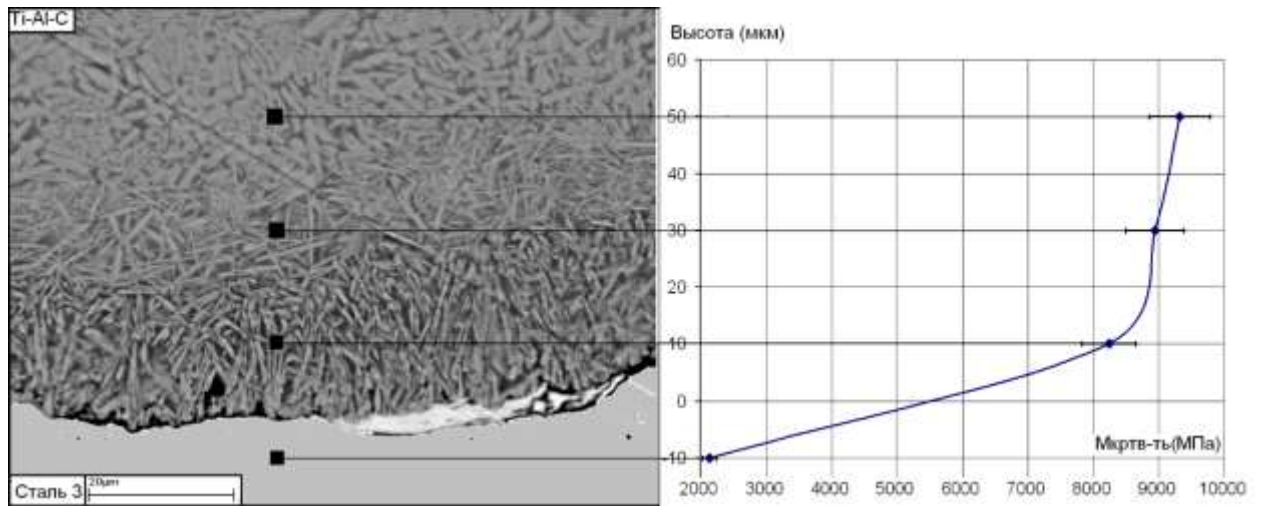


Рисунок 159 - Зависимость микротвёрдости от расстояния от подложки образца полученного при $\tau_D=0$ с, $P=10$ МПа

В работах [297, 298] проведены исследования сварных соединений сплавов на основе никелида титана TiNi, полученного прессованием Al-порошка с частицами пластинчатой формы и последующей термообработкой порошковых заготовок на воздухе.

Выводы по главе:

1. Впервые для изучения формуемости СВС-материалов предложен метод свободного СВС-сжатия, который инвариантен к используемому технологическому оборудованию. Дано определение критерия формуемости СВС-материала, как характеристики самого процесса. В реализуемых условиях горения и высокотемпературного сдвигового деформирования синтезируемого материала изучен процесс формования изделий из порошков тугоплавких соединений. Установлено, что содержание металлической связки в деформируемом материале не является необходимым условием для получения компактного материала. Установлено, что способностью к формованию СВС-материалов возможно управлять исходным составом и технологическими параметрами самого процесса.

2. Установлено, что при СВС-сжатии масштабный фактор исходных образцов влияет на тепловые условия процессов формования и структурообразования синтезированного материала. Увеличение габаритных размеров исходных

шихтовых заготовок приводит к увеличению интервала времени задержки, в котором он обладает способностью к высокотемпературному деформированию. При этом время задержки перед приложением нагрузки оказывает существенное влияние на формирование структуры и фазового состава в синтезируемом материале. С увеличением времени задержки происходит остывание синтезированного материала, что приводит к образованию малопластичных наружных слоев, препятствующих сдвиговому деформированию, за счет чего формование материала снижается.

3. Впервые разработаны принципы и приемы получения крупногабаритных изделий из композитных керамических материалов в условиях метода свободного СВС-сжатия, реализующего сдвиговое высокотемпературное деформирование при использовании гидравлических прессов с малыми усилиями (менее 50 МПа). Получены крупногабаритные плиты, пластины на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, материалов группы СТИМ, керамических материалов с наноразмерной структурой, интерметаллидов. Изучена структура, физико-механические и эксплуатационные характеристики изделий из указанных материалов.

4. Показана возможность получения макрослойных композиционных материалов и покрытий на основе МАХ-фазы и интерметаллидов. Исследованы микротвердость и микроструктура полученных материалов, а также проведен их фазовый анализ. Установлен характер взаимодействия между продуктами горения и поверхностью подложки, установлена диффузионная зона размерами 5-20 мкм, что говорит о перспективности метода свободного СВС-сжатия для получения макрослойных материалов.

ГЛАВА 4. МЕТОД СВС-ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1 Оборудование для синтеза материалов в условиях воздействия давления со сдвигом, объекты. Метод СВС-измельчения

Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать различные керамические, неметаллические и интерметаллидные соединения за десятки секунд, благодаря использованию экзотермической реакции синтеза. Высокое качество продуктов синтеза, быстрота и простота процесса, делают СВС перспективным и энергоэффективным для получения порошковых материалов [299]. За последнее время разработаны новые способы, основанные на совместном использовании СВС и традиционных методов порошковой металлургии.

На сегодняшний день в СВС перспективно использование высокотемпературного сдвигового деформация материала. При деформировании синтезированный материал претерпевает сильные структурные изменения, структурные составляющие измельчаются, повышается твердость и прочность материала [230]. Управление деформацией в процессе синтеза возможно путем использования комбинации сдвига и давления. Впервые эта идея была использована Бриджменом для изучения поведения образцов горных пород, имеющих форму диска, которые подвергались деформации кручения в условиях высокого давления с использованием вращающихся наковален [300]. В 1946 году Бриджмен получил Нобелевскую премию по физике за обширные пионерские исследования в поведении материалов под высоким давлением. В последние два десятилетия процесс кручения под высоким давлением широко используется для получения материалов с ультрамелкозернистой структурой и является научным инструментом при изучении структурных и мультифункциональных свойств объемных материалов с наноразмерной структурой в различных областях науки и техники.

Ениколопян И.О. и его сотрудники исследовали ряд химических процессов на наковальнях Бриджмена. Ими была получена ценная экспериментальная информация [301] об особенностях протекания химических процессов в условиях высоких давлений до 50 кбар в сочетании со сдвиговым деформированием (соответствующие скорости деформаций составляли 1-5 с⁻¹). Идеи Ениколопяна оказались весьма плодотворными при изучении полимеризации на наковальнях Бриджмена и позволили решить ряд фундаментальных проблем, связанных с механизмом влияния сдвигового деформирования и давления на химические процессы.

Совместное действие сдвигового деформирования и давления в процессе СВС при получении порошковых материалов тугоплавких бескислородных соединений реализовано в методе, который был назван СВС-измельчением [302-307]. Сущность метода заключается в механических сдвиговых нагрузках на синтезируемый материал. Данный способ позволяет получать порошковые материалы тугоплавких соединений в одну технологическую стадию за десятки секунд. При этом важное отличие от традиционной СВС-технологии заключается в том, что нет необходимости долгое время и при высоких нагрузках измельчать синтезированный материал в атриторах.

Для реализации давления со сдвигом при СВС разработаны две модификации установок. Одна из которых относится к открытому типу реактора (реактор «вытеснения»), другая установка относится к закрытому типу реактора непрерывного действия (реактор «смешения»). При использовании данных установок изучено влияние технологических параметров процесса СВС-измельчения (давление, скорость деформирования, время задержки) на структуру продуктов синтеза. Обоснована практическая возможность измельчения неостывших продуктов синтеза в одном технологическом цикле.

Схема экспериментальной установки с открытым типом реактора представлена на рисунке 160. Она представляет собой открытый с двух сторон цилиндрический корпус, снабженный графитовой футеровкой, заключенной в стальной стакан, и рубашкой охлаждения. Реактор вытеснения характеризуется

градиентом концентраций реагирующих веществ по длине аппарата со значительной разницей концентраций на входе и выходе из реактора. С одной стороны, в реактор вводится ротор, форму которого можно варьировать. С другой стороны, навстречу ротору, при помощи поршня на пневмогидравлической подаче, подается предварительно перемешанная шихтовая смесь, спрессованная в таблетку или в виде порошка. Для размещения ее внутри реактора предусмотрено загрузочное окно. Через отверстие в стенке трубы вводится спираль иницирующего поджигающего устройства. Между ротором и стенкой реактора предусмотрен зазор для вывода продукта наружу. В рамках данной экспериментальной установки возможна регулировка следующих технологических параметров: частоты вращения ротора n в диапазоне 225-1550 об/мин; давления P подачи образца (давление на поршне) 1-8 кг/см²; времени задержки t_s перед сдвиговым деформированием от 0 до 60 с.

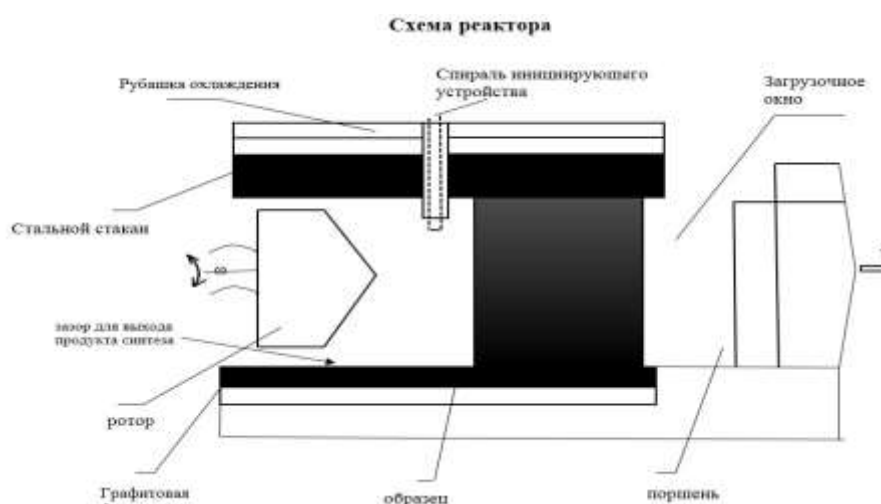


Рисунок 160 – Схема реактора открытого типа

В реакторе вытеснения все частицы движутся в заданном направлении, не перемешиваясь с движущимися впереди и сзади частицами, полностью вытесняя подобно поршню находящиеся впереди частицы потока (поршневое движение потока). Время пребывания всех синтезированных частиц в таком реакторе одинаково. Недостаток такого реактора обусловлен ограниченностью времени пребывания материала в трубе, из-за чего возникает проблема неполного его измельчения. Другой недостаток таких реакторов – трудности в равномерном отводе тепла по длине реактора, что усложняет его конструкцию.

Схема экспериментальной установки с закрытым типом реактора приведена на рисунке 161. В качестве реактора использован графитовый стакан, куда засыпалась перемешанная шихта, которая затем предварительно уплотнялась, либо помещалась предварительно спрессованная шихтовая заготовка из исходных компонентов. Реактор снабжен вращающимся ротором, который смешивает реагирующие вещества, что обеспечивает выравнивание концентрации реагирующих веществ в объеме. После прохождения волны горения в режиме СВС ротор с заданной частотой вращения и нагрузкой опускался до нижнего основания графитового стакана в течение 40-60 с. Эксперименты проводились без вращения ротора и при вращениях с частотой 60-1200 об/мин. Если требуется не очень высокая степень превращения, то реактор закрытого типа может оказаться достаточно выгодным, поскольку стоимость аппарата в большей степени зависит от сложности его конструкции. В таких реакторах отвод тепла сильно упрощен, поскольку перемешивание синтезированного материала улучшает условия теплопередачи.



Рисунок 161 - Принципиальная схема реактора закрытого типа

Изучение тепловых режимов при СВС – измельчении позволяет определить поля температур в стенке реактора для различных режимов процесса. Входные (режимные) переменные модели – время задержки перед прессованием t_3 (время от конца горения материала до начала нагружения); давление прессования P ; параметрами – скорость U_T и температура T_2 горения образца материала, толщина стенки реактора δ . Выходные переменные модели: температура на внутренней

поверхности стенки реактора, толщина пограничного слоя стенки и эквивалентные напряжения, возникающие в стенке от температурных и механических воздействий. Результаты математического моделирования дают возможность как количественно, так и качественно оценить влияние входных переменных и параметров модели на изменение выходных переменных. Основным результатом исследования полей температур в стенке реактора является вывод о том, что в условиях кратковременных термических нагрузок $t_3 = 0,5 - 10$ с процесс СВС является существенно нестационарным, а профиль температур в стенке – нелинейным. При увеличении времени задержки t_3 нелинейность профиля температур уменьшается и градиент температур в стенке падает, что характеризуется прогреванием реактора и отводом тепла в окружающую среду. Таким образом, максимальный перепад температур в стенке относится только к начальному периоду времени, характерному для стадии горения материала. В связи с этим тепловой расчет целесообразно проводить именно для начального периода времени, когда только что сгоревший материал начинает быстро остывать и стенка реактора испытывает максимальные термические нагрузки в ходе всего процесса СВС – измельчение.

Тепловые модели формулируются на основе следующих допущений. В качестве рабочего материала реактора выбрана сталь 45X, исходя из основных технических требований к реактору и условий ее эксплуатации. Расчётная температура для определения допустимых напряжений выбирается равной максимально допустимой температуре $T_{\max} = 500$ °С (для стали 45X), рисунок 162.

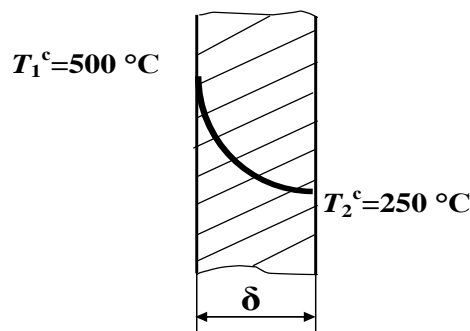


Рисунок 162 – Распределение профиля температуры по толщине стенки реактора

Расчет проводился в программном комплексе Solidworks, термический анализ - в интегрированном приложении Simulation, на основе метода конечных элементов. Результаты расчетов возникающего градиента температуры в реакторе при различной толщине стенок приведены на рисунке 163. Из проведенного анализа полученных расчетных данных, установлено что оптимальная толщина стенки реактора составляет 30 мм, внутренний диаметр 21 мм, внешний диаметр 51 мм, высота 100 мм для материала из стали 45X. На основе полученных данных был спроектирован и изготовлен реактор закрытого типа для СВС-измельчения, в котором проводились дальнейшие исследования.

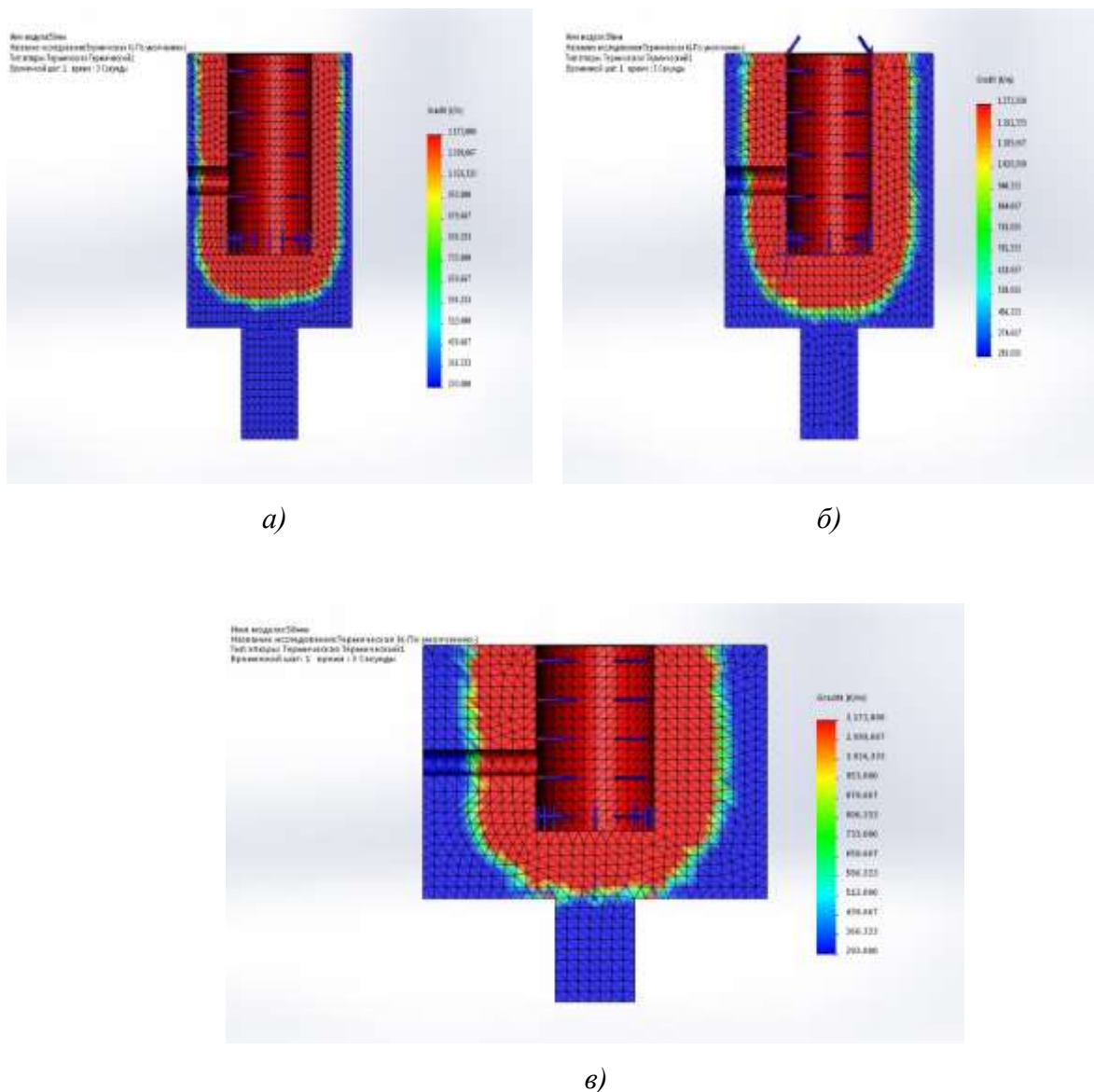


Рисунок 163 – Градиент температуры в реакторе при толщине стенок: а) а – 20 мм, б – 30 мм, в – 40 мм

4.2 Технологические основы процесса СВС-измельчения

В качестве объектов исследования были использованы исходные порошковые реагенты молибдена, кремния, титана, бора и сажи. При их синтезе в режиме СВС со сдвиговым деформированием образуются материалы на основе MoSi_2 , TiB , TiB_2 и TiC , которые предполагается использовать при получении жаростойких композитных материалов (работы проводятся совместно с ФГБУН ИФТТ РАН, г. Черноголовка), магнитно-абразивной обработке поверхностей лопаток ГТД (совместно с ЗАО «Мелита-К», г. Казань) и др. приложений.

К основным технологическим параметрами процесса СВС-измельчения относятся: время задержки перед приложением давления, давление подачи, частота вращения ротора. Большое влияние на выход продукта имеет время задержки, при котором осуществляют сдвиговое деформирование синтезированного материала, согласно временной шкале на рисунке 164. Где t_r – время прохождения волны горения, t_3 – время задержки перед сдвиговым деформированием, t_d – время сдвигового деформирования синтезируемого материала.

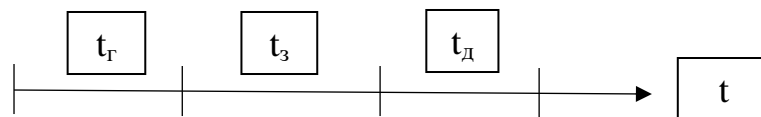


Рисунок 164 - Временная шкала эксперимента по СВС-измельчению

После СВС без приложения сдвигового деформирования, синтезированный материал представляет собой спеки, для последующего размола которых требуются большие усилия, тогда как после СВС с деформированием спеки отсутствуют и весь синтезированный продукт представляет из себя дисперсный порошок [306, 307].

В качестве модельного состава брали порошки: титана марки ПТМ (45 мкм, 99,1 %) и сажи 15ТС (1 мкм, 99,1 %) и проводили смешение в соотношении 4:1.

Выход измельченного продукта характеризуется параметром:

$$M = 100\% \cdot (m_{\text{пор}} / m_{\text{исх}}),$$

где M – относительная масса измельченного продукта;

$m_{пор}$ – масса измельченного порошка дисперсностью менее 400 мкм без учета спеков и агломератов, г;

$m_{исх}$ – масса исходной засыпки (заготовки), г.

На рисунке 165 представлена зависимость выхода измельченного продукта дисперсностью менее 400 мкм от давления подачи, полученная в реакторе открытого типа для заготовок диаметром 20 мм (1) и 25 мм (2). Время задержки в данных экспериментах $t_3=0$ с, частота вращения ротора составила 3600 об/мин.

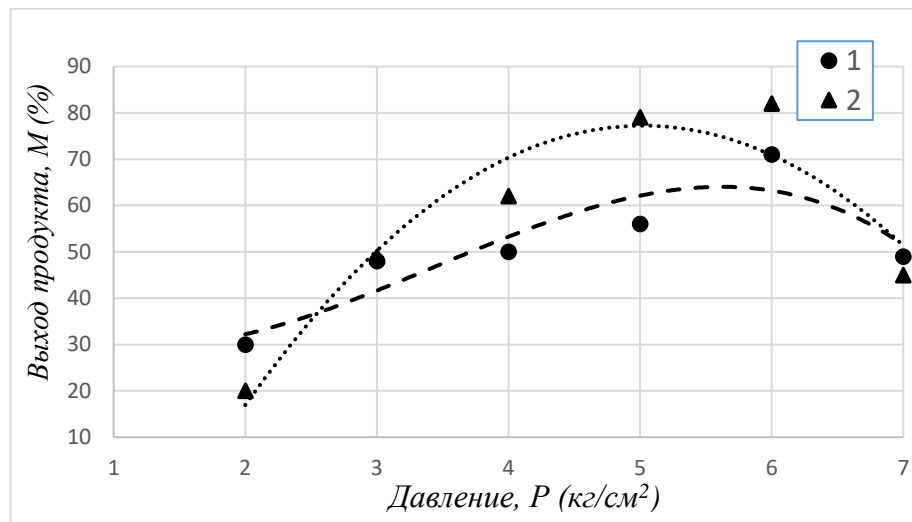


Рисунок 165 - Зависимость предельного выхода продукта M от давления подачи

P : 1 – диаметр камеры 25 мм, 2 – диаметр камеры 20 мм, $t_s=0$ с, $n=3600$ об/мин

Как следует из рисунка 165, зависимость имеет максимум. Немонотонный характер зависимости обусловлен конкурентным влиянием двух факторов: механического воздействия давления P на синтезированный материал и его спекание под действием этого давления. Предварительные исследования показали, что после прохождения волны горения в материале протекают физико-химические пост-процессы. Под действием внешней нагрузки горячий пористый материал уплотняется, из частиц образуется структурный каркас, в процессе охлаждения в материале интенсивно идет спекание и остывание продуктов горения. При этом в материале продолжают проходить процессы фазо- и структурообразования, кристаллизация и рекристаллизация. Происходит

образование общей границы между соприкасающимися зернами. Межчастичный контакт увеличивается, происходит срастание частиц. Процесс зависит от доли жидкой фазы, которая разделяет смежные частицы, и действия внутренних и внешних сил. На восходящей ветви основное влияние на выход продукта оказывает нагрузка, а не процессы спекания. На падающей ветви более существенное влияние оказывает второй фактор- возрастание интенсивности процесса спекания при повышении давления и, как следствие, понижение выхода продукта. При низких давлениях подачи выход продукта мал. С повышением давления P выход увеличивается, однако после достижения некоторой величины ($P \approx 6 \text{ кг/см}^2$) происходит резкое уменьшение выхода продукта.

Зависимость выхода продукта от частоты вращения ротора в реакторе открытого типа представлена на рисунке 166. Видно, что рост выхода продукта повышается с увеличением скорости вращения ротора. Подобная зависимость характерна для реакторов обоих типов и всех модификаций исходных смесей, а ее вид не зависит от давления подачи и от времени задержки перед приложением давления.

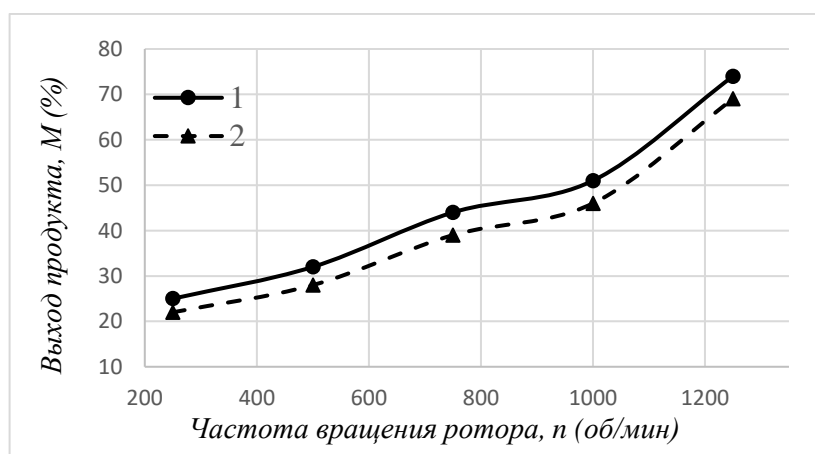


Рисунок 166 - Зависимость выхода продукта от частоты вращения ротора: 1 – диаметр камеры 25 мм, 2 – диаметр камеры 20 мм. $P = 5 \text{ кг/см}^2$

Для увеличения скорости измельчения оказалось перспективным введение в состав исходной шихты небольшого количества легкоплавкой органической добавки (3-8 % мас. порошка полиэтилена), которая при горении смеси выделяет

большое количество газа и тем самым снижает прочность спека. Это следует из рисунка 167, на котором представлена зависимость выхода предельного продукта от времени задержки для смеси с 3% масс. полиэтилена и без его добавления при различных временах задержки. Однако этот положительный эффект имеет место лишь при достаточно больших временах задержки, когда при горении смеси выделяется большое количество газа и тем самым снижает прочность спека. При малых временах задержки имеет место отрицательный эффект влияния введения добавок полиэтилена, поскольку добавки снижают характеристики процесса (скорость горения и температуру горения).

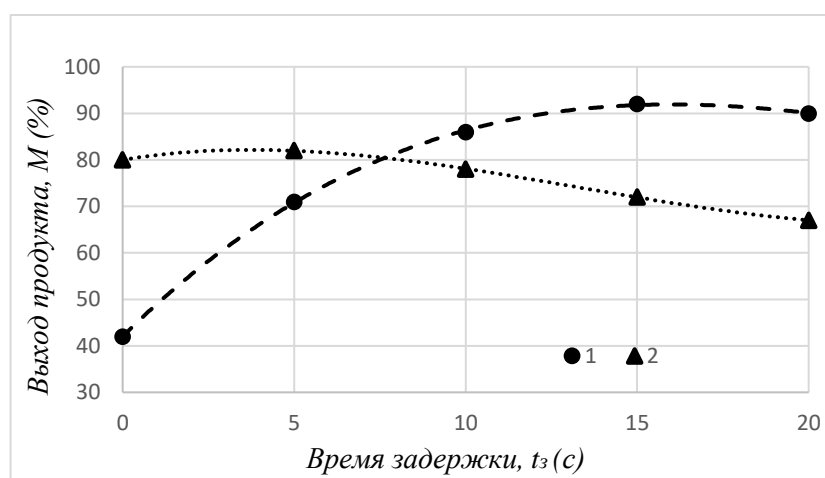


Рисунок 167 - Зависимость выхода измельченного продукта от времени задержки перед приложением сдвигового деформирования: 1 – TiC+3масс. % полиэтилена, 2 – TiC. $P = 5 \text{ кг/см}^2$, $n = 3600 \text{ об/мин}$, $t_s = 0 \text{ с}$

Анализ качества полученного порошка в реакторе открытого типа проводился путем сравнения его дисперсности и микроструктуры с дисперсностью, составом и микроструктурой, порошка карбида титана, полученного традиционным СВС-методом. Результаты гранулометрического анализа показали, рисунок 168, что для порошка, полученного в результате СВС со сдвиговым деформированием практически отсутствует бимодальность и содержится больше мелкой фракции TiC, чем у порошков, полученных традиционным СВС-методом [7].

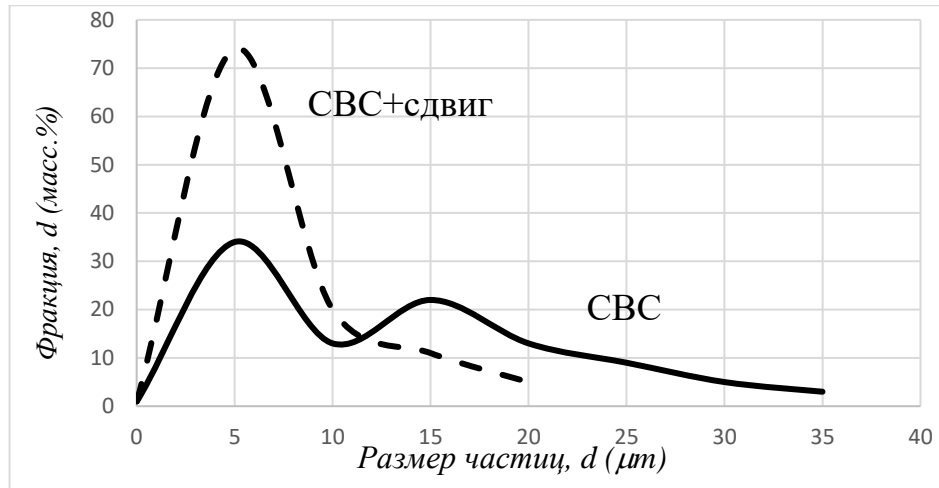
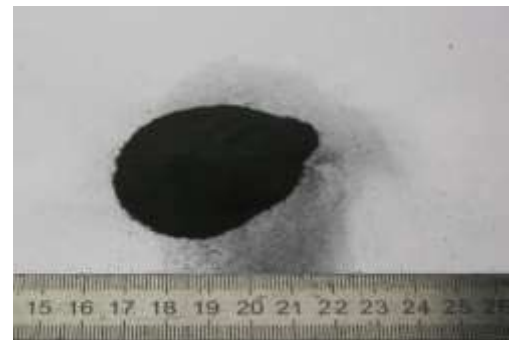


Рисунок 168 - Результаты гранулометрического анализа (гистограмма) продуктов синтеза, полученных методами: 1 – СВС со сдвиговым деформированием, открытый тип реактора, $P=5$ кг/см², $n=3600$ об/мин, $t_s=0$ с; 2- СВС без сдвигового деформирования

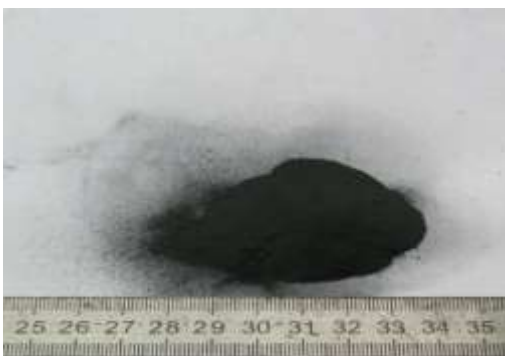
Проведены эксперименты для реактора закрытого типа. Полученные порошки показаны на рисунке 169.



Без механических воздействий TiC



С механическим воздействием TiC 120 об /мин



С механическим воздействием TiC 240 об / мин



С механическим воздействием TiC 450 об / мин

Рисунок 169 – Порошки, полученные без механического воздействия и с механическими воздействиями при разных вращениях частот ротора (120 – 450 об/мин)

Для понимания природы СВС-измельчения, а также для нахождения оптимальных технологических режимов необходимо было исследовать характер влияния указанных параметров на количество и качество получаемого порошка. Для полученных синтезированных порошков была составлена сравнительная диаграмма выхода продукта в зависимости от частоты вращения ротора и от времени задержки, которые показаны на диаграммах на рисунках 170, 171 и 172.

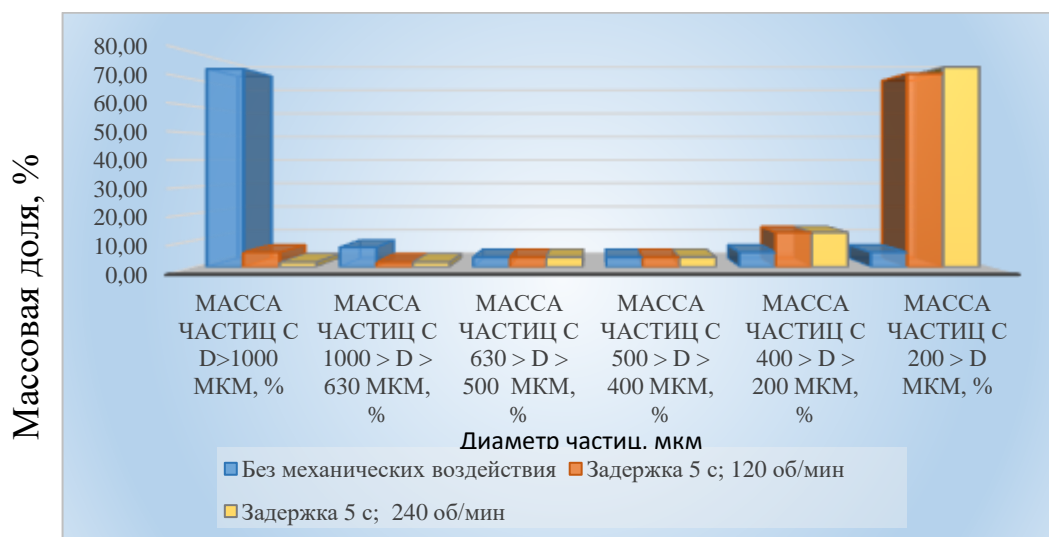


Рисунок 170 – Сравнительная диаграмма зависимости массовой доли выхода карбидных частиц от способа синтеза

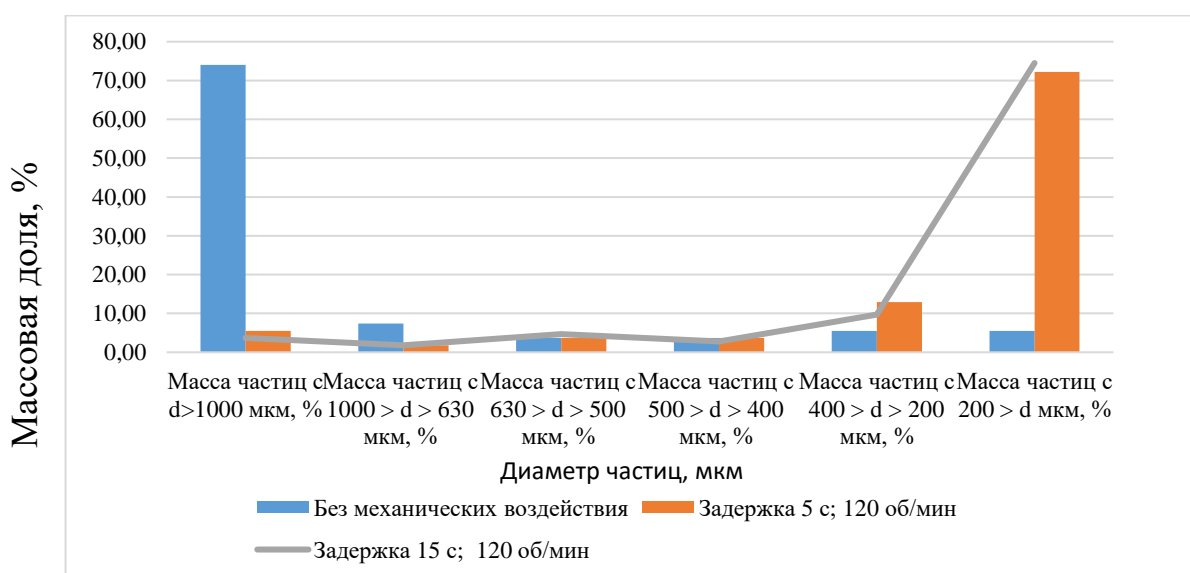


Рисунок 171 – Сравнительная диаграмма зависимости массовой доли выхода измельченного продукта от времени задержки, частота вращения ротора 120 об/мин

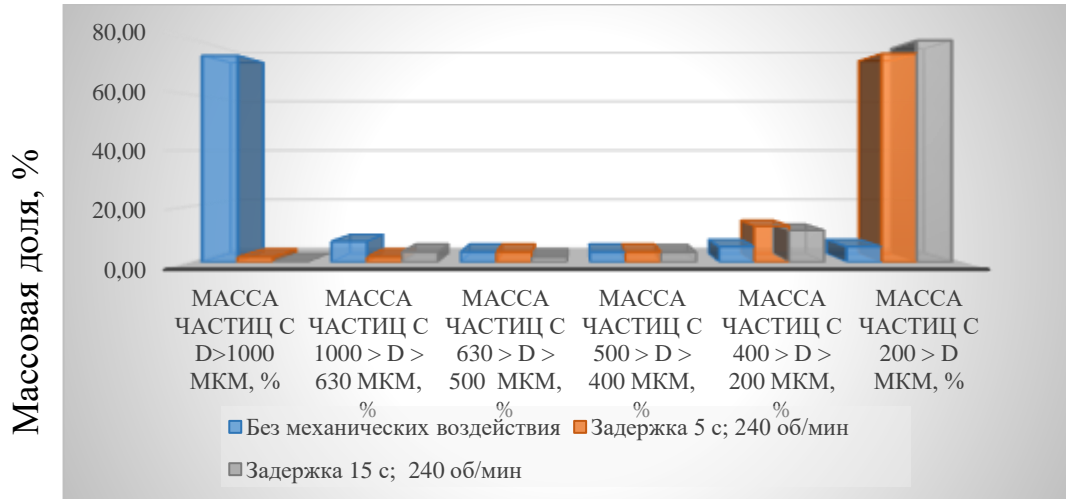


Рисунок 172 – Сравнительная диаграмма зависимости массовой доли выхода измельченного продукта от времени задержки, частота вращения ротора 240 об/мин

Из представленных данных видно, что при СВС без механических воздействий получается порошок с частицами размерами более 1 мм (более 70 массовых долей, %), рисунок 173.

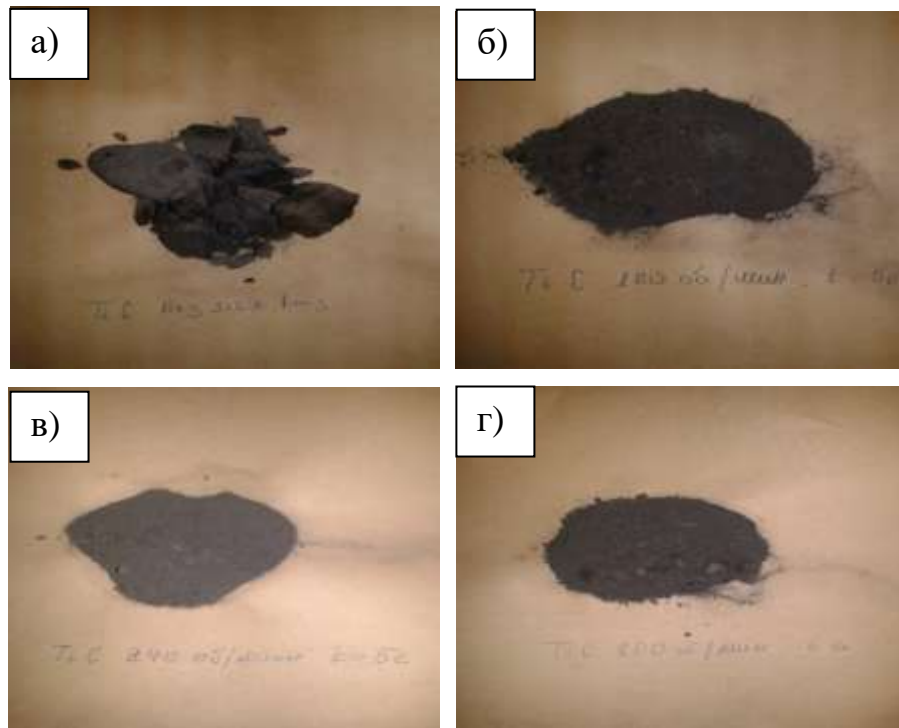


Рисунок 173 – Порошки, полученные без механического воздействия (а) и с механическими воздействиями при различной частоты вращения ротора, об/мин:

б – 120, в – 240, г – 600

Механические воздействия приводят к измельчению синтезированного порошка, и основная доля карбидных частиц имеет размеры менее 200 мкм (более 70 – 80 массовых долей, %),

Учитывая, что основная масса синтезированного порошка имеет дисперсность менее 200 мкм, то было принято решение изучить мелкую фракцию на лазерном анализаторе «Микросайзер 201». Результаты исследований показаны на рисунках 174, 175 и 176. На рисунках видно, что основная масса карбидных частиц порошков полученные с механическими воздействиями имеет размеры 65 – 75 мкм. А порошки, полученные без механических воздействий, имеет размеры 114 – 131 мкм.

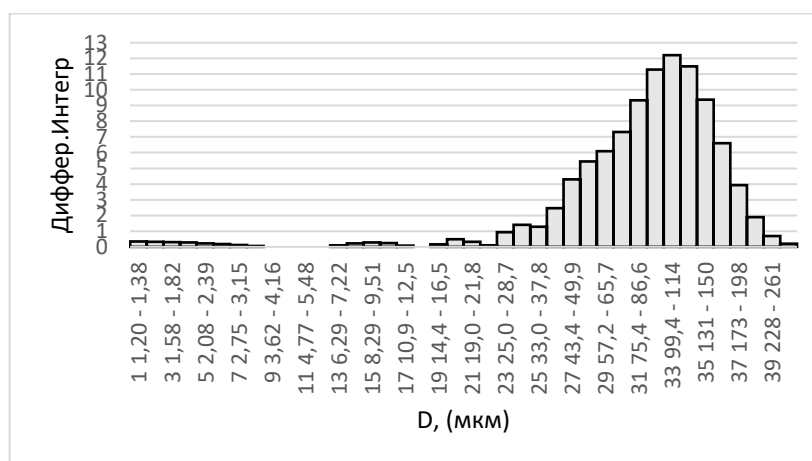


Рисунок 174 – Результаты распределения дисперсности карбидных частиц, полученных без механических воздействий

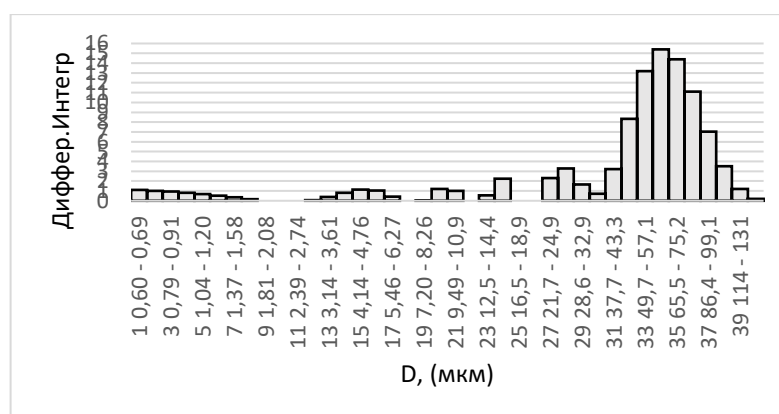


Рисунок 175 – Результаты распределения дисперсности карбидных частиц, полученных СВС с механическими воздействиями (120 об/мин, время задержки

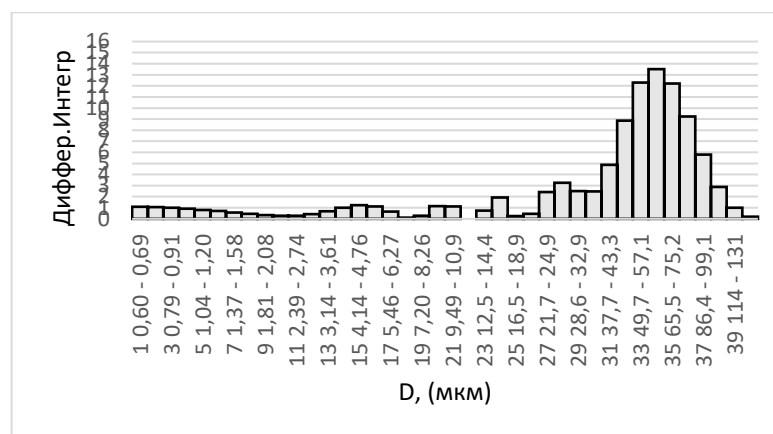


Рисунок 176 – Результаты распределения дисперсности карбидных частиц, полученных СВС с механическими воздействиями (240 об/мин, время задержки 5с)

Были проведены эксперименты на ротационном вискозиметре, но на этот раз объектом исследования были таблетки с относительной плотностью 0,5 – 0,6. Состав исходной шихты брался стехиометрическим без изменений. Высота таблетки 18 мм, масса 20 грамм, диаметр таблетки 25 мм, давление 5 МПа. Полученные данные в ходе экспериментов показаны на рисунке 33. Установлено, что в данном случае, также, как и для исходного порошка насыпной плотности, при синтезе без деформации порошок состоит из агломерированных частиц размерами более 2 – 3 мм. Характерной особенностью данных экспериментов является то, что при синтезе компактной заготовки с плотностью 0,5 – 0,6 прочность сцепления синтезированных частиц выше, чем для насыпной плотности. Таким образом в этом случае становится еще более актуальным вопрос механических воздействий в процессе синтеза. По полученным данным можно увидеть распределение размеров частиц карбида титана в массовых долях, % при разных механических воздействиях и без них. В данном случае частота вращения ротора составляла 120; 240; 600 об/мин, времена задержки перед приложением механических воздействий 0; 5; 10; 15 с, рисунок 177.

Установлено, что после СВС без деформирования получен спек для размола, которого необходимы большие усилия и длительное время. Измельченная масса полученного порошка размерами частиц (d) менее 1 мм составляет не более

5 – 6 %. При приложении механических воздействий после СВС агломерированных частиц дисперсностью $d > 1$ мм становится менее 10 %, при этом время задержки перед приложением механических воздействий оказывает сильное влияние на выход порошка с дисперсностью $d < 630$ мкм. При синтезе материал должен обладать низкой прочностью сцепления отдельных частиц для его измельчения. С увеличением времени задержки материал в большей степени остывает и прочность его повышается. Таким образом, необходимо определить рациональное время задержки перед приложением сдвиговых нагрузок, при которых будет обеспечен максимальный выход измельченного порошкового материала заданной дисперсностью и более полным фазообразованием.

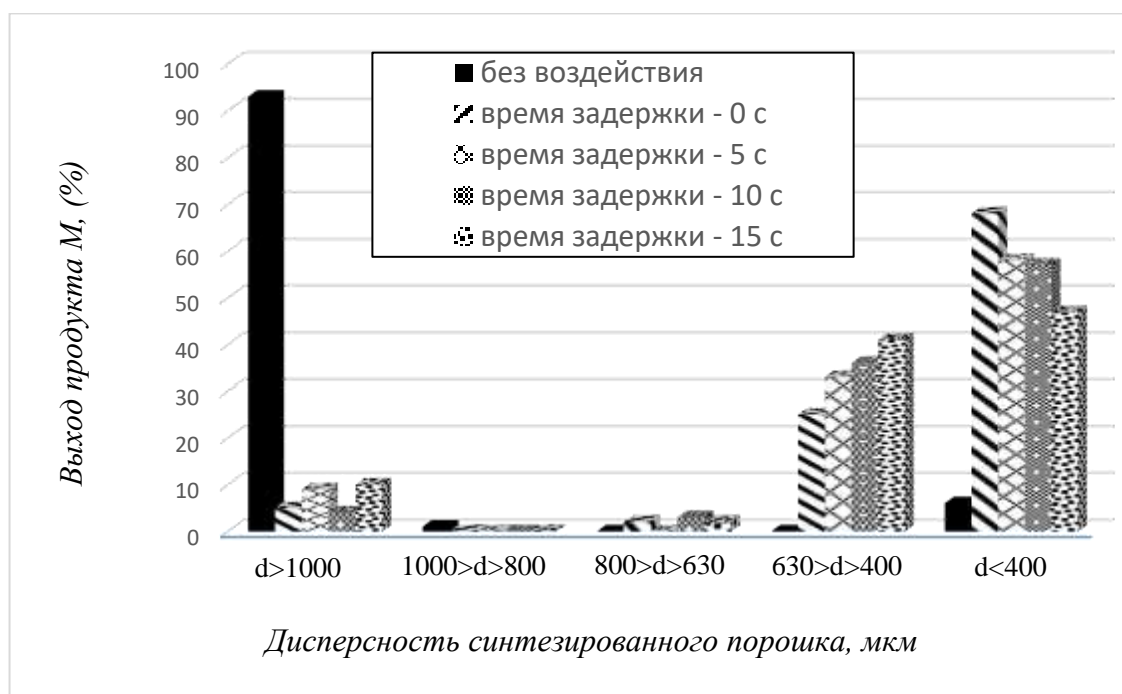


Рисунок 177 - Зависимость выхода фракций измельченного продукта от времени задержки перед приложением сдвигового деформирования

Как правило, через некоторое время после синтеза и начала измельчения СВС-продукт оказывает сопротивление сдвиговым нагрузкам, скорость измельчения падает, а через некоторое время измельчить остаток в пределах возможностей установки не представляется возможным. К примеру, для частоты вращения ротора 240 об/мин этот остаток составлял при различных временах задержки 5 – 10 %. В то же время, подбирая специальным образом технологические

и конструктивные параметры процесса СВС-измельчения (частота вращения ротора, тип ротора, теплоизоляция синтезированного СВС-материала и т.д.), удавалось измельчить продукт полностью ($d < 400$ мкм) до того, как он успевал приобрести чрезмерную прочность.

Для составов с низкой экзотермичностью выход продуктов малой дисперсности гораздо меньше. Изучение влияния технологических параметров СВС-измельчения на гранулометрический состав был проведен при синтезе материала на основе MoSi_2 . Были изготовлены из исходных порошков таблетки цилиндрической формы диаметром 12 мм, массой 22 г, относительной плотностью 0,6. Далее по описанной выше схеме проводились эксперименты. Для увеличения интенсивности деформирования синтезированного материала были применены 2 типа ротора: в виде конуса и фрезы, эксперименты проводили с частотой вращения 450 об/мин. После СВС-измельчения проводили просеивание через сита с ячейками: 500, 1000 мкм.

При СВС без деформаций образуется брикет, с исходными размерами заготовки, окисленный по всей поверхности, рисунок 178.

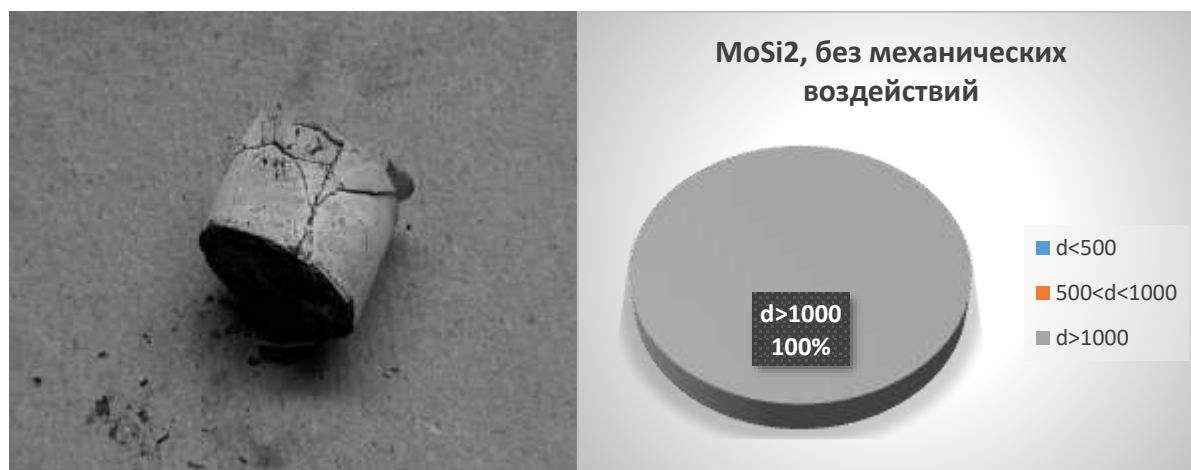


Рисунок 178 – Фото синтезированного образца без механических воздействий и распределение частиц MoSi_2 по размерам

После СВС-измельчения образуется порошок и в зависимости от типа ротора дисперсность его различна. При измельчении ротором в форме конуса образуется

порошок с 28 масс. % частиц с размерами менее 1000 мкм, из них 23 масс. % – частицы размерами менее 500 мкм. На рисунке 179 представлена гистограмма распределения частиц MoSi_2 при времени задержки 10 с.

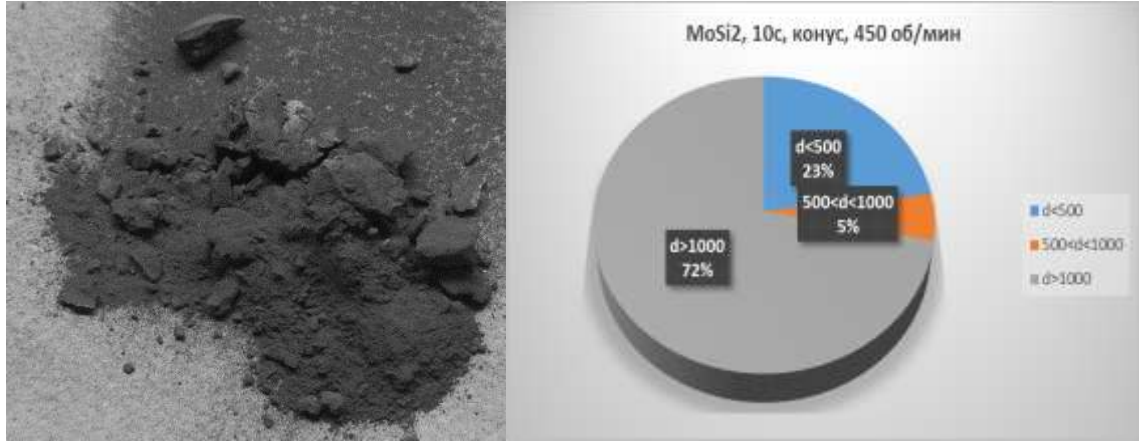


Рисунок 179 – Фото синтезированного порошка и распределение частиц MoSi_2 по размерам, $t_3 = 10$ с, ротор – конус

Использование ротора в виде фрезы повышает интенсивность механических воздействий на синтезируемый материал, и приводит к повышению выхода частиц размерами менее 1000 мкм до 48 масс %, а частиц размерами менее 500 мкм до 37 масс. %, рисунок 180.

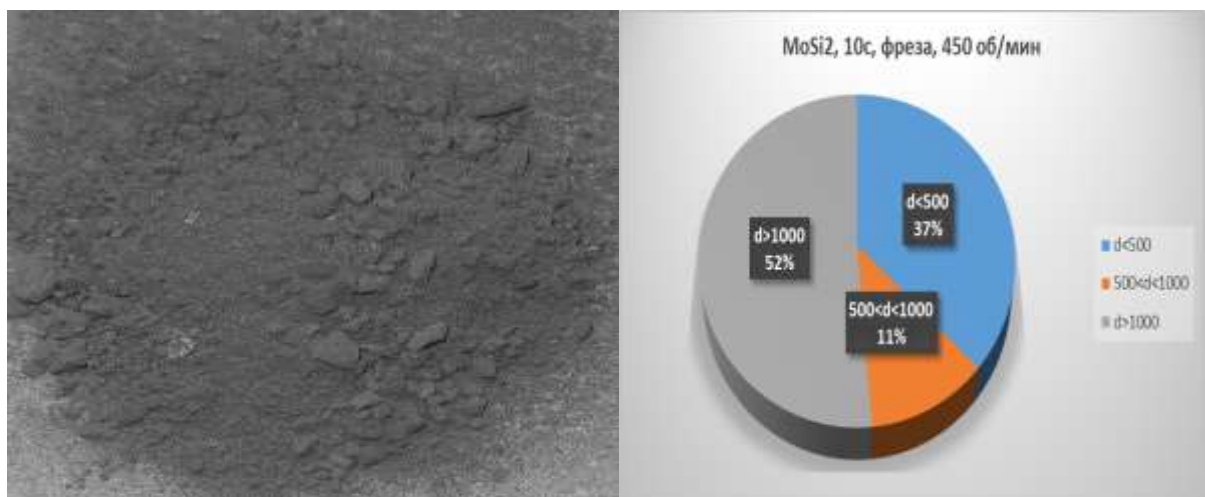


Рисунок 180 – Фото синтезированного порошка и распределение частиц MoSi_2 по размерам, $t_3 = 10$ с, ротор – фреза

Увеличение времени задержки перед приложением сдвиговых нагрузок до 15 с приводит к повышению выхода частиц размерами менее 1000 мкм до 69 масс. %, из которых частицы размерами менее 500 мкм составляют 56 масс. %, рисунок 181.

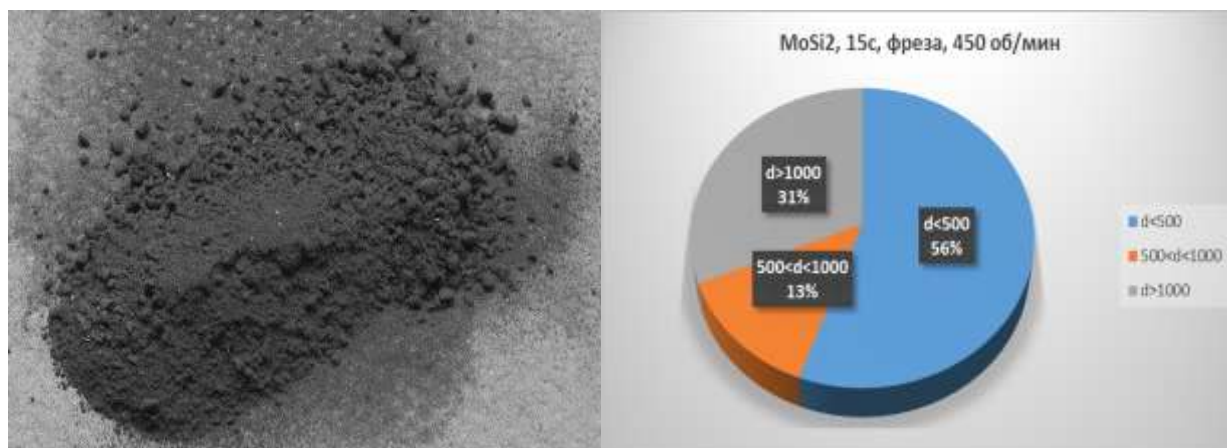
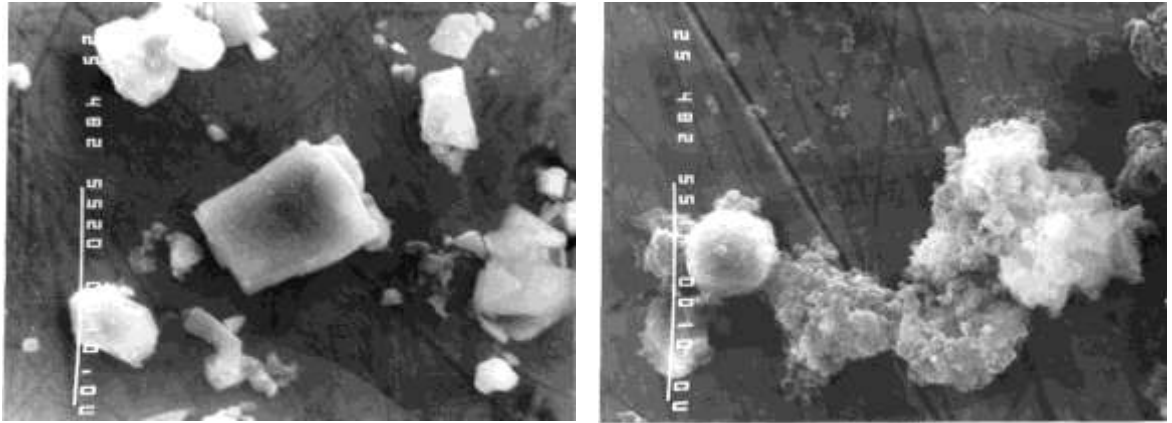


Рисунок 181 – Фото синтезированного порошка и распределение частиц MoSi₂ по размерам, $t_3 = 15$ с, ротор – фреза

4.3 Влияние давления со сдвигом на структуру и свойства синтезированного порошка

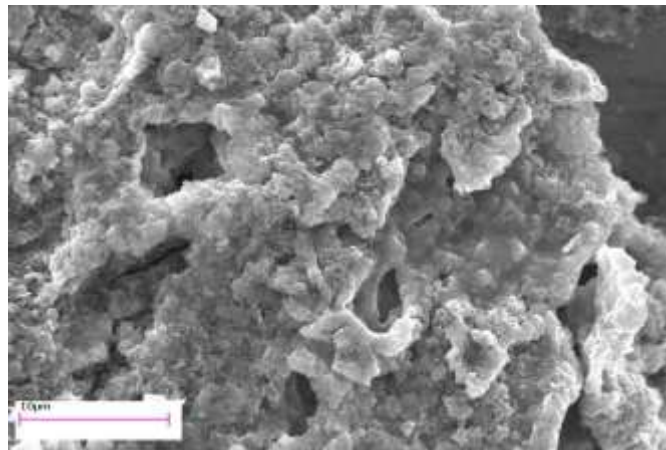
На рисунке 182 показаны микроструктура порошков карбидов титана, полученных традиционным методом СВС и методом СВС-измельчения в открытом и закрытом реакторах. Установлено, что морфология зерен синтезированных продуктов качественно различается. Для порошка, полученного методом СВС (рис. 8а) характерна ограниченная (оскольчатая) структура карбидных зерен. Для порошков, полученных СВС со сдвиговым деформированием, рисунок 182 б, в, оказалась характерной губчатая структура. Такая структура формируется вследствие сдвигового деформирования, которое приводит к перемешиванию зарождающейся мелкодисперсной структуры, а быстрое остывание (за счет механических воздействий на продукты синтеза) подавляет развитие пост-процессов кристаллизации и рекристаллизации. В результате имеет место эффект закалки начальной морфологии синтезированных зерен, и в дальнейшем при остывании происходит их срастание между собой, но без укрупнения в размерах.

Карбид титана, полученный методом СВС-измельчения, из-за более развитой поверхности должен обладать повышенной способностью к спеканию, что имеет важное значение при использовании его в порошковой металлургии.



а)

б)



в)

Рисунок 182 - Особенности структуры синтезированного порошка TiC: а – без механических воздействий, б – с механическими воздействиями, в – с механическими воздействиями

Результаты РФА порошков, полученных методами СВС и СВС-измельчения в реакторе закрытого типа, рисунок 183. Показано, что пики накладываются друг на друга, что говорит о получении однофазового продукта без одинаковой кристаллической решетки. А также проводился РФА синтезированных продуктов, исходные шихтовые заготовки которых были цилиндрическими с относительной

плотностью 0,5 – 0,6. Результаты показали, что РФА для СВС без механических воздействий и с ними одинаковый.

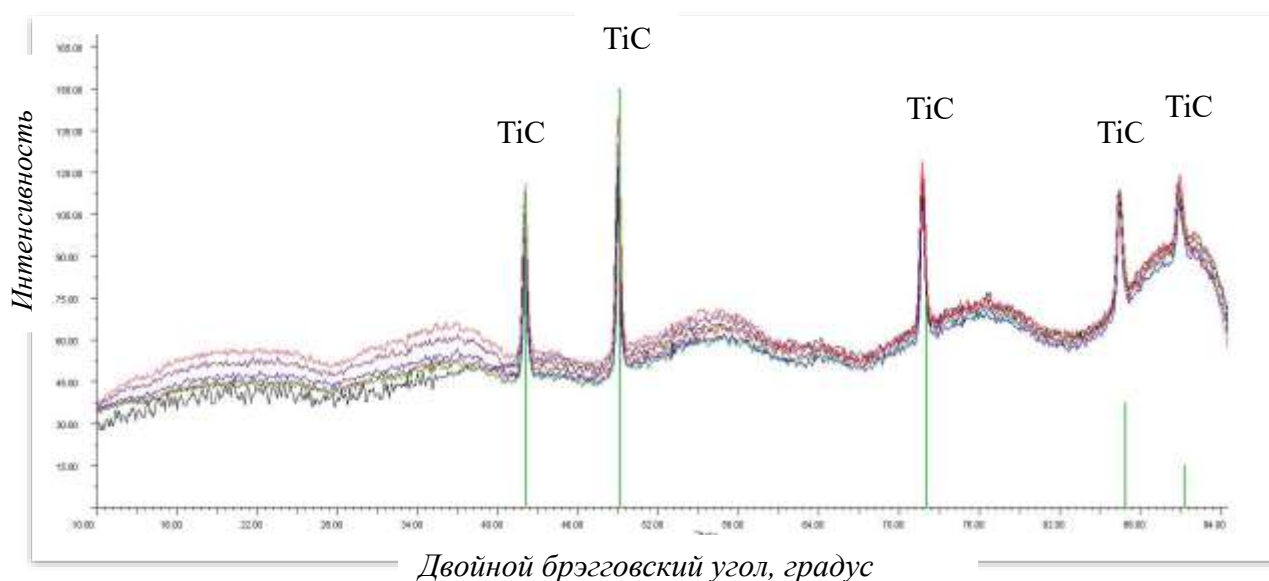


Рисунок 183 – Результаты рентгенофазового анализа

То есть механические воздействия не приводят к образованию новых фаз, не изменяют параметры кристаллической решетки, которая является кубической с параметром $a = 0,4327$ нм. Также и частоты вращения разные не приводят к изменению параметров кристаллической решетки. Ниже представлены на рисунке 184 результаты РФА, полученные при разных условиях.

Проведенный рентгеноспектральный анализ синтезированного порошка TiC по площади сканированной поверхности при различных механических воздействиях и без них показал, что с увеличением числа оборотов ротора содержание примесей кислорода сокращается с 8,3 – 13,4 масс.%, % (без приложения механических воздействий) до 1,8 – 4,6 масс.%, %, при вращении ротора с частотой 450 об/мин, и до 1,5 – 2,8 масс.%, % при вращении ротора с частотой 600 об/мин, Таким образом, содержание кислорода в синтезированном материале при использовании механических воздействий снижается в 2 – 9 раз и находится на уровне незначительной примеси (менее 5 %). Увеличение частоты вращения ротора предотвращает попадание кислорода в зону реакции, что интенсифицирует процесс синтеза материала и получение его с минимальными примесями,

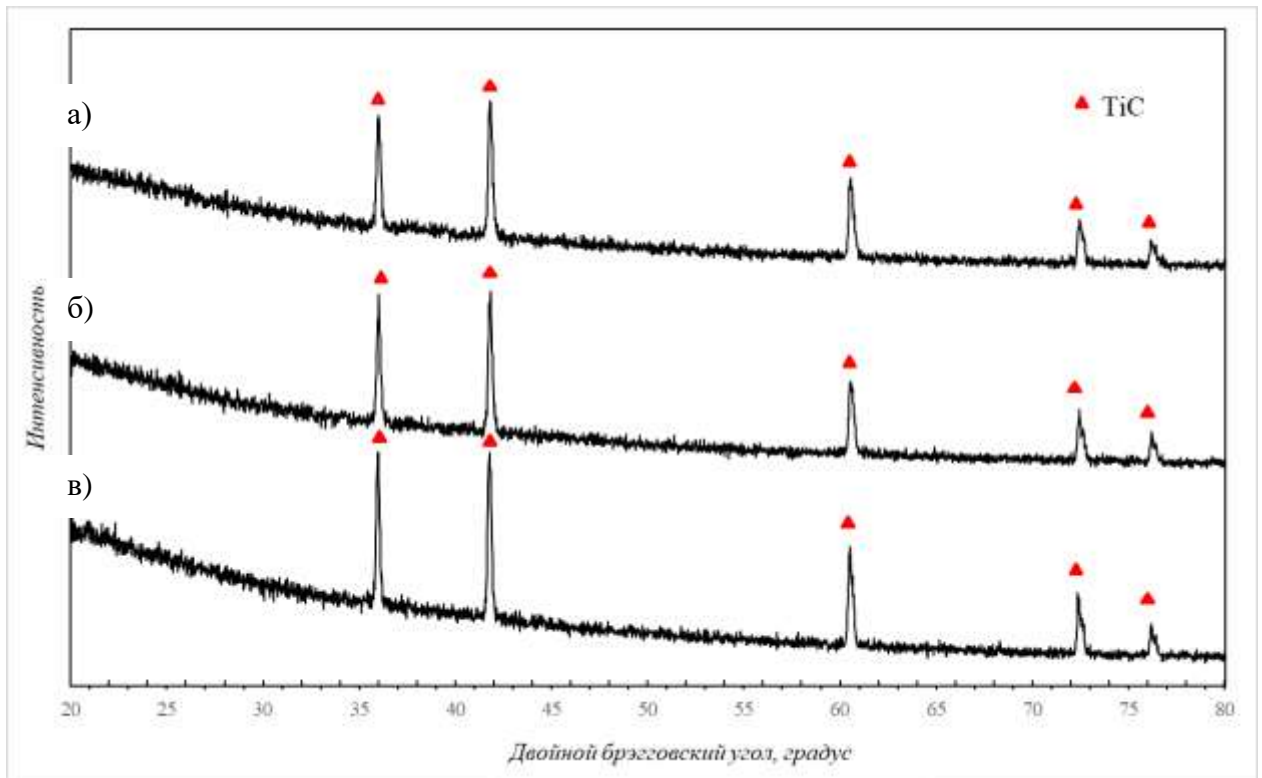


Рисунок 184 – Результаты РФА: а – без механических воздействий, б - с механическими воздействиями, 120 об/мин, задержка времени 5 с, в - с механическими воздействиями, 240 об/мин, задержка времени 5 с

Макроструктура синтезированного порошка без механических воздействий, рисунки 185, 186 и с механических воздействиями (частота вращения ротора 450, 600 об/мин), рисунки 187 – 190, рентгеноспектральный анализ по выделенной площади представлены на рисунках 185, 186, 187, 189. Микроструктура представлена в виде характерных частиц карбида титана округлого и оскольчатого вида размерами до 60 мкм. Также встречаются макрочастицы TiC губчатого вида размерами 20 – 40 мкм. При большем увеличении этих частиц видно, что они представляют макрообъем с порами, из которых, по-видимому, при синтезе выходил газ. На рисунке 188 приведен рентгеноспектральный анализ такой частицы, который показывает большое содержание кислорода (23,4 массовых долей, %). На рисунке 189 приведен рентгеноспектральный анализ частиц TiC, полученных СВС-измельчением при частоте вращения ротора 600 об/мин, который показывает низкое содержание кислорода (не более 4,5 массовых долей, %). С

увеличением частоты вращения ротора увеличивается доля частиц субмикронных размеров.

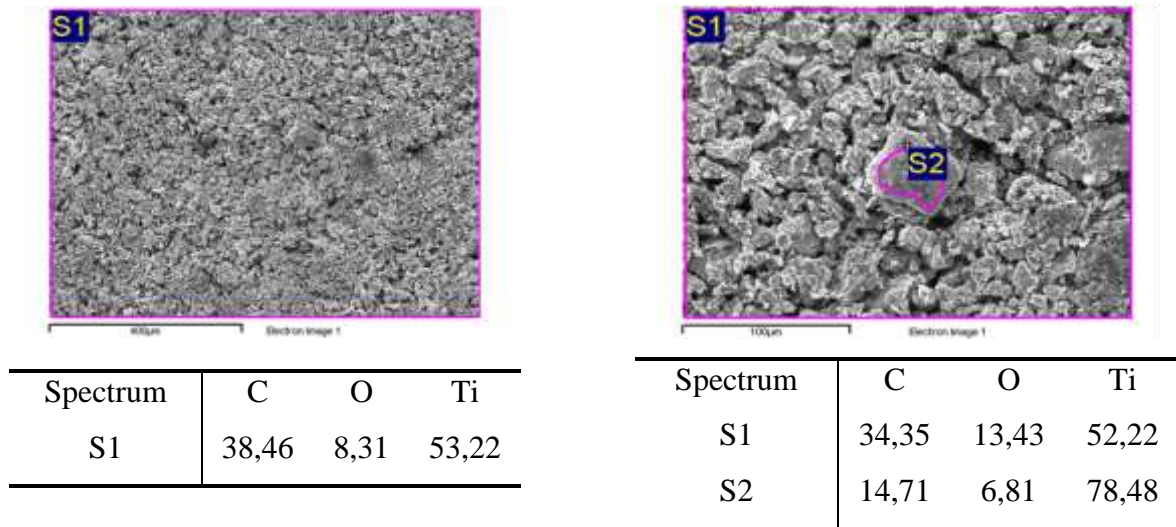


Рисунок 185 – Макроструктура синтезированного порошка без механических воздействий и рентгеноспектральный анализ по выделенной площади

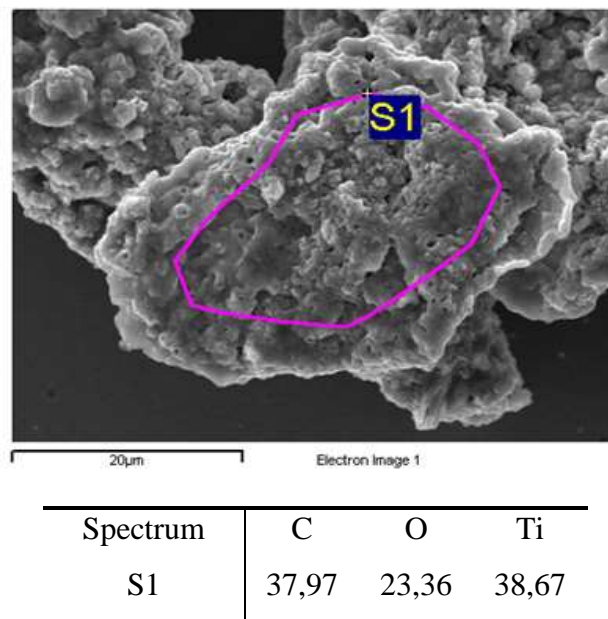


Рисунок 186 – Микроструктура частиц TiC, полученной при СВС и рентгеноспектральный анализ по выделенной площади

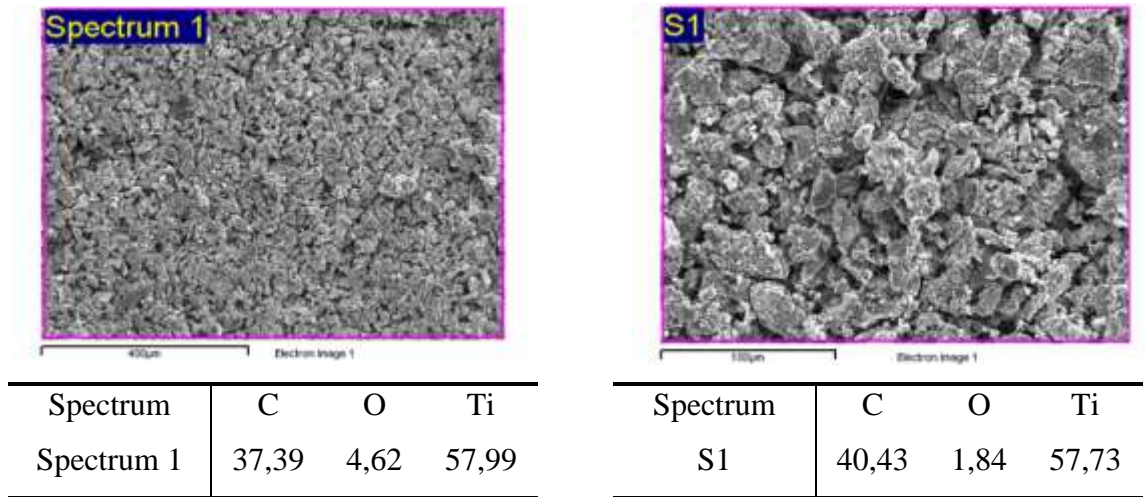


Рисунок 187 – Макроструктура синтезированного порошка с механическими воздействиями (частота вращения ротора 450 об/мин) и рентгеноспектральный анализ по выделенной площади

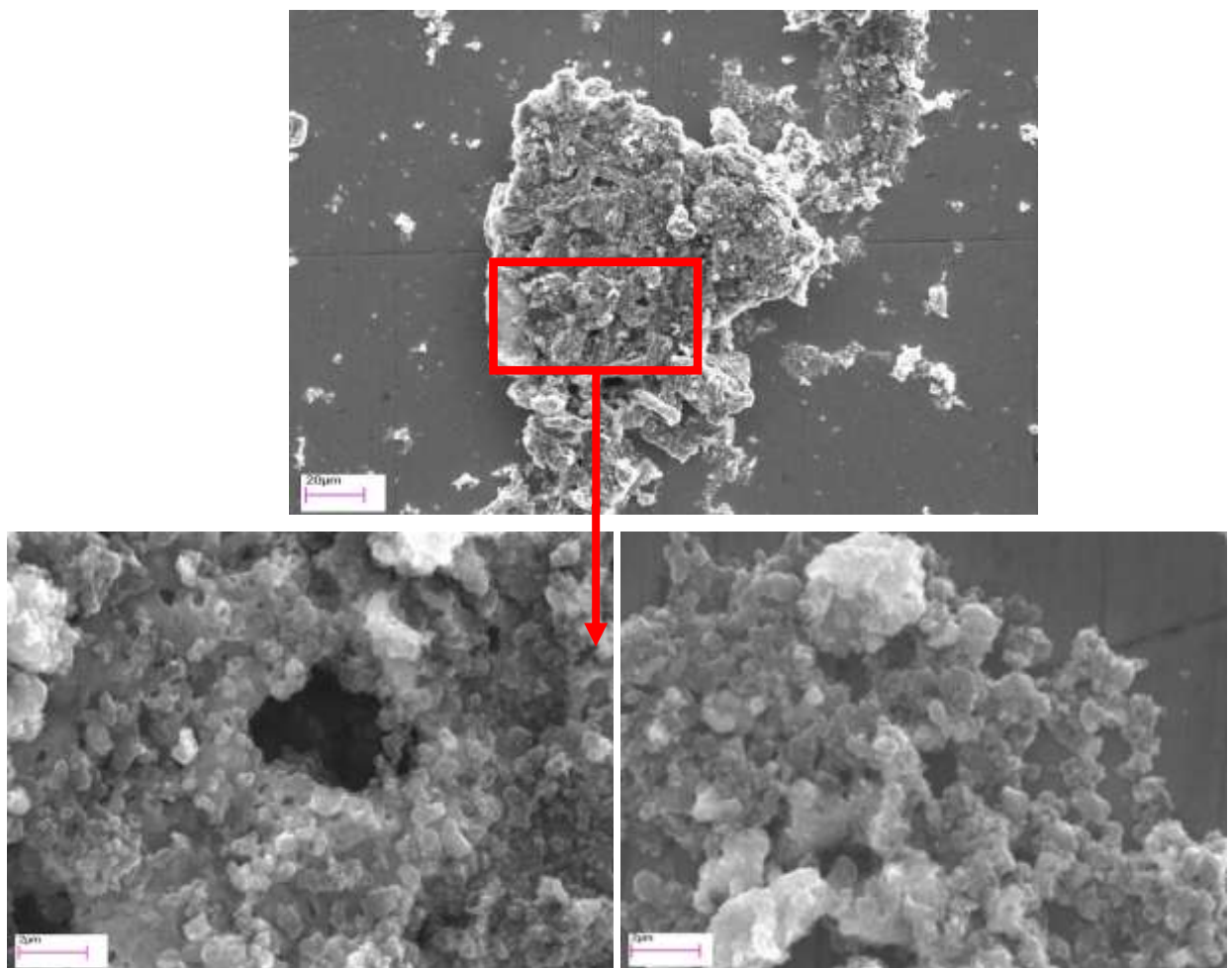


Рисунок 188 – Микроструктура синтезированного порошка, полученного при вращении ротора 450 об/мин

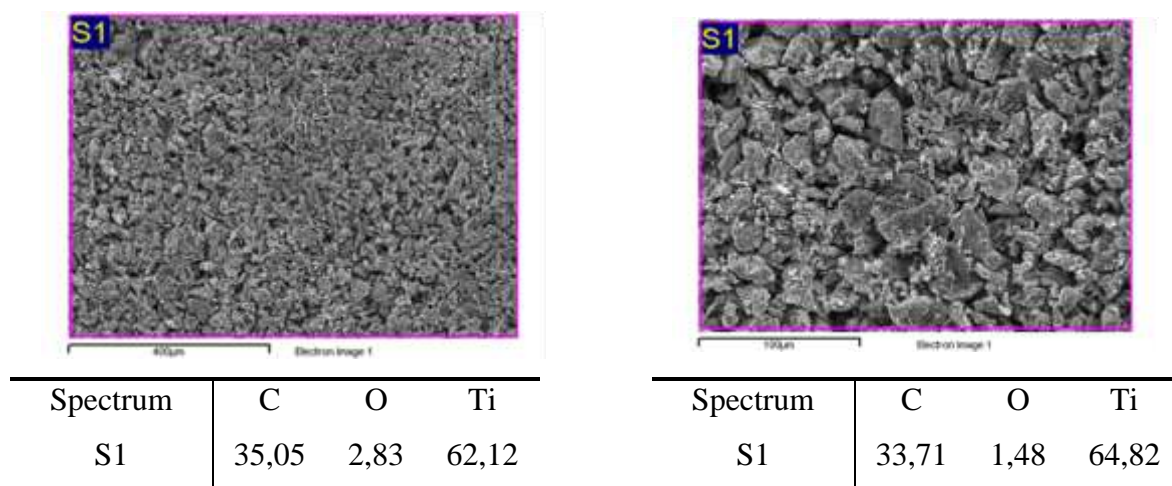


Рисунок 189 – Макроструктура синтезированного порошка с мех. воздействиями (частота вращения ротора 600 об/мин) и рентгеноспектральный анализ по выделенной площади

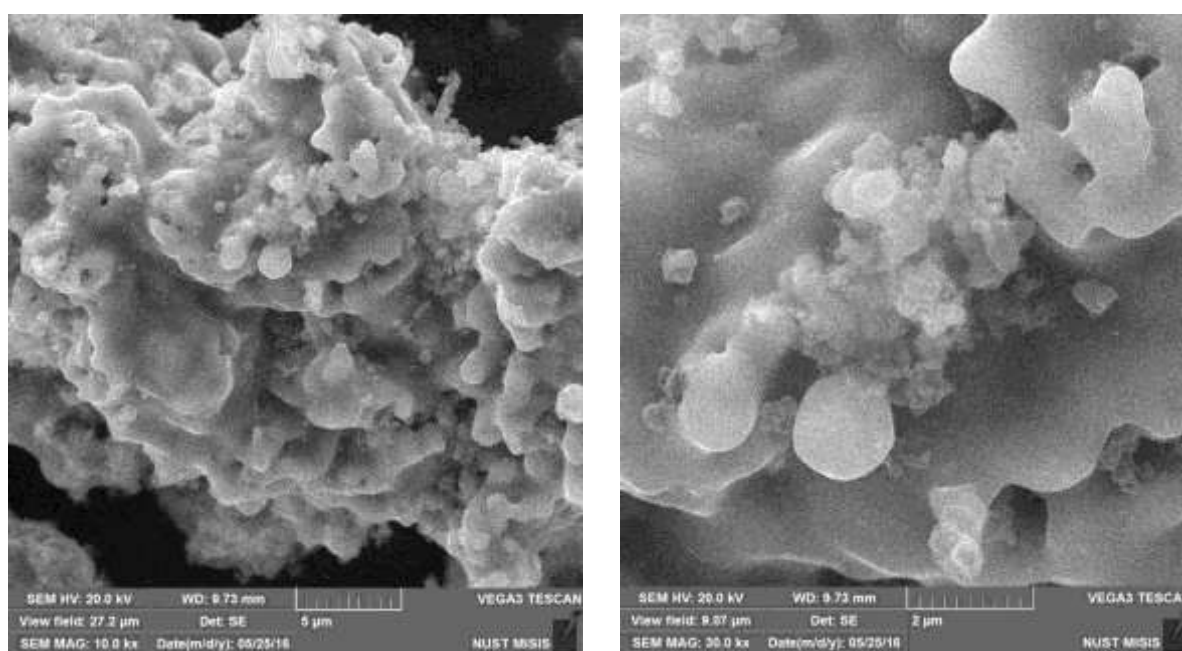


Рисунок 190 - Микроструктура частиц TiC, полученных при частоте вращения ротора 600 об/мин

На основе проведенного рентгенофазового анализа, рисунок 191, установлено, что при проведении СВС шихтовых заготовок насыпной плотности без механических воздействий, в продукте помимо основной фазы диборида титана

образуются оксиды титана TiO_3 и Ti_2O_3 . Полученные порошки методом СВС-измельчения, имеют гораздо в меньшей степени оксидных включений, а также в них отсутствует TiO_2 . При СВС-измельчении механические воздействия препятствуют прониканию кислорода в зону синтеза порошкового материала. Синтезированный порошок, полученный традиционным методом СВС и предложенным, состоит из диборида титана с практически идентичными параметрами гексагональной кристаллической решетки, Å: $a = 3,02621$ и $c = 3,22812$ (для СВС без механических воздействий), $a = 3,02666$ и $c = 3,22684$ (СВС-измельчение при частоте вращения ротора 120 об/мин, время задержки 5 с), $a = 3,02681$ и $c = 3,22867$ (для СВС с механическими воздействиями при частоте вращения ротора 240 об/мин и времени задержки 5 с).

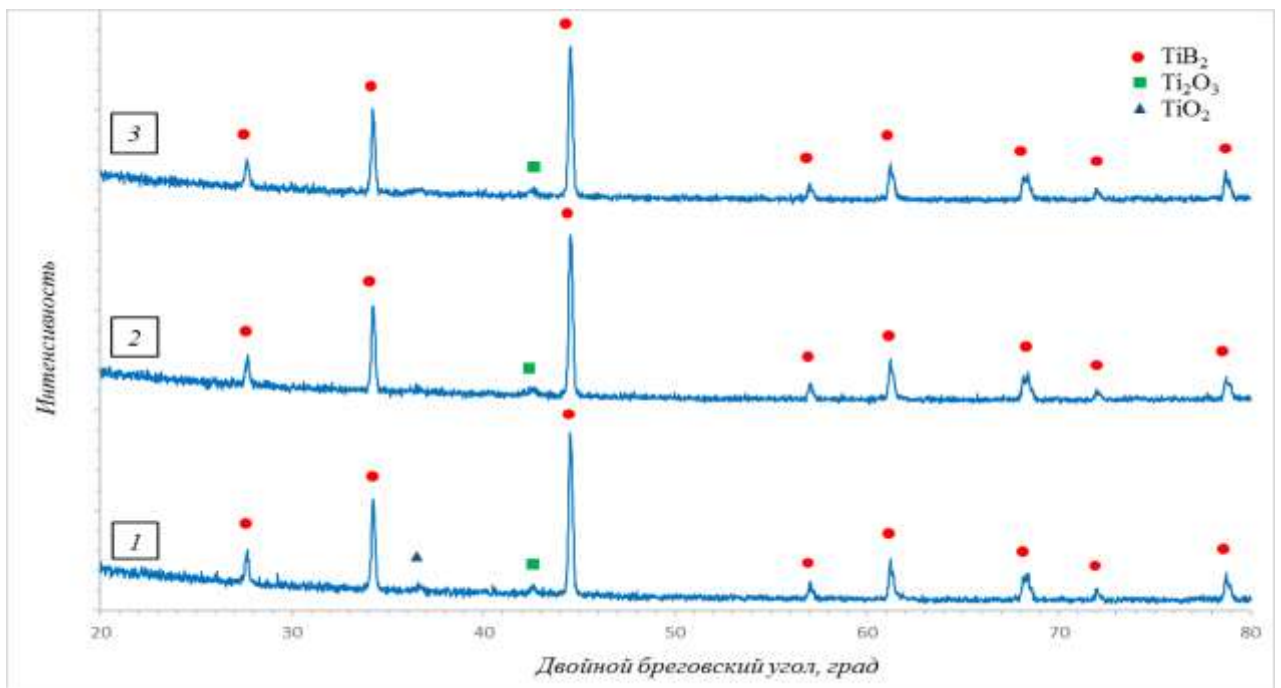


Рисунок 191 - Результаты РФА синтезированного порошка: 1 – СВС без механических воздействий, 2 - СВС с механическими воздействиями (120 об/мин, время задержки 5 с), 3 - СВС с механическими воздействиями (240 об/мин, время задержки 5 с)

Из экспериментальных данных по изучению гранулометрического состава видно, что порошок, полученный при сочетании давления со сдвигом в условиях СВС приводит к существенному измельчению синтезированных частиц, таблица

40. За счет более интенсивного механического воздействия на синтезированный материал увеличением частоты вращения ротора (n) с 120 до 600 об/мин выход частиц размерами менее 400 мкм увеличивается более чем в 2 раза. Частицы с размерами менее 400 мкм получены до 30-35 масс. %. Однако при этом установлено, что время задержки (t_3) существенным образом влияет на выход измельченного продукта. Как правило, через некоторое время после синтеза и начала измельчения СВС-продукт оказывает сопротивление сдвиговым нагрузкам, скорость измельчения падает, а через некоторое время измельчить остаток в пределах возможностей установки не представляется возможным. К примеру, при приложении механических воздействий непосредственно после прохождения волны горения количество частиц с размерами более 1 мм составляет не более 42%, при увеличении этого времени, доля таких частиц увеличивается до 83%.

Таблица 40 - Результаты гранулометрического анализа синтезированного порошка при различных скоростях вращениях ротора и времени задержки перед приложением нагрузки

№	t_3 , с	n , об/мин	$d > 1000$ мкм	$1000 > d > 800$ мкм	$800 > d > 630$ Мкм	$630 > d > 400$ мкм	$400 > d$ мкм
1	-	0	100	0	0	0	0
2	0	120	69,1	5,36	4,02	6,03	15,41
3	5	120	75,97	4,97	3,55	4,97	9,94
4	10	120	79,4	4,41	3,15	3,78	9,45
5	15	120	92,4	1,54	0	1,54	4,62
6	0	450	58,29	7.83	6.96	8.7	18.27
7	5	450	93,6	0	0	0.69	5.59
8	10	450	66,8	4.6	5.07	6.45	17.06
9	15	450	79.06	3.29	3.29	4.39	9.88
10	0	600	41,29	5,99	7,26	11,99	33,3
11	5	600	69,66	0	0	0	30,26
12	10	600	62,56	0	0	0	37,3
13	15	600	80,26	0	0	0	19,75

Методы СВС и СВС в сочетании с давлением со сдвигом при частотах вращения ротора 120-450 об/мин, позволяют получить порошок диборида титана с идентичными параметрами гексагональной кристаллической решетки, Å: $a = 3,028$ и $c = 3,228$. При увеличении частоты вращения ротора до 600 об/мин интенсивность механических воздействий на синтезированный порошок возрастает, при этом параметры решетки несколько увеличиваются, Å: $a = 3,03034$ и $c = 3,22953$. Результаты РФА показывают, что рентгенограммы синтезированных порошковых материалов полученных обоими методами практически идентичны, рисунок 192, т.е. механические воздействия и их интенсивность не приводят к образованию новых фаз.

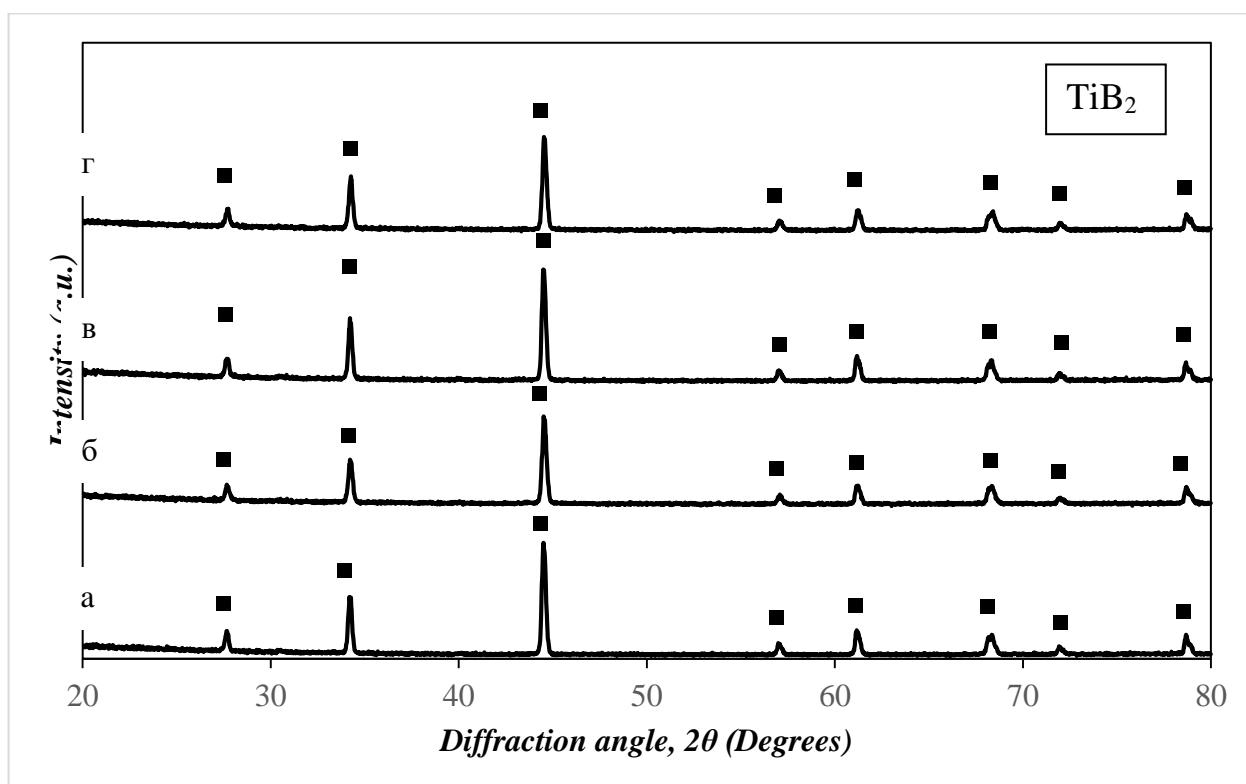


Рисунок 192 - Результаты РФА: а- СВС, б – СВС+120 об/мин, в – СВС + 450 об/мин, г – СВС + 600 об/мин

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что частицы при СВС без механических воздействий представляют агломераты размерами 1 – 3 мкм, для размолва которых в последующем будут требоваться большие усилия. Агломераты представляют собой спекшиеся между собой частицы диборида титана, рисунок 193.

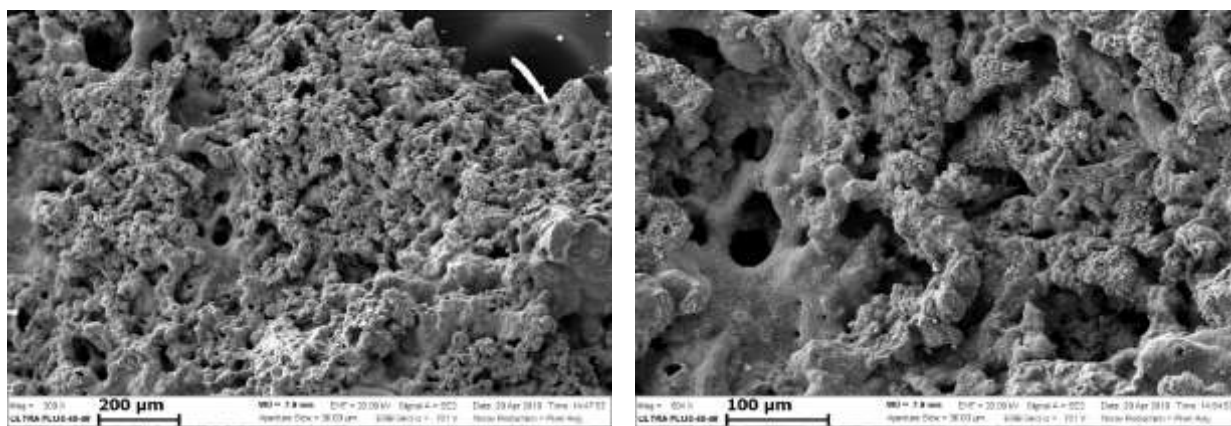


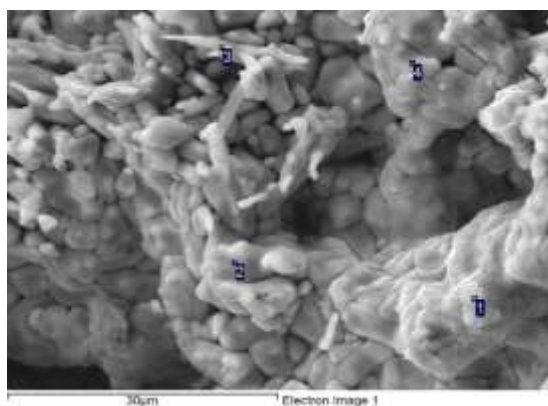
Рисунок 193 – Макроструктура частиц TiB_2 , полученных методом СВС

Поверхность агломерированных частиц покрывает тонкая оксидная пленка, рисунок 194. Наличие оксидных включений в материале, хотя их и не более 5 % (т.к. РФА оксиды не показывает), отрицательно будет сказываться на дальнейшем его использовании в порошковой металлургии при получении беспористых изделий.



Рисунок 194 – Микроструктура частиц TiB_2 , полученных методом СВС

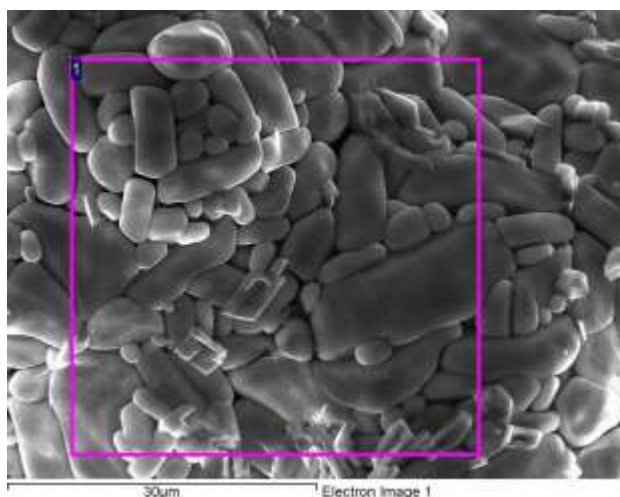
На рисунке 195, спектры 1 и 3 показывают наличие кислорода на поверхности частицы TiB_2 . Большое содержание углерода в шихте, по всей видимости, связано с просеиванием материала через сита и подготовкой их к анализам.



Spectrum	B	C	O	Ca	Ti
1	54.73	14.26	0.5	2.86	27.64
2	43.56	21.93	-	-	34.50
3	46.14	4.31	-	0.5	49.05
4	36.72	21.53	-	-	41.75

Рисунок 195 – Микроструктура частиц TiB_2 , полученных методом СВС и энергодисперсионный анализ

Характерная микроструктура частиц диборида титана, полученных методом СВС приведена на рисунке 196. Основная масса частиц представляет собой параллелепипедную форму со сторонами 1 x 3 мкм до 9 - 30 мкм. Встречаются также округлые частицы размерами от 1 - 3 мкм до 25 мкм. При приложении механических нагрузок после горения, вне зависимости от частоты вращения ротора, макроструктура синтезированного материала схожа, и представляет собой агломерированные спекшиеся частицы диборида титана [308].



Spectrum	B	Ti
1	49,68	50.32

Рисунок 196 – Микроструктура частиц TiB_2 , полученных методом СВС и энергодисперсионный анализ поверхности

Для материала полученного при частотах вращения ротора 120 об/мин частицы имеют оскольчатую структуру, близкую к округлой, рисунок 197, 198. Размеры частиц составляют от 200 - 400 нм до 5 - 10 мкм. Оксидные пленки при этом на поверхностях агломерированных частиц не обнаружены.

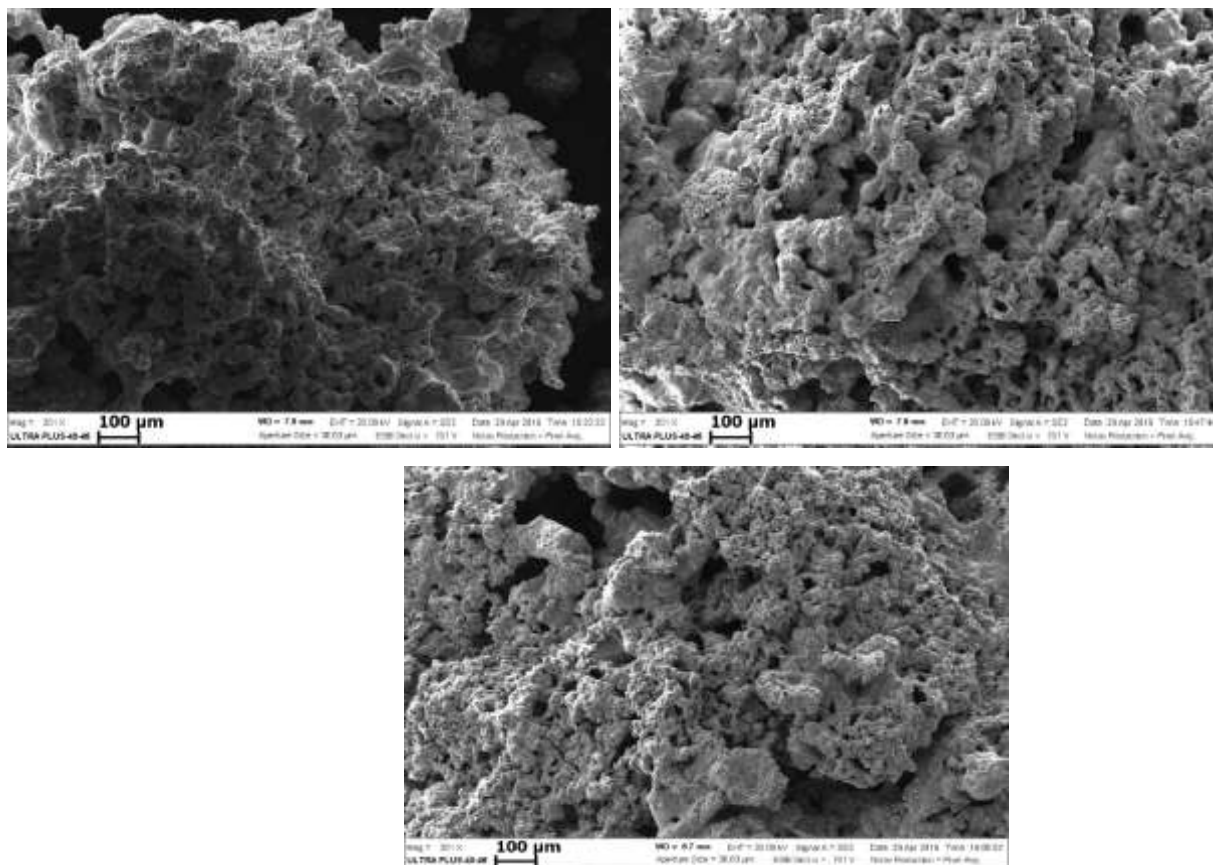
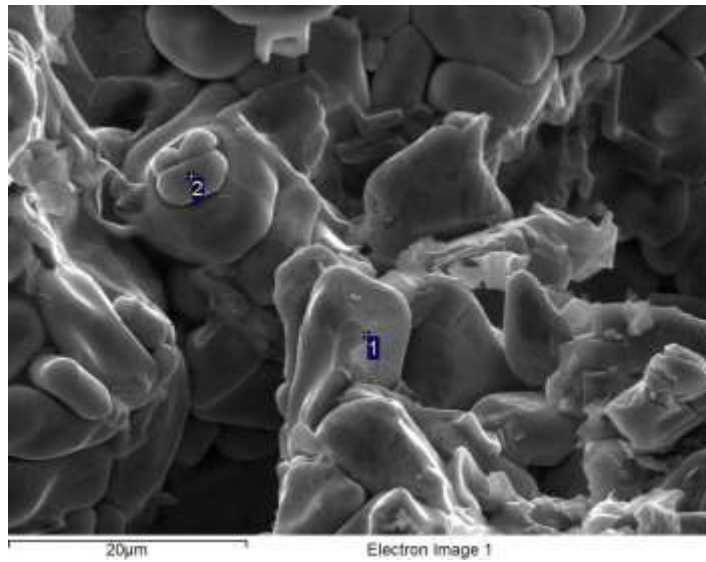


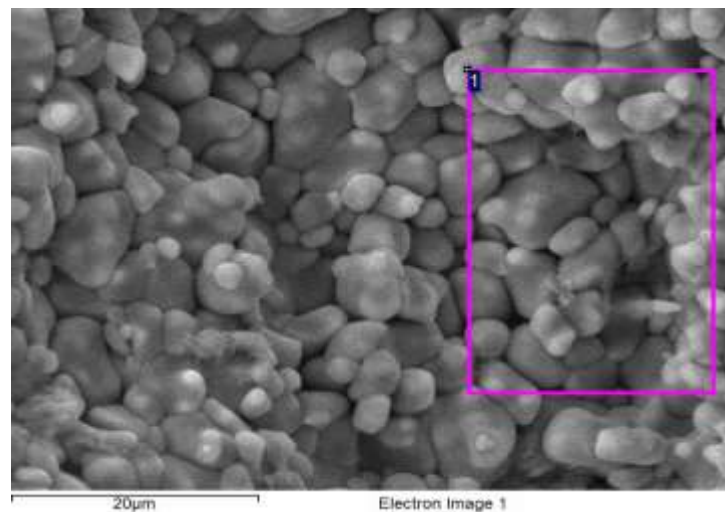
Рисунок 197 – Макроструктура частиц TiV_2 , полученных методом СВС – измельчения, частота вращения ротора, об/мин: а - 120, б – 240, в – 600

Для материала полученного СВС с механическими воздействиями при частоте вращения ротора 600 об/мин, рисунок 199, структура зерен преимущественно округлая, размеры зерен примерно равные, по сравнению с предыдущими образцами, и составляют от 1 - 2 мкм до 5 - 7 мкм. Это связано с тем, что с увеличением частоты вращения ротора температурное поле внутри всего объема синтезируемого материала выравнивается, что приводит к росту частиц во всех направлениях равнозначно. На рисунке 200 приведены сравнительные микроструктуры полученных различными способами порошковых материалов.



Spectrum	B	C	Ti
1	14.55	5.11	80.34
2	27.82	5.11	67.07

Рисунок 198 – Микроструктура и энергодисперсионный анализ частиц TiB_2 , полученных методом СВС –измельчения, частота вращения ротора об/мин: а – 120, б – 240



Spectrum	B	C	O	Ti
1	39.99	4.70	6.58	48.73

Рисунок 199– Микроструктура и энергодисперсионный анализ частиц TiB_2 , полученных методом СВС –измельчения, 600 об/мин

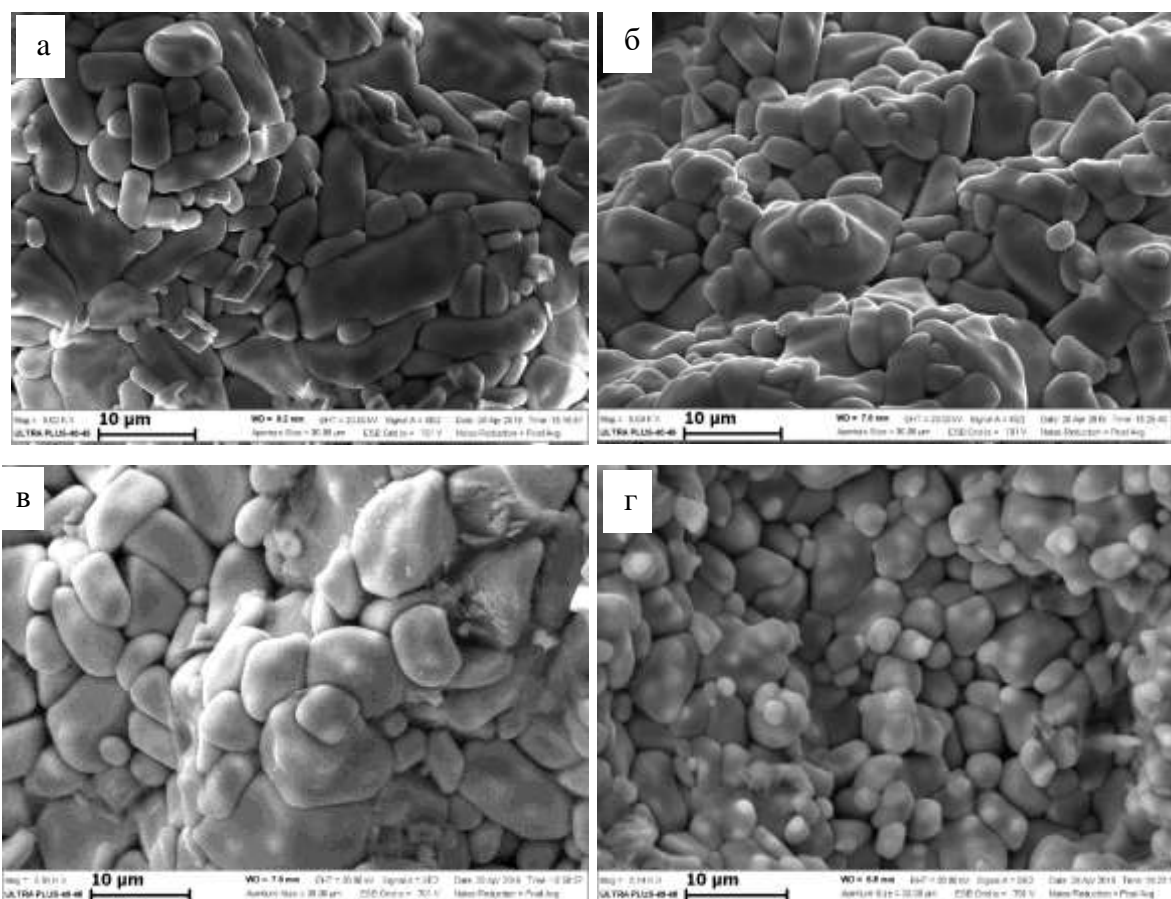
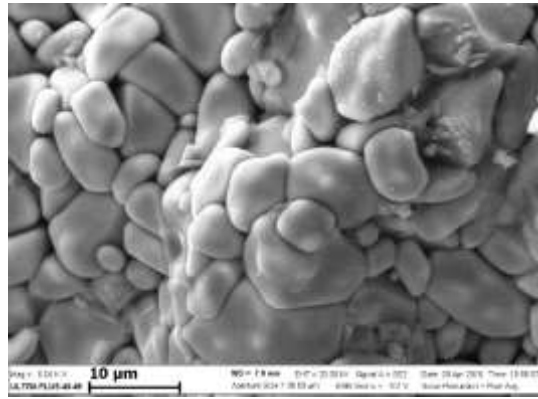
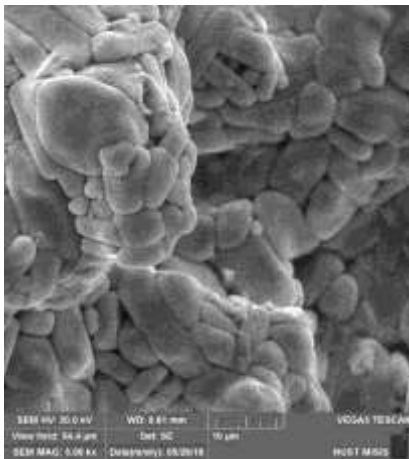


Рисунок 200 - Результаты СЭМ: а - СВС, б – СВС+120 об/мин, в – СВС+450 об/мин, г – СВС+600 об/мин

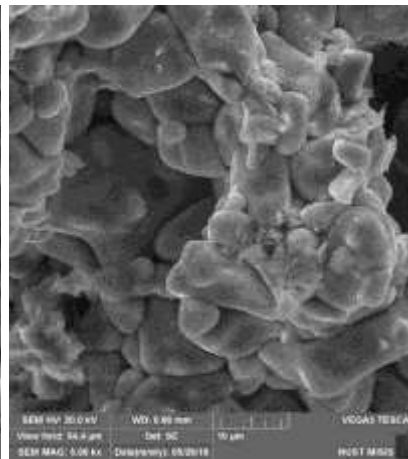
Было исследовано влияние времени задержки перед приложением механических воздействий на микроструктуру синтезированного материала при частоте вращения ротора 240 об/мин, рисунок 201, и для частоты вращения 600 об/мин, рисунок 202. Время задержки бралось: 0, 5, 10, 15 с с момента прохождения волны горения. Установлено, что приложение механических воздействий сразу после прохождения волны горения приводит к образованию округлых частиц размерами до 5-10 мкм. С увеличением времени задержки, происходит трансформация зерен диборида титана в процессе остывания с округлой формы в параллелепipedную. При времени задержки 10 секунд зерна TiV_2 имеют оскольчатую структуру, и при времени задержки 15 с зерна частиц диборида титана становятся преимущественно прямоугольной формы. При больших временах задержки перед приложением внешних воздействий зерна вырастают в одном направлении и становятся преимущественно в форме параллелепипеда.



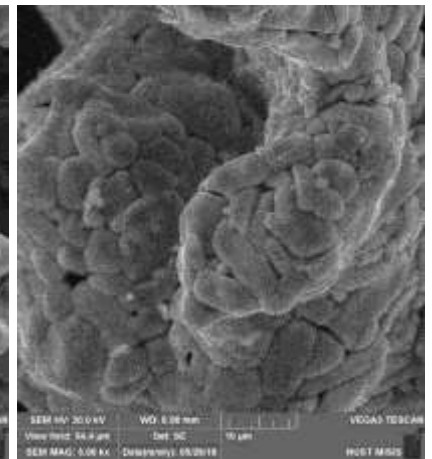
а)



б)

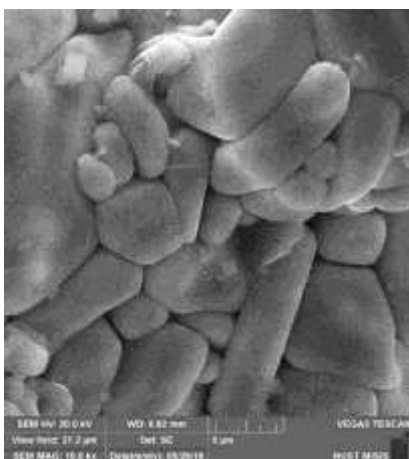


в)

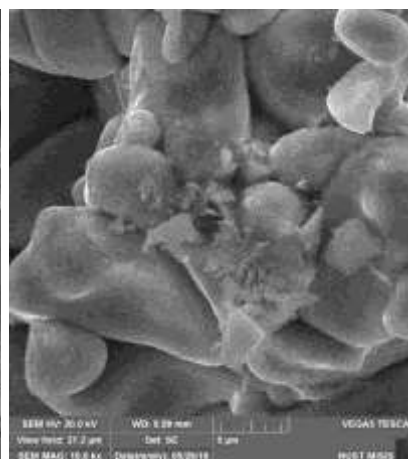


г)

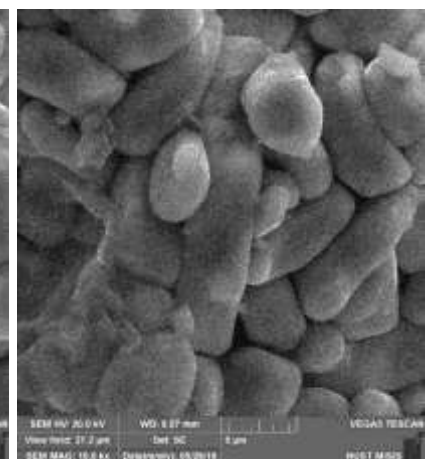
Рисунок 201 – Микроструктура частиц TiB_2 , полученных методом СВС-измельчения при времени задержки: а - 0 с, б - 5 с, в – 10 с, г – 15 с, частота вращения ротора 240 об/мин



а)



б)



в)

Рисунок 202 – Микроструктура частиц TiB_2 , полученных методом СВС-измельчения при времени задержки: а - 5 с, б - 10 с, в – 15 с, частота вращения ротора 600 об/мин

Таким образом, механические воздействия при синтезе и последующем отсыивании материала препятствуют спеканию и агломерированию образовавшихся частиц друг с другом, а также приводят к разрушению спекшихся частиц диборида титана. Интенсивное перемешивание порошка препятствует укрупнению частиц TiB_2 при остывании синтезированного материала, а также создаются условия для выравнивания температурного поля внутри всего объема синтезированного материала, что приводит к росту частиц во всех направлениях равнозначно.

В работе изучено влияние давления со сдвигом на процесс СВС слабоэкзотермичных систем, на примере дисилицида молибдена. Эксперименты проводились в роторе закрытого типа. В графитовый стакан засыпалась шихта высотой 30 мм, с предварительным ее прессованием до высоты $0,8 h_{нач}$. Инициацию химической реакции проводили вольфрамовой спиралью напряжением 40 В. Эксперименты проводили без вращения ротора и при частотах его вращения 450 и 800 об/мин [304, 310-313]. Т.к. система слабоэкзотермичная, то порошки предварительно нагревались до температуры 350 °С.

В результате СВС в синтезированном материале обнаружена основная фаза $MoSi_2$ с присутствием в материале низшего силицида Mo_5Si_3 , рисунок 203.

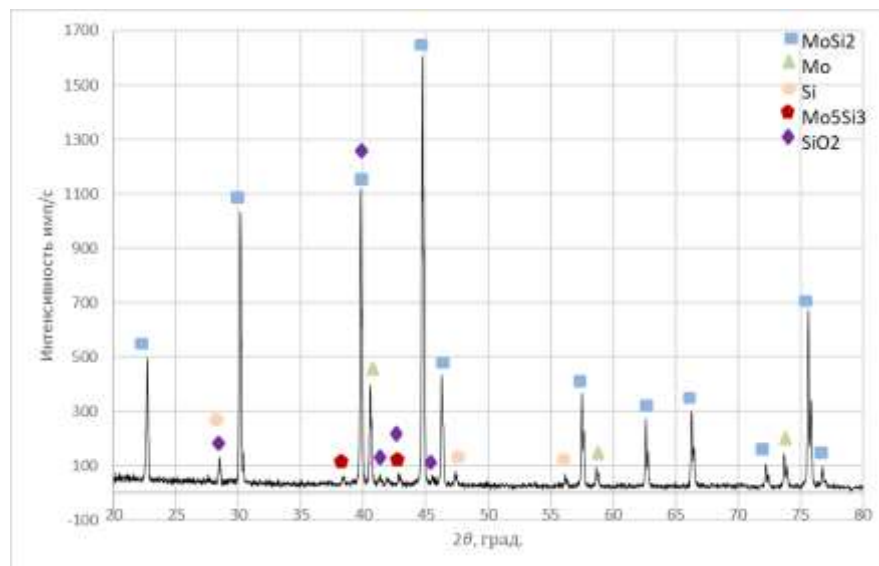


Рисунок 203 - Рентгенограмма $MoSi_2$, полученного СВС

Особенностью данного материала является наличие исходного молибдена и кремния в местах соприкосновения со стенками реактора. За счет кондуктивного теплоотвода и низкой экзотермичности состава горение у стенок практически прекращается. Также по результатам РФА установлено, что исходный кремний окисляется с образованием SiO_2 на поверхности образца.

Приложение механических нагрузок сразу после прохождения волны горения, также приводит к недореагированию исходных компонентов молибдена и кремния, их количественное соотношение становится больше, чем для материала, полученного СВС. Также встречается низший силицид Mo_5Si_3 , рисунок 204.

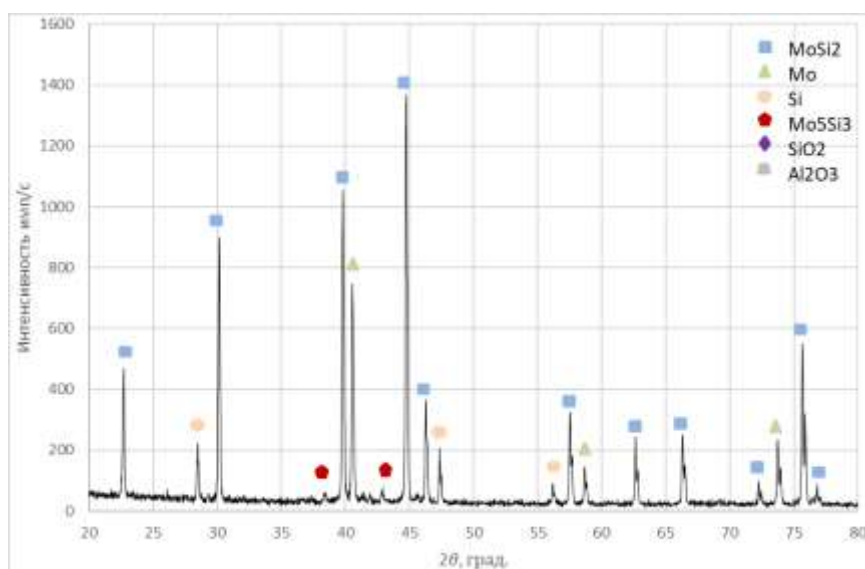


Рисунок 204 - Рентгенограмма MoSi_2 , полученного СВС-измельчением, время задержки 0 с

При приложении внешних нагрузок при времени задержки 5 с количество непрореагировавших порошков молибдена и кремния снижается и увеличивается доля выхода дисилицида молибдена до 84 масс. %, за счет перемешивания и вовлечения компонент в зону химического реагирования. При этом низший силицид и оксиды не обнаружены, рисунок 205.

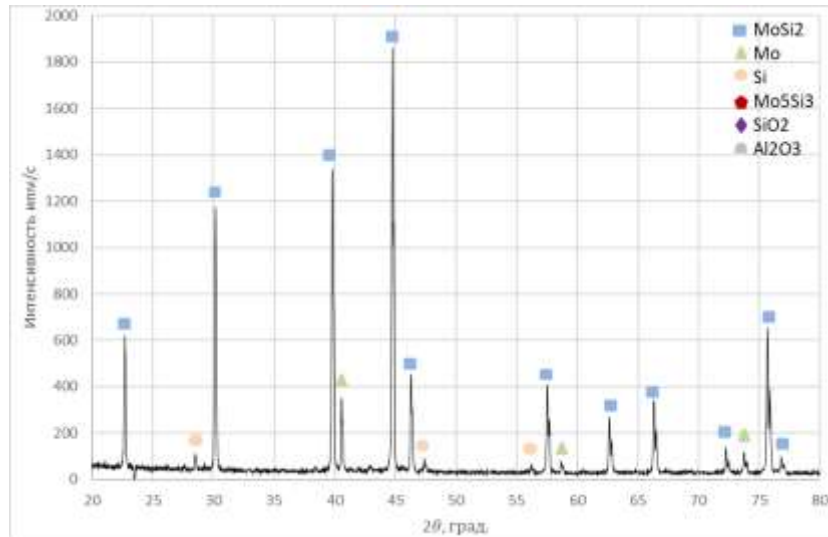


Рисунок 205 - Рентгенограмма MoSi_2 , полученного СВС-измельчением при времени задержки 5 с

На основе проведенных экспериментальных работ, установлено, что сдвиговые нагрузки при СВС-измельчении приводят к более полному фазообразованию в синтезируемом материале, таблица 41. При этом сдвиговые нагрузки необходимо прикладывать в определенный временной интервал.

Таблица 41 – Результаты количественного анализа, масс. %

Способ получения	MoSi_2	Mo	Si	SiO_2	Mo_5Si_3
СВС	68	15	6	7	4
СВС-измельчение ($t_z = 0$ с)	62	26	10	-	2
СВС-измельчение ($t_z = 5$ с)	84	12	4	-	-

Установлено, что в реакторе закрытого типа при насыпной плотности слабоэкзотермичных составов синтез проходит не полно. Для устранения этого недостатка были изготовлены предварительно спрессованные порошковые заготовки цилиндрической формы диаметром 12 мм, массой 22 г, относительной плотностью 0,6.

В результате СВС был получен материал в виде плотного брикета с окисленной поверхностью, рисунок 206а. При СВС-измельчении существенным образом происходит измельчение порошка. При использовании ротора в форме

конуса порошковый материал состоит из частиц с размерами менее 1000 мкм в количестве 28 масс. %, из которых частицы размерами менее 500 мкм в количестве 23 масс. %, рисунок 206 б. Интенсивность механических воздействий при использовании ротора по форме фрезы приводит к увеличению количества частиц с размерами менее 1000 мкм в количестве 48 масс. %, из которых частицы размерами менее 500 мкм составляют 37 масс. %, рисунок 206 в. Увеличение времени задержки перед приложением сдвиговых нагрузок до 15 с приводит к повышению выхода частиц размерами менее 1000 мкм до 69 масс. %, из которых частицы размерами менее 500 мкм составляют 56 масс. %.

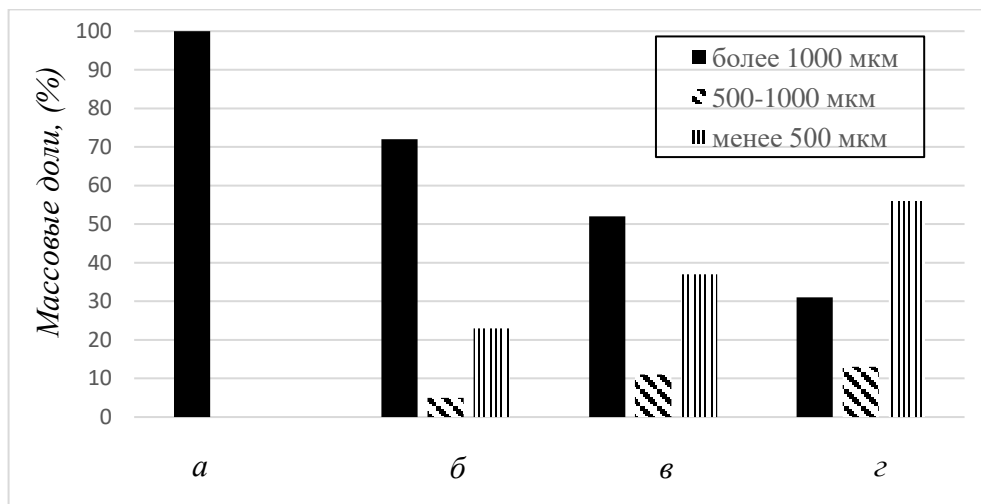


Рисунок 206 - Распределение частиц по размерам

На рисунке 207 а приведена рентгенограмма синтезированного материала методом СВС. Полученный материал состоит из дисилицида молибдена, с небольшим содержанием непрореагировавшего молибдена. Для материала, полученного СВСВ-измельчением при различных временах задержки, равных 5, 10, 15, 20, 25 с характерно наличие основной фазы дисилицида молибдена с незначительным содержанием непрореагировавшего молибдена, рисунок 207б.

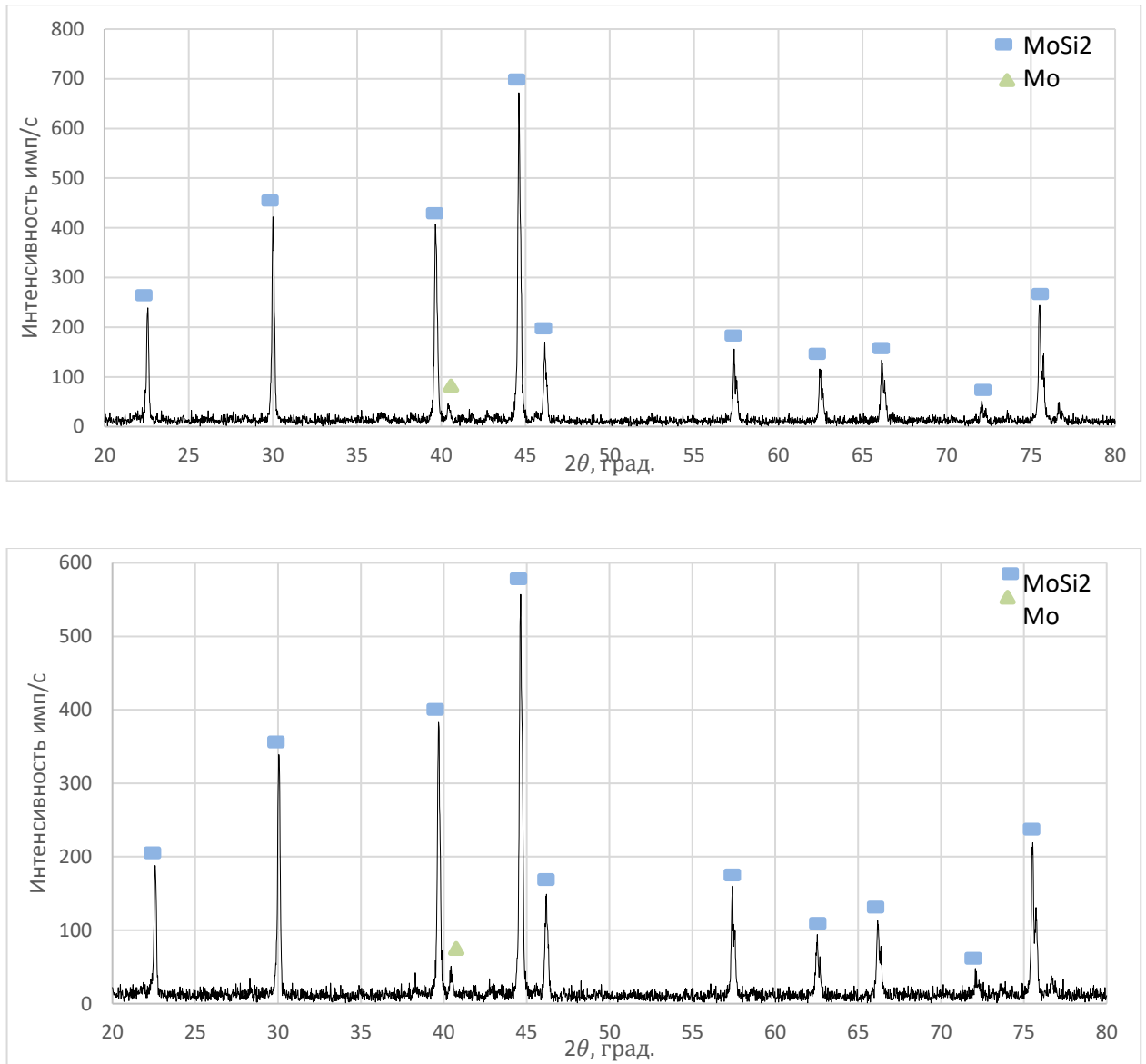


Рисунок 207 - Рентгенограммы синтезированного порошка: а - без механических воздействий, б – после СВС-измельчения

Как показали результаты СЭМ сдвиговые нагрузки влияют на морфологию и микроструктуру синтезированного порошка, рисунок 208. Материал, полученный методом СВС без сдвиговых нагрузок состоит из пластинчатых зерен MoSi₂ размерами 10 мкм – 20 мкм, рисунок 208 а. Сдвиговые нагрузки при СВС позволяют измельчить зерна до размеров 10 мкм при использовании ротора в виде конуса, рисунок 208 б, и до размеров 1-2 мкм при использовании ротора в виде фрезы, рисунок 208 в.

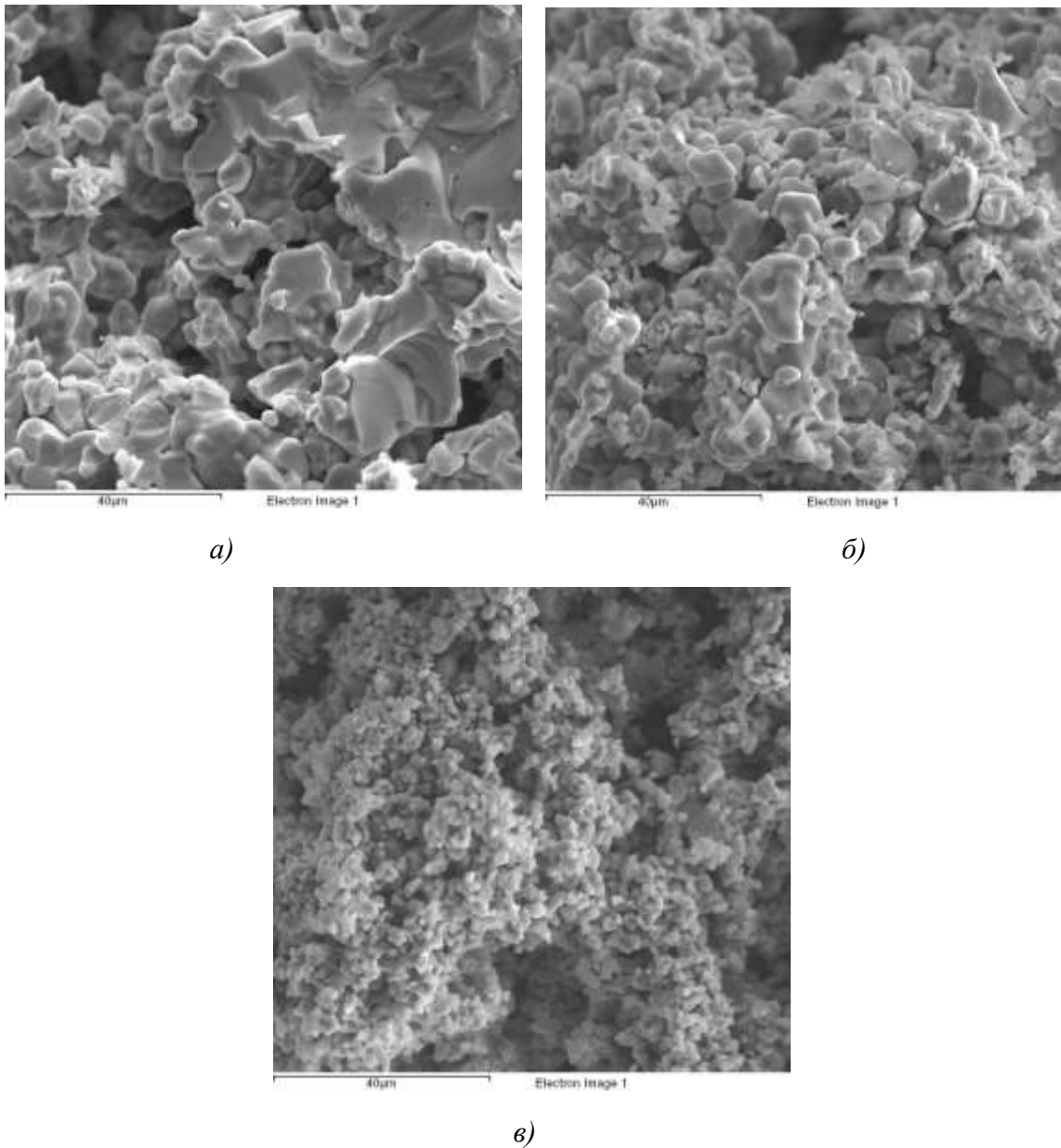


Рисунок 208 - СЭМ синтезированного порошка: а) без механических воздействий, б) СВС-измельчение, ротор – конус, в) СВС-измельчение, ротор – фреза

Разработанный метод СВС-измельчения реализуется в условиях сдвиговой макроскопической деформации горячей массы синтезированного материала. Установлено, что при синтезе деформационные параметры оказывают влияние на структурообразование материала, происходит уменьшение размера зерна, изменяется морфология агломерированных частиц. Меняя технологические параметры синтеза в широком диапазоне, возможно изменить качество получаемого порошка и его морфологию.

Выводы по главе:

1. Впервые исследованы особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в условиях воздействия давления со сдвигом в реакторах, реализующих принципы ограниченного и непрерывного воздействия на продукты горения для олучения орошковых материалов. Установлено влияние давления со сдвигом на свойства и качество синтезированных порошков на основе TiC, TiB, TiB₂, MoSi₂.

2. Показано, что давление со сдвигом способствует перемешиванию зарождающейся мелкодисперсной структуры и подавляют развитие процессов кристаллизации и рекристаллизации. Показано, что, сдвиговые нагрузки при СВС уменьшают размер зерна до 15-20 раз, изменяют морфологию агломерированных частиц.

3. Предложены и разработаны конструкции 2-х типов реакторов для развития технологий СВС-измельчения продуктов горения. Метод СВС-измельчения позволяет реализовать в одной установке синтез тугоплавких материалов и их измельчение в одном технологическом цикле.

4. Показано, что при синтезе исходной шихты насыпной плотности без приложения механических нагрузок порошок состоит из спеченных агломератов размерами более 0,8-1,5 см, для последующего размола которых будут требоваться большие усилия. При приложении механических воздействий размеры частиц уменьшаются и становятся менее 1 мм, появляется большая однородность в размерах. Доля частиц диборида титана с размерами менее 200 мкм при этом составляет более 70 масс. %.

5. Установлено, что частота вращения ротора влияет на размер синтезированных частиц. При увеличении частоты вращения ротора со 120 до 600 об/мин размеры структурных составляющих уменьшаются за счет более интенсивного перемешивания. Механические воздействия при синтезе и последующем отсыпании материала препятствуют спеканию и агломерированию образовавшихся частиц друг с другом, а также приводят к разрушению спекшихся

частиц между собой. При увеличении частоты вращения ротора структура зерен становится преимущественно округлой.

6. Методом СВС-измельчения наработаны опытные партии порошков на основе MoSi_2 , TiC , TiB , TiB_2 для их дальнейшего практического использования при создании жаростойких композиционных материалов и при магнитно-абразивной обработке.

ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

5.1 СВС-электроды для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования

На сегодняшний день решению одной из важнейших народнохозяйственных проблем по увеличению ресурса работы металлорежущего инструмента и деталей машин, подвергающихся интенсивному износу, направлено множество высокоэффективных процессов обработки материалов. Успешное решение проблем износа позволит повысить качество и долговечность работы машин и механизмов, сэкономить дефицитные материалы и огромные материальные, энергетические и трудовые ресурсы.

Перспективным методом для локальной обработки инструмента и деталей машин является электроискровое легирование (ЭИЛ). Данный метод нашел широкое применение для нанесения износостойких, коррозионно- и жаростойких покрытий, снижения коэффициента трения поверхностей, восстановления изношенных деталей и других целей [314-320]. При ЭИЛ используют широкий спектр электродов, межэлектродной среды, что позволяет в значительной степени улучшать механические, термические, электрические, термоэмиссионные и другие свойства рабочих поверхностей деталей [321]. Наибольшее распространение в качестве электродных материалов на сегодняшний день имеют твердые сплавы на основе карбида вольфрама марок ВК и ТК. Для получения этих сплавов используют традиционные приемы порошковой металлургии: прессование, вакуумное спекание или горячее прессование, которые длительны по времени, энергозатратны и включают в себя большое число технологических операций [322, 323]. Также при этом используются пластифицирующие вещества, которые после использования своих технологических функций удаляются не полностью при спекании и снижают физико-механические свойства электродов. Для успешной реализации ЭИЛ в промышленности необходимо решить проблему с получением электродных материалов с повышенными физико-механическими свойствами.

В Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН (г. Хабаровск) ведут работы по получению электродов для ЭИЛ из вольфрамсодержащего минерального сырья методами горячего спекания и их практическому применению [314, 324-327]. В Белорусском национальном техническом университете для получения электродов применяется метод сухого изостатического прессования [117-119]. Следует также отметить перспективное научное направление в этом институте по нанесению защитных покрытий методом ЭИЛ по слою СВС-реагентов, состоящих из смеси исходных порошков. При этой технологии СВС проходит за счет короткого импульса в межэлектродном промежутке в виде теплового взрыва с образованием на поверхности композиционного покрытия [328-330]. Разработкой и получением новых электродных материалов методом СВС-прессования занимаются в НИТУ «МИСиС» [315-320]. В данном институте ведут работы по применению терморекреационного электроискрового упрочнения, которое основано на комбинации экзотермической и химической реакций, протекающих в межэлектродном промежутке.

В обзорной статье А.М. Столина [331] приведены результаты (1987 – 2000 гг.) по исследованию особенностей получения и применения СВС-электродов. Основное внимание было направлено на электродные материалы группы СТИМ.

Последние 14 лет (2004 - 2018 гг.) были продолжены начатые исследования, в результате чего было получено более 50 новых различных составов электродных материалов различного функционального назначения. Особое внимание последние годы было направлено на разработку и применение керамических материалов в том числе с наноразмерной структурой, материалов на основе МАХ-фазы и др. Получены новые результаты по использованию электродов группы СТИМ.

Керамические покрытия с наноразмерной структурой

В работах [332-334] впервые показана возможность получения электродов из оксидной керамики с наноразмерной структурой методом СВС-экструзии, используя исходные порошки микронного размера. Электроискровое легирование указанными материалами проводили на установке SE-5.01 (производство г. Томск.), при варьировании емкости конденсатора в диапазоне 5 - 315 мкФ,

выходного напряжения 5 - 70 В при частоте колебаний электромагнитного вибратора (160 ± 10) Гц. Для экспериментов были подготовлены образцы из стали Р18 диаметром 30 мм, толщиной 2 мм. ЭИЛ проводили на воздухе.

Были проведены исследования кинетических зависимостей эрозии анода (m_a) ($\sum \frac{m}{S} a = f(t)$) и привеса катода (m_k) ($\sum \frac{m}{S} k = f(t)$) при различных режимах ЭИЛ, рисунок 209. На основе полученных зависимостей задаются параметры ЭИЛ инструмента или деталей машин.

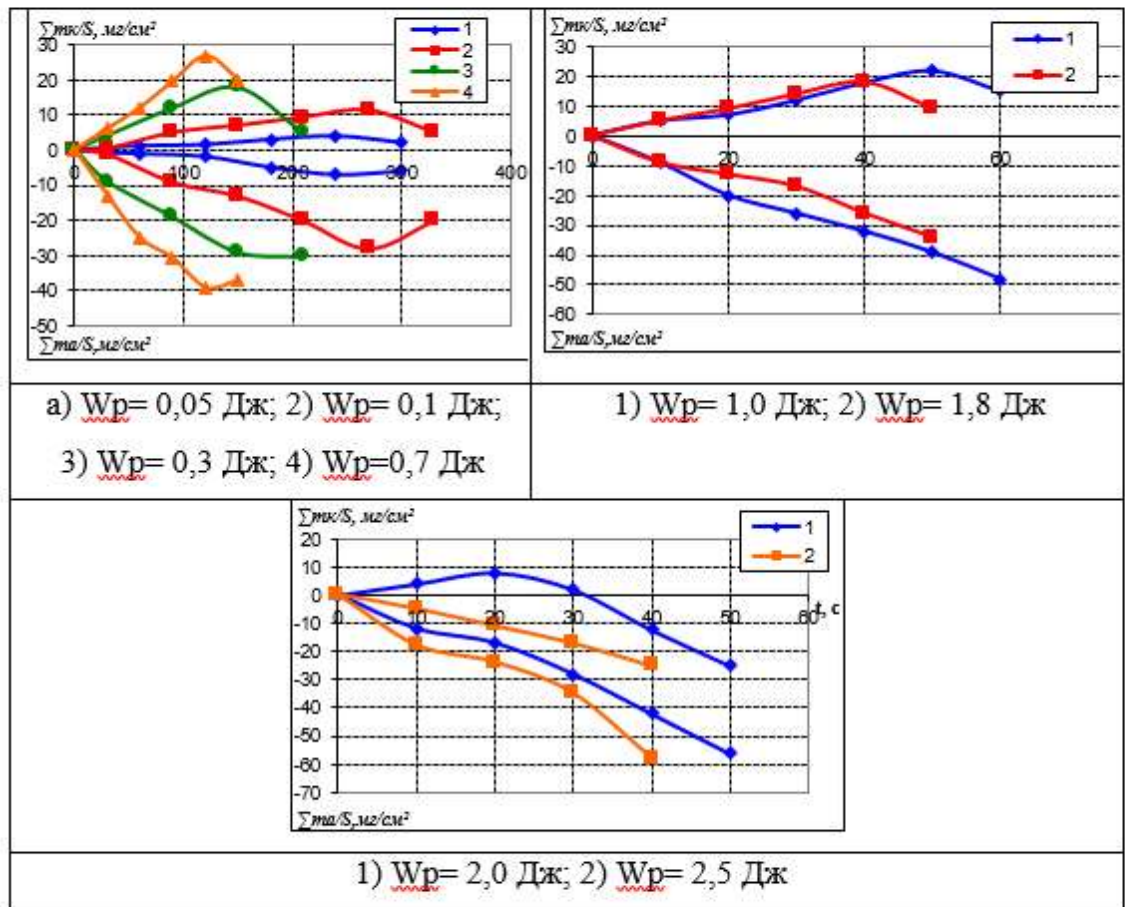


Рисунок 209 - Зависимости суммарной эрозии анода и суммарного привеса катода от удельного времени легирования и энергии разряда

Кроме того, зависимости суммарных и удельных эрозий анода и массопереноса на катод дают представление (косвенные) о динамике нарастания дефектности в поверхностных слоях электродов (появления напряжений и вторичной структуры, изменения фазового состава и т.п.). Энергия разряда была

выбрана при минимально возможной эрозии анода ($W_p = 0,05$ Дж) и максимальной для предотвращения прижогов на поверхности подложки ($W_p = 2,5$ Дж) [333-334].

На основе проведенных работ, было установлено три различных режима эрозии анода и привеса катода. При малых режимах обработки ($W_p = 0,05 \dots 0,7$ Дж) кривые ($\sum \frac{m_a}{s}$ и $\sum \frac{m_k}{s}$) имеют классический вид, т.е. на зависимости суммарного привеса катода от времени обработки $\sum \frac{m_k}{s} = f(t)$ наблюдается максимум (порог хрупкого разрушения покрытия), что обуславливает ограничение толщины формируемого слоя.

Так как ЭИЛ связано с многократным импульсным тепловым и механическим воздействием на материалы электродов, фазовыми и структурными превращениями, то в поверхностных слоях электродов в процессе ЭИЛ возникают остаточные напряжения 1 и 2 рода, характеризующие их конечное необратимое напряженное состояние. Остаточные напряжения, определяющие общий уровень напряженно-деформируемого состояния, и охрупчивание поверхностных слоев могут быть одним из важнейших факторов, влияющих на эрозию анода и формирование слоя на катоде. Предположительно, при энергиях разряда ($W_p = 1,0 - 1,8$ Дж) величина остаточных напряжений достигает значений, при которых после преодоления порога хрупкого разрушения покрытия (при 40 с для $W_p = 1,0$ Дж и при 50 сек для $W_p = 1,8$ Дж) происходит снижение привеса и анода, и катода, рисунок 209 б.

С ростом энергии разряда ($W_p = 2 - 2,5$ Дж) термонапряжения, возникающие на катоде, увеличиваются, что приводит к дополнительному интенсивному выбросу материала с поверхности катода в первые секунды ЭИЛ, рисунок 209 в. При энергии разряда 2 Дж привес в первые 20 сек составил менее 10 мг/см^2 , а привес катода на первых секундах для энергии разряда 2,5 Дж становится отрицательным, хотя визуально на подложке наблюдается покрытие.

Как показали экспериментальные исследования, разработанные СВС-электроды имеют повышенный коэффициент переноса материала. На рисунке 210 приведена зависимость коэффициента переноса от энергии разрядов при

рациональных технологических параметрах ЭИЛ. К примеру, при ЭИЛ электродами с микронной структурой СТИМ-2/30 [210] коэффициент переноса электродного материала составляет более 70%, а для промышленных аналогов Т15К6 он составляет – 45-55%, для ВЗК - 60-65% при режиме 0,7 Дж.

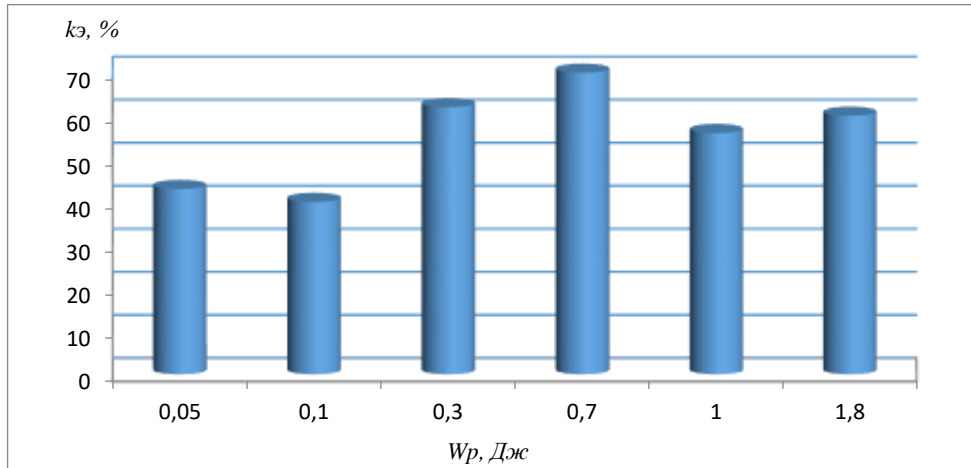


Рисунок 210 - Коэффициент переноса СВС-электрода на стали P18

Экономический вопрос нанесения покрытий электродами остается главным при подсчете себестоимости легирования. Поэтому необходимы такие электродные материалы и режимы обработки ЭИЛ при которых происходит наибольший перенос материала электрода на подложку. Критерием этого служит коэффициент переноса электродного материала k_z , физический смысл которого заключается в том, какая часть расплавленного материала электрода переносится на подложку за время обработки. Поэтому был рассчитан коэффициент переноса электродного материала за время легирования образцов, равный:

$$k_z = \frac{\sum m_k}{\sum m_a} \cdot 100\% .$$

Для промышленных аналогов – электродов марки ВК, ТК коэффициент переноса материала составляет 40-50% [44].

Следует отметить, что у электродов максимальное значение коэффициента переноса наблюдается на первых минутах ЭИЛ, а затем по мере дальнейшего легирования эта величина начинает уменьшаться, рисунок 211.

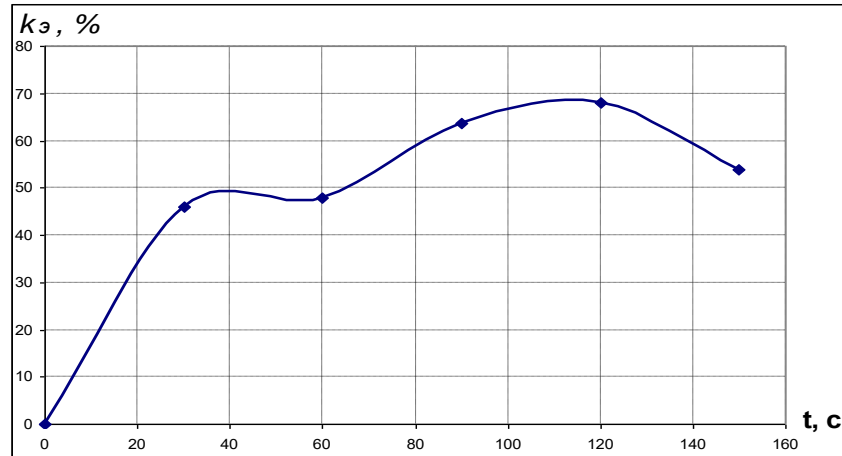


Рисунок 211 - Зависимость коэффициента переноса электродного материала от времени ЭИЛ

Тенденция к уменьшению $k_{э}$ наблюдается также при возрастании энергии разряда, хотя эрозия анода у всех электродов увеличивается с ростом W_p , рисунок 212, т.е. чем более мощные разряды используются при ЭИЛ, тем больше эродирует материал анода, но меньше в процентном отношении переносится материала анода на катод. Такой характер процессов в первую очередь связан с весьма быстрым ростом остаточных напряжений в поверхностном слое анода при ЭИЛ и интенсивным охрупчиванием зон воздействия разряда на аноде и сформированных слоев на катоде, которые и обуславливают преимущественное разрушение поверхности в твердой фазе.

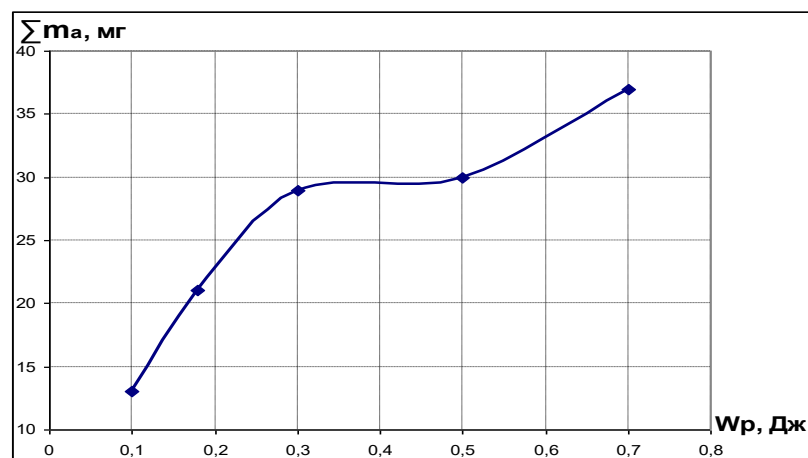


Рисунок 212 - Зависимость эрозии анода от энергии импульсов ЭИЛ

Установлена зависимость коэффициента переноса электродного материала от энергии импульсов ЭИЛ в сравнении с известными электродными материалами СТИМ-2/30 и промышленными аналогами Т15К6, рисунок 213. Видно, что эффективнее применять для ЭИЛ электроды марки СТИМ, к примеру, коэффициент переноса при использовании электродов СТИМ-2/30 составляет более 90%, для электродов с наноразмерными элементами структуры – более 80% [334].

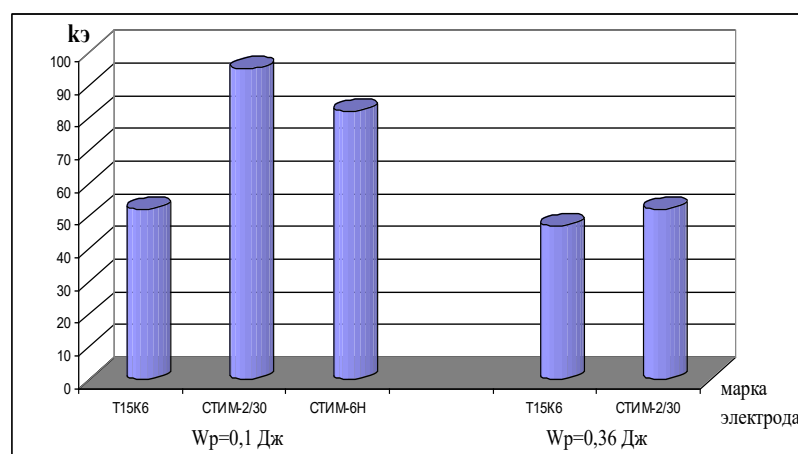


Рисунок 213 - Коэффициент переноса электродного материала

Для каждого энергетического параметра ЭИЛ были определены оптимальные режимы легирования. Критерием этого служит порог хрупкого разрушения материала покрытия [318]. При этом времени происходит максимальное накопление остаточных напряжений, снижение привеса катода и дальнейшее легирование будет сопровождаться снижением толщины покрытия, охрупчиванием и ухудшением его свойств, рисунок 214. Таким образом, оптимальным временем легирования является область «Б». При прекращении легирования при временных параметрах области «А» не удастся достичь максимальной толщины покрытия, что приведет к снижению его эксплуатационных свойств.

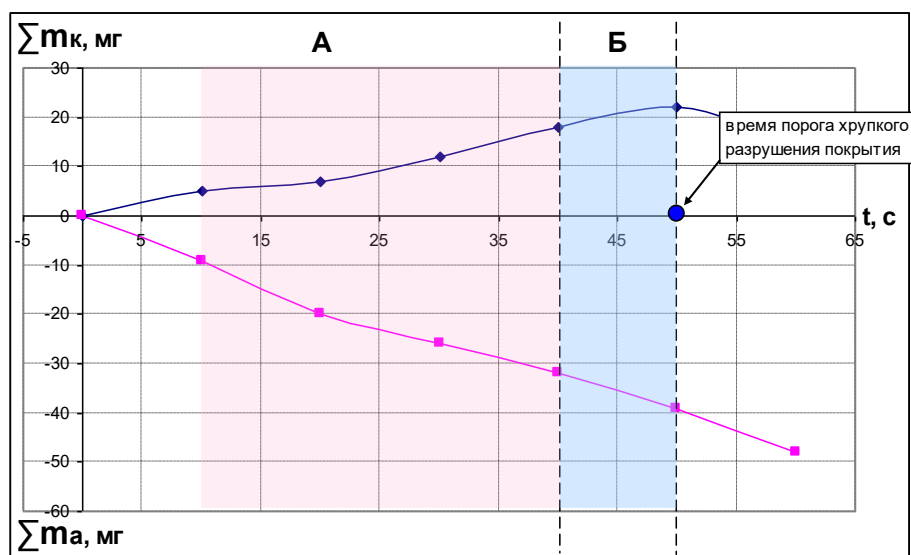


Рисунок 214 - Характерная зависимость суммарной эрозии анода и суммарного привеса катода от удельного времени легирования

Изучая полученные зависимости, были определены оптимальные режимные параметры процесса ЭИЛ, таблица 42. Учитывая порог хрупкого разрушения покрытия (t_x) и поверхность модельного образца ($S=1,6 \text{ см}^2$), на которую наносилось покрытие, находим время легирования 1 см^2 металлической поверхности:

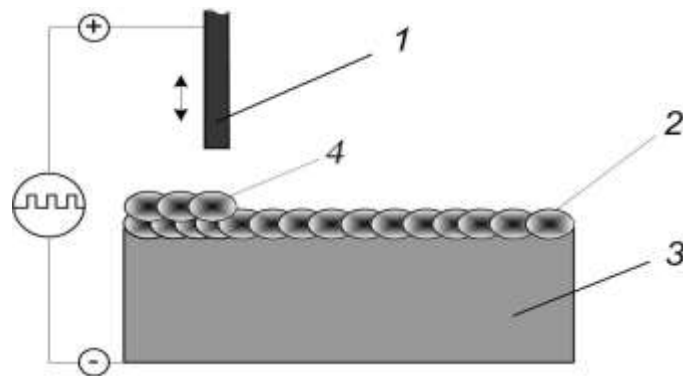
$$t_{\text{л}} = t_x / S.$$

Отработку технологических режимов ЭИЛ полученными электродами проводили на образцах квадратной формы с размерами $1 \times 1 \text{ см}^2$ из материалов, в большей степени используемых в промышленности для изготовления различных режущих инструментов и деталей машин. Для отработки технологических режимов нанесения покрытий полученными электродами с наноразмерной структурой были использованы зависимости, полученные выше. Ранее были определены оптимальные временные условия проведения процесса для каждого режимного параметра ЭИЛ. Показано, что для каждого режимного параметра ЭИЛ существует предельное значение времени легирования по массопривесу подложки, следовательно, существуют и предельные значения толщины наносимого покрытия.

Таблица 42 - Энергетические характеристики процесса ЭИЛ

U, В	C, мкФ	W _р , Дж	t _х , с	t _д , с
14	100	0,05	240	150
21	100	0,1	270	170
21	150	0,2	210	130
31	150	0,3	150	95
31	200	0,5	150	95
41	200	0,7	120	75
41	250	1,0	50	30
51	250	1,3	40	25
51	300	1,8	40	25
61	300	2,2	20	15
71	300	2,5	Покрытие не наносится	

Как известно из литературных данных [314-316] метод ЭИЛ позволяет получать на поверхности подложки несколько слоев. При этом ресурс работы деталей с защитным покрытием зависит от его толщины и качества. Было исследовано влияние технологических режимов при ЭИЛ на толщину покрытия в зависимости от количества проходов СВС-электродом. В качестве примера был взят керамический материал с наноразмерными элементами структуры. После каждого прохода на поверхности подложки 3 образовывалось покрытие, состоящее из наложенных друг на друга расплавленных капель материала электрода 1, рисунок 215. После каждого прохода электродом проводились измерения толщины покрытия 2, 4 электронным микрометром МК-25 с погрешностью измерений 0,05 мкм.

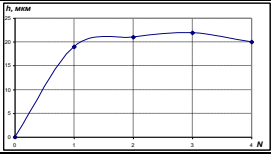
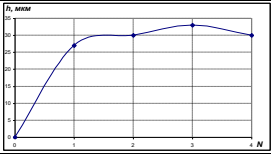
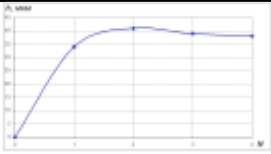
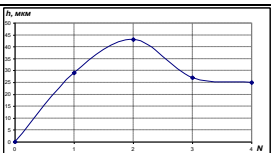
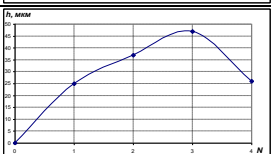
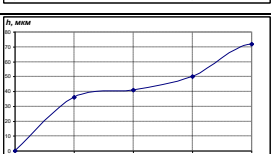


1- электрод; 2- первый слой покрытия; 3- обрабатываемая подложка; 4- последующие слои покрытия

Рисунок 215 - Принципиальная схема ЭИЛ

После каждого прохода СВС-электродом при заданных технологических параметрах проводили визуальный осмотр легированного слоя при помощи лупы с увеличением ($\times 8$) на наличие видимых дефектов, сплошности и прижогов, таблица 43.

Таблица 43 – Качество электроискровых покрытий в зависимости от технологических режимов

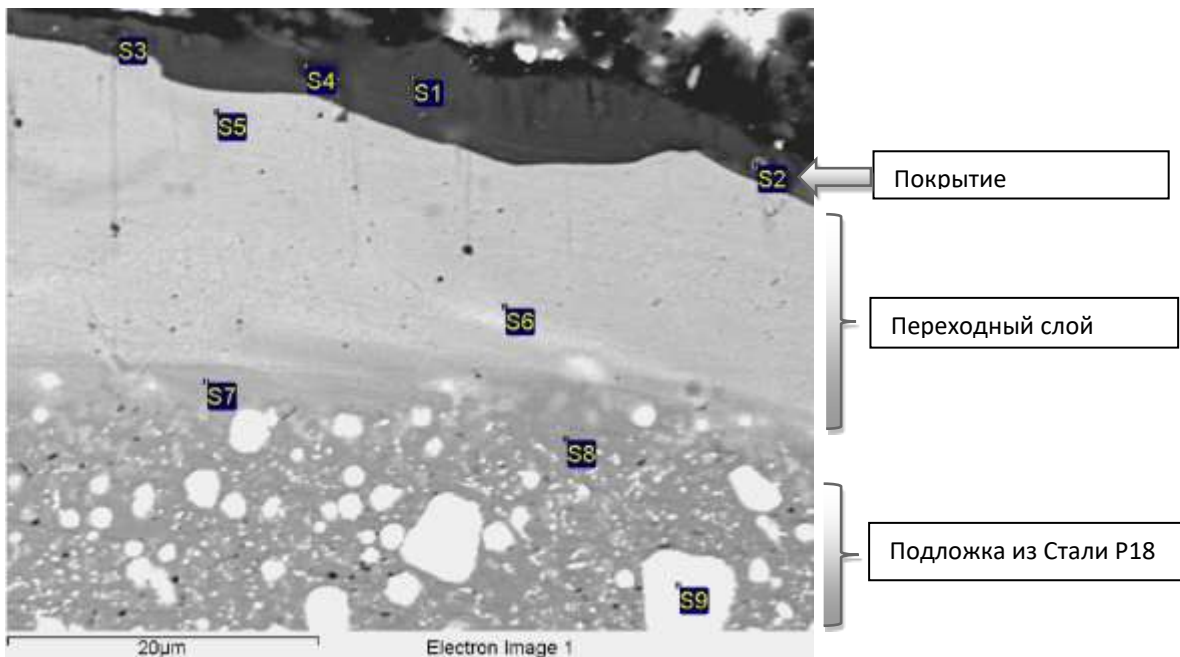
Wp, Дж	Зависимость количества проходов (N) от толщины покрытия (h , мкм)	N_{max}	h_{max} , мкм	Сплошность, %	Ra, мкм	Примечание
0,05		4	20-22	90-100	6,0	Толщина покрытия при $N > 2$ практически не изменяется
0,1		3	30-32	90-100	7,1	
0,3		4	39-41	95-100	7,6	Толщина покрытия при $N > 2$ практически не изменяется
0,7		2	40-42	90-95	9,5	
1,0		3	45-47	80-90	12,4	Без охлаждения электрода после $N = 3$ появляются прижоги
1,8			70-72	Ложатся отдельные капли	16,7	Без охлаждения электрода после $N = 2$ появляются прижоги

В качестве модельной подложки была взята быстрорежущая сталь P18, которая применяется для всех видов режущего инструмента при обработке обычных конструкционных материалов: резцы, сверла, фрезы, резьбовые фрезы, долбяки, развертки, зенкеры, метчики, протяжки для обработки конструкционных

сталей с прочностью до 1000 МПа, от которых требуется сохранение режущих свойств при нагревании во время работы до 600 °С.

Аналогичные зависимости были получены для сталей Р6М5, 70Х14МФ и др., а также для титановых сплавов. Исходя из технических требований, предъявляемых к обрабатываемому инструменту (толщина, сплошность, шероховатость покрытия), учитывая полученные зависимости определяются оптимальные технологические регламенты процесса ЭИЛ СВС-электродами с наноразмерной структурой.

При изучении особенностей строения легированных слоев выделено два характерных участка: керамическое покрытие и переходный слой, рисунок 216.



Spectrum	B	C	O	Al	Ti	Fe	Zr	W	Cr
S1		14.72	32.71	11.47	22.14	1.77	17.19		
S2	9.86	17.07	4.03	4.16	8.05	49.87	6.96		
S3	7.85	35.84	24.14	6.67	13.41	1.76	10.33		
S4		47.63	22.98	4.68	12.17	2.65	9.89		
S5		10.61		0.76	11.90	59.90		16.83	
S6		6.05			5.53	68.32		20.10	
S7		5.28			5.92	81.66		7.14	
S8		5.27				89.28		2.65	2.80
S9		5.02				23.87		68.63	2.48

Рисунок 216 - Микроструктура и рентгеноспектральный анализ поперечного сечения легированного слоя

Поверхность покрытия имеет схожий состав с материалом СВС-электрода (спектры 1-4), рисунок 217. При этом обнаружены места, где в покрытие диффундирует железо из подложки. Толщина покрытия составила 1 - 3 мкм и с повышением энергии разряда увеличивается до 5-6 мкм. При использовании керамических электродов с наноразмерной структурой установлена характерная особенность – образование в ходе ЭИЛ относительно большого переходного слоя в сравнении с основным покрытием порядка 20-30 мкм, который при повышении энергии разряда достигает 60-70 мкм. При ЭИЛ частицы вольфрама, находящиеся в подложке, частично плавятся и проникают в переходный слой на границе с подложкой.

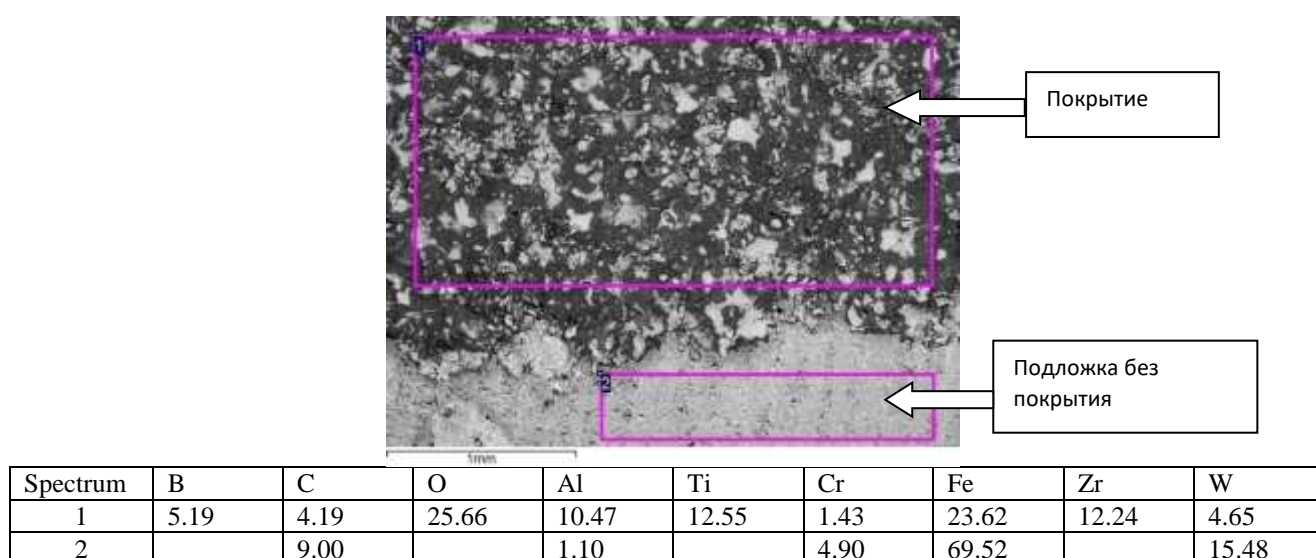


Рисунок 217 - Морфология и рентгеноспектральный анализ поверхности покрытия

Наличие на поверхности материала электрода подтверждают результаты рентгенофазового анализа. Наблюдаются износостойкие составляющие карбида титана с гексагональной решеткой, а также кубическая модификация ZrC, рисунок 218, а также твердый раствор титана в железе $Fe_{0,64}Ti_{0,36}$.

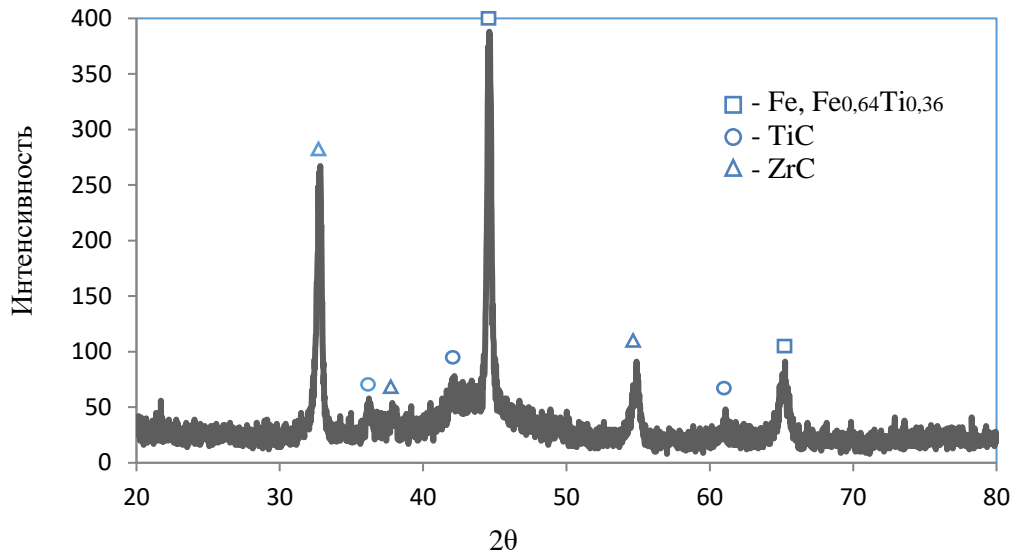


Рисунок 218 - РФА поверхности покрытия

Установлено, что наноразмерность исходной структуры СВС-электродных материалов и особенности процесса ЭИЛ, приводят к тому, что в пределах толщины слоя порядка нескольких микрон, температура резко изменяется до температур плавления и соответствующих фазовых превращений. В связи с этим кристаллизация, фазовые превращения, диффузия и химическое взаимодействие, сопровождающие процесс ЭИЛ, приводят к образованию наноразмерных кристаллитов на поверхности покрытия, рисунок 219.

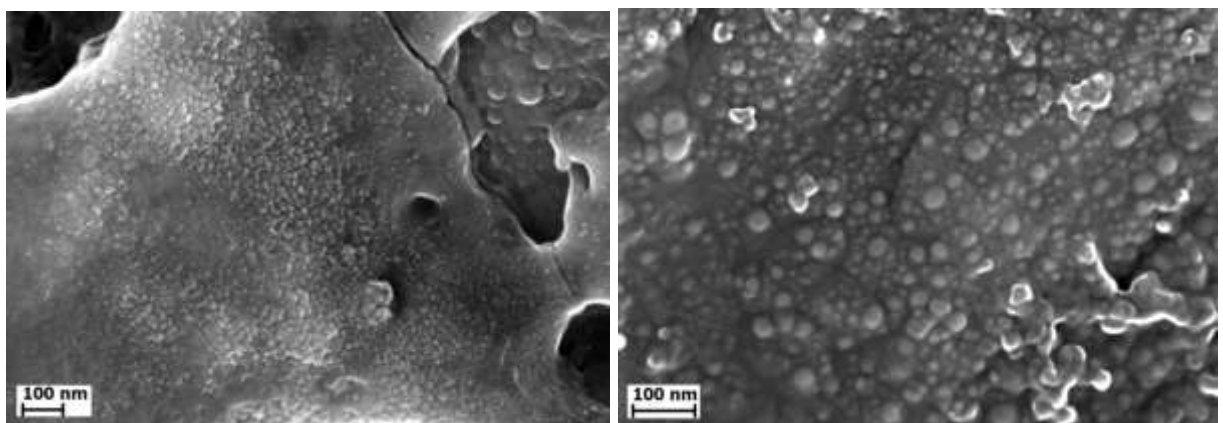


Рисунок 219 – Поверхность керамического покрытия

В результате ЭИЛ микротвердость стальной подложки повышается в 4,5-5 раза и достигает значений до 1250 HV, рисунок 220, что обеспечивает корреляцию

физико-механических свойств СВС-электрода и защитного покрытия на его основе.

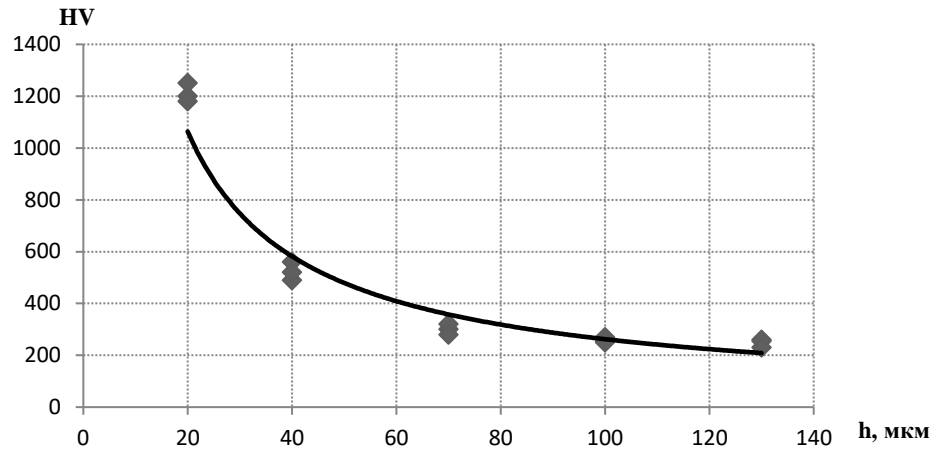


Рисунок 220 - Зависимость микротвердости от высоты легированного слоя

Методом Раман-микроскопии были проанализированы образцы с защитным покрытием и без него, рисунки 221, 222, полученных электродами с наноразмерной структурой. Анализ проводился с использованием прибора Thermo DXR с возбуждающим лазером с длиной волны 783 нм, спектральный диапазон составил $3500-100 \text{ см}^{-1}$. Экспонирование при съемке спектра велось в автоматическом режиме.

Установлено, что поверхность образцов с защитным покрытием характеризуется наличием неоднородной структуры с трещинами и неровностями. При малых увеличениях видно присутствие несплошностей правильной круглой формы, что по всей видимости является результатом выхода газов при формировании покрытия. Также, на поверхности всех образцов с покрытием можно различить области с четко выраженными цветами побежалости, что указывает на интерференцию в тонких пленках. Это как правило связано с образованием поверхностных оксидов. В дальнейшем для устранения выявленных недостатков необходимо продолжить исследования в этом направлении с целью разработки и оптимизации режимов ЭИЛ для конкретных технических задач. Микрофотографии образцов со стороны покрытия при различных увеличениях

представлены на рисунках. Раман-спектр образцов снимался в центре кадра для каждого микроскопического изображения, представленного на рисунках.

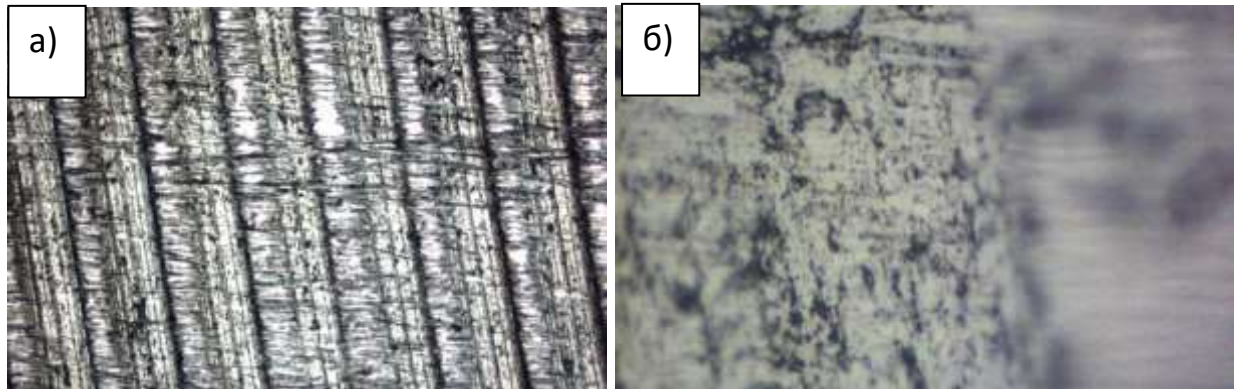


Рисунок 221 - Микрофотография подложки без покрытия при увеличении: а - 100х, б - 1000х

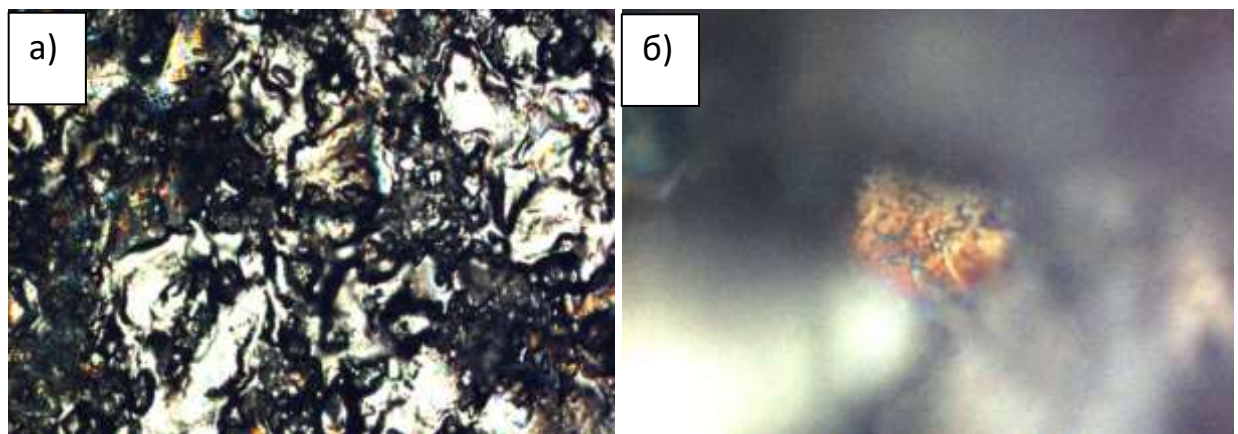


Рисунок 222 - Микрофотография поверхности защитного покрытия при увеличении: а – 100х, б - 1000х, область цветов побежалости.

На Раман-спектрах всех образцов, за исключением образцов без покрытия, присутствуют два широких максимума, рисунки 223, 224, которые можно сопоставить с наложением линий основных фаз поверхности (TiB_2 , TiC , Al_2O_3 , ZrO_2 и ZrC). Наиболее сильные максимумы характеризуются волновыми числами $205\text{-}215\text{ см}^{-1}$, $250\text{-}260\text{ см}^{-1}$, $330\text{-}350\text{ см}^{-1}$, $420\text{-}450\text{ см}^{-1}$ и $600\text{-}650\text{ см}^{-1}$ в порядке убывания интенсивности. На спектрах, полученных из наиболее гладких участков покрытия наблюдается более высокая относительная интенсивность линии $205\text{-}215\text{ см}^{-1}$, что может свидетельствовать о большем количестве фазы ZrC по сравнению с

областями, где наблюдаются цвета побежалости либо заметные отклонения в окраске поверхности образца. На рисунках 223 и 224 для сравнения приведены раман-спектры образцов без покрытия.

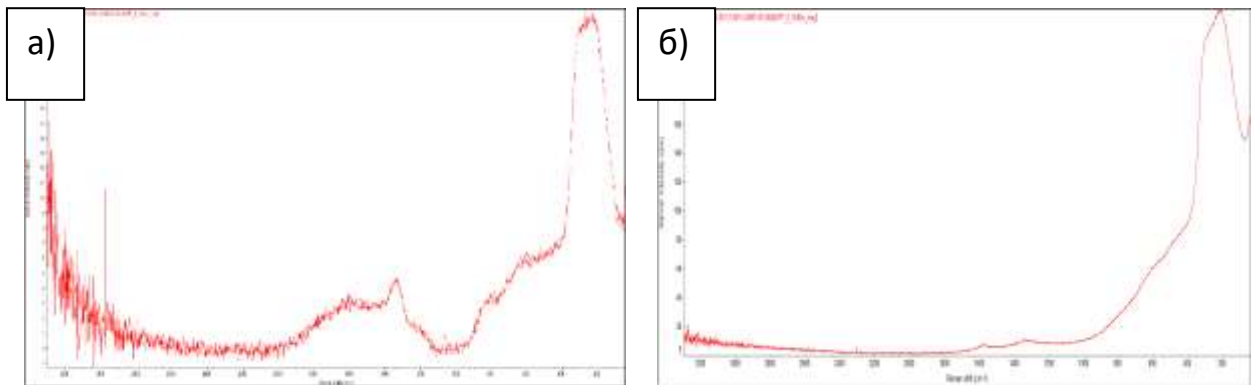


Рисунок 223 - Раман-спектр поверхности защитного покрытия при увеличении: а - 100х, б – 1000х

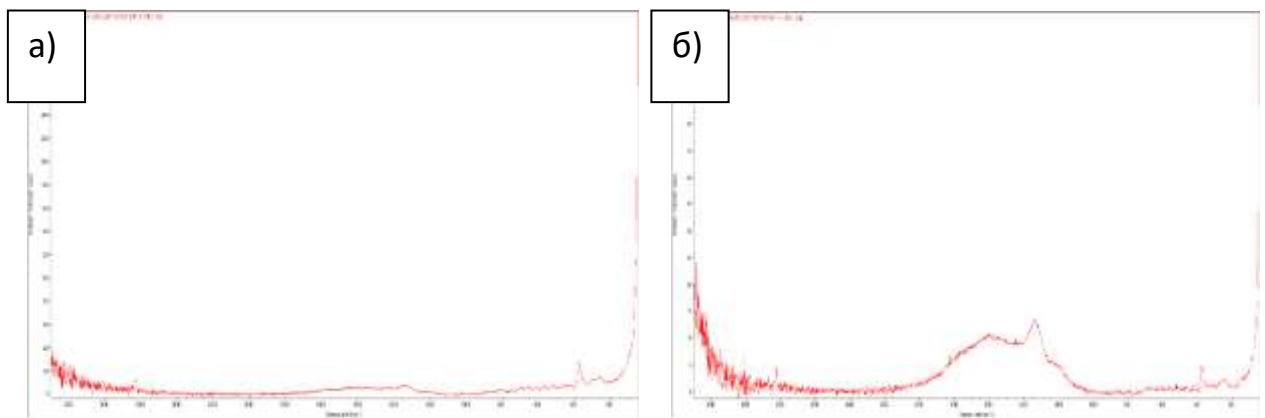
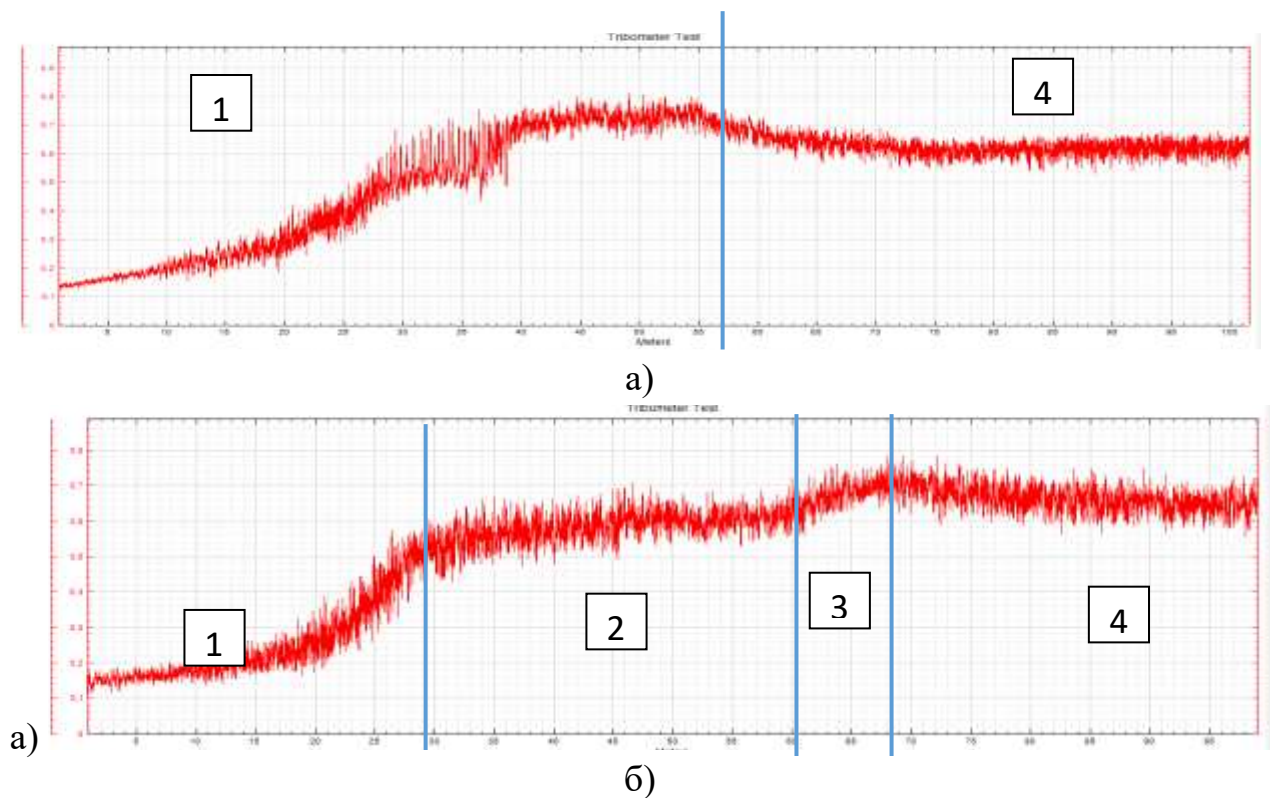


Рисунок 224 - Раман-спектр образца без покрытия при увеличении: а - 100х, б – 1000х

Модельные исследования трибологических характеристик защитных покрытий проводили на образцах из стали Р18 диаметром 40 мм и толщиной 3 мм на трибометре Nanovea TRB-1, при нагрузке 20 Н, со скоростью 6 мм/мин по схеме «стержень-диск». Контртело изготовлено из карбида вольфрама диаметром 6 мм. Комплексное трибологическое исследование включало непрерывную запись коэффициента трения скольжения при испытании по схеме «неподвижный стержень – вращающийся диск», фрактографическое наблюдение в оптический микроскоп ширины бороздки износа. Защитное покрытие наносилось при режимах ЭИЛ 0,5 Дж. Как показали эксперименты, для образцов без защитного покрытия

участок приработки составил 63-65 м, после чего коэффициент трения составил 0,6-0,62, рисунок 225 а.

При трении образца с покрытием, участок приработки сократился до 33-35 м (1 участок на рисунке 225 б). Участок 2 соответствует работе защитного покрытия при коэффициенте трения 0,52-0,55, далее происходит частичное разрушение покрытия (участок 3 на рисунке 225 б) и после 70 метров пробега контртела происходит трение металлической подложки (участок 4 на рисунке 225 б) при коэффициенте трения 0,6-0,62. Таким образом, показано, что у образца с защитным покрытием участок приработки сократился в 2 раза, коэффициент трения уменьшился на 16%. На рисунке 226 приведены образцы с защитным покрытием и без него после трибологических испытаний.

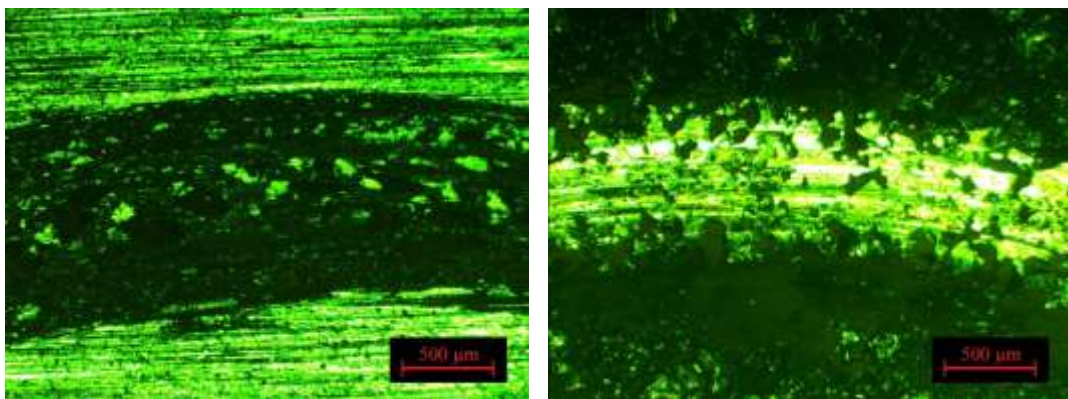


Рисунке 225 - Зависимость коэффициента трения от длины пробега контртела: а – образец без покрытия; б – образец с покрытием



Рисунке 226 - Образцы после трибологических испытаний

На рисунке 227 приведены результаты металлографического анализа бороздок износа образцов с защитным покрытием и без него. Исследования выполняли на универсальном металлографическом микроскопе Axiovert 200 MAT. Установлено, что разрушение покрытия после 1050 м пробега контртела произошло частично без образования трещин и отслоения от подложки. Ширина бороздки износа для образцов без покрытия составила 1,15 мм, с покрытием – 0,58 мм.



a)

б)

Рисунок 228 - Бороздки износа: а – образец без покрытия; б – образец с покрытием

Также были проведены трибологические испытания защитных покрытий, полученных СВС-электродами с наноразмерной структурой, а также СВС-электродами группы СТИМ с микронной структурой – TiC-Co, TiC-Cr₃C₂-Fe. В

качестве подложки использовалась сталь 3. Образцы были изготовлены в виде дисков диаметром 30 мм и высотой 3 мм. Подробное описание образцов представлено в таблице 44. Целью исследования было проведение сравнительных трибологических испытаний по схеме «стержень-диск» (вращательное движение).

Таблица 44 - Описание исследуемых образцов

Обозначение образца	Подложка	Состав СВС-электрода	Размер образца (DxH, мм)	Ra	Rz
№ 1	Сталь3	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -TiC-TiB ₂	30,0x3,0	6,38	45,0
№ 2	Сталь3	TiC-Co	30,0x3,0	6,30	40,0
№ 3	Сталь3	TiC-Cr ₃ C ₂ -Fe	30,0x3,0	12,30	76,0
№ 4	Сталь3	-----	30,0x3,0	2,31	16,3

Исследования износостойкости и коэффициента трения скольжения проводили на приборе Tribometer, CSM Instr по схеме «стержень-диск». Диаметр пятна износа контртела – шарика диаметром 3 мм – и ширину бороздки износа на образцах определяли при визуальном наблюдении в оптическом микроскопе Axiovert 25, Zeiss. Расчетные значения износа образца и контртела приведены в таблице 45. Результаты проведенных трибологических испытаний приведены в таблице 46.

Таблица 45 – Характеристики трибологических испытаний

Контртело	шарик диаметром 3мм
Материал контртела	твердый сплав ВК6
Нормальная нагрузка	5 Н
Линейная скорость	1-1 – 10 см/сек, ост. - 20 см/сек
Радиус бороздки износа	1-1 – 8 мм, ост. – 10 мм
Среда	воздух
Относительная влажность	30 %

Таблица 46 - Результаты трибологических испытаний

Тест	Износ		Коэффициент трения (к.т.)		Ширина бороздки износа, мкм	Пробег, м/циклы	Время жизни покрытия, сек
	Контртело, 10^{-6} мм ³ /Н/м	Образец, 10^{-5} мм ³ /Н/м	Const.	Fin.			
#1-1	налипание	2,12	0,19	0,77	275,0	360 / 5735	110,8
#2-1	менее $1 \cdot 10^{-9}$ мм ³ /Н/м	6,36	0,16	0,47	320,0	360 / 5735	88,3
#3-1	менее $1 \cdot 10^{-9}$ мм ³ /Н/м	6,83	0,21	0,41	310,0	305 / 4856	26,2
#4-1	0,2	9,90	0,36	0,37	370,0	358 / 5702	1,2

Экспериментальные зависимости коэффициента трения от пробега приведены на рисунке 229. Как показали эксперименты, керамические покрытия, полученные из СВС-электродов с наноразмерной структурой, обладают меньшим износом и пониженным коэффициентом трения по сравнению со стандартными СВС-электродами из материалов TiC-Co, TiC-Cr₃C₂-Fe, имеющих микронную структуру. На рисунке 230 приведены бороздки износа для соответствующих электродов.

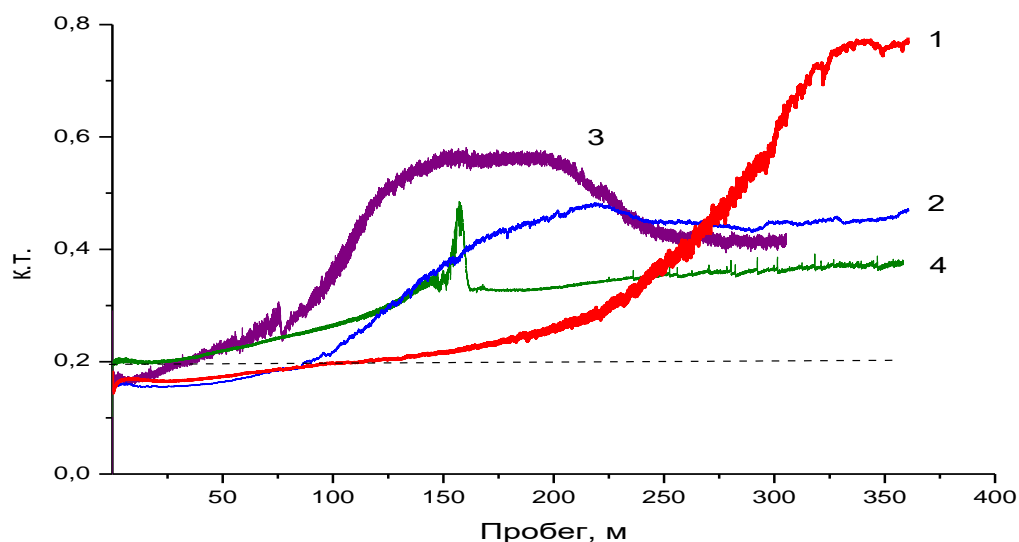


Рисунок 229 - Зависимость коэффициента трения от пробега контртела: 1 - Al₂O₃-ZrO₂-TiC-TiB₂, 2 - TiC-Co, 3 - TiC-Cr₃C₂-Fe, 4 – без покрытия

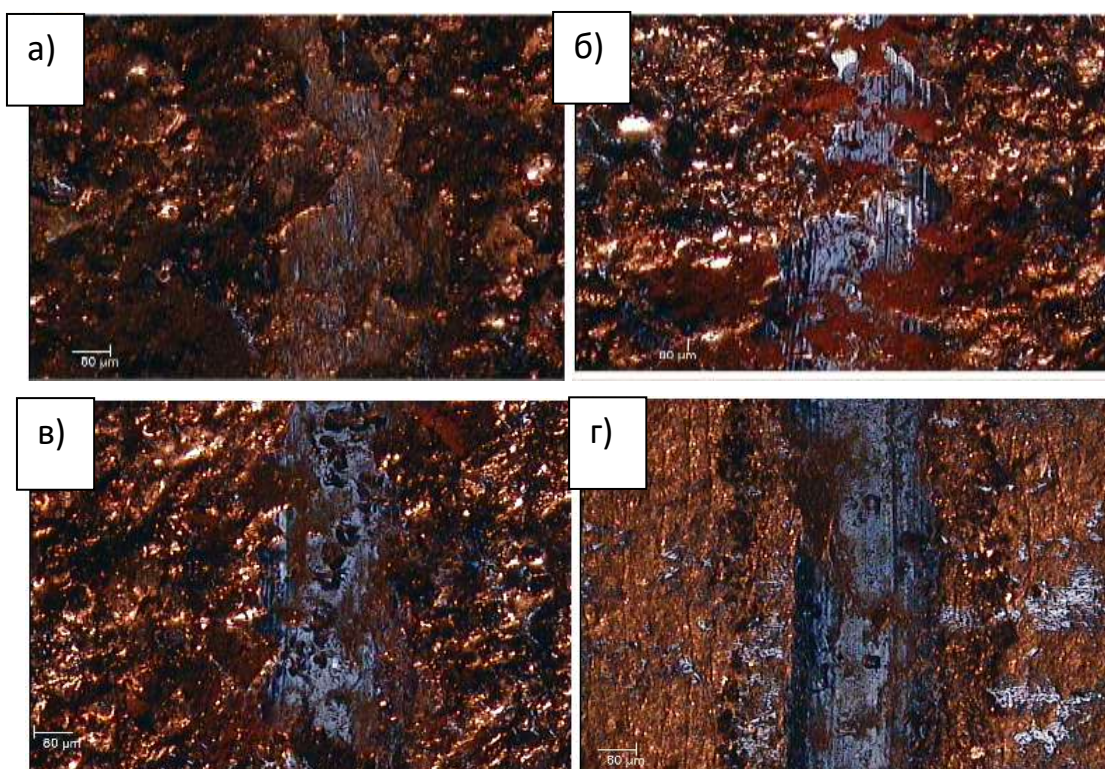


Рисунок 230 – Бороздки износа при использовании СВС-электрода: а - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC-TiB}_2$, б - TiC-Co , в - $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Fe}$, г – без покрытия

В работе [242] было установлено, что использование СВС-электродов с наноразмерной структурой на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC-TiB}_2$ приводит к снижению коэффициента трения поверхности по сравнению с твердосплавным электродом ВК6, при этом участок приработки на стали Р18 практически отсутствует и остается величиной постоянной в течении всего эксперимента, равным 0,09, рисунок 231. Для защитных покрытий, полученных электродом ВК6 зона приработки составила 140 м, при этом коэффициент трения составил 0,21. Характеристики трибологических испытаний приведены в таблице, результаты в таблице 47.

Таблица 47 – Характеристики трибологических испытаний

Длина дорожки	8 мм
Прикладываемая нагрузка	5 Н
Максимальная скорость	10 см/с
Контртело	шарик $d = 3$ мм
Материал контртела	WC-Co
Пробег	~ 160 м (~ 10000 циклов)

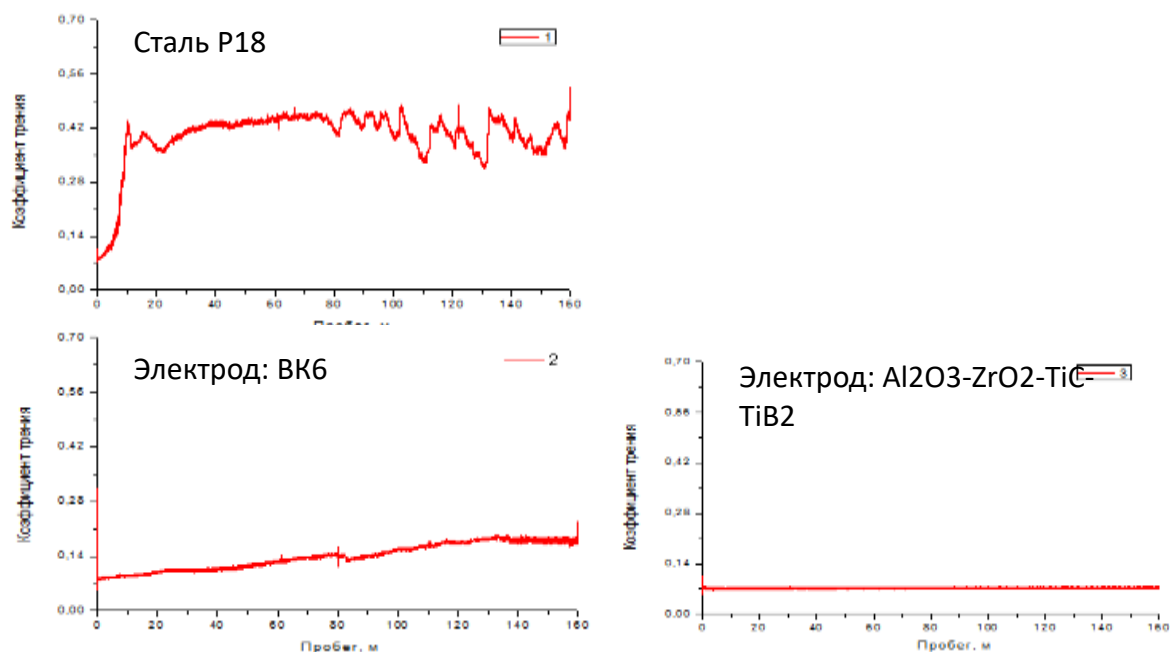


Рисунок 231 – Зависимость коэффициента трения от величины пробега контртела

Защитные покрытия на основе МАХ-фазы и интерметаллидов

Было проведено исследования формирования защитного покрытия из материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C и интерметаллидов на основе NiAl. В качестве модельных образцов были использованы подложки размерами 20x8x2 мм из жаропрочного никелевого сплава ЭП 741НП, который имеет промышленное применение для изготовления жаропрочных изделий ответственного назначения (диски турбин, валы ГТД). В качестве электродов были использованы материалы на основе МАХ-фазы и интерметаллидов, разработанные и полученные ранее методом СВС-экструзии, таблица 48.

Таблица 48 – Состав используемых СВС-электродов

№	Материал электрода	Состав электрода, масс.%	Диаметр, мм
1	Ti ₂ Al _{1,25} C	67,7Ti + 23,8Al + 8,5C	2
2	Ti ₃ AlC ₂	73,9Ti + 13,9Al + 12,2C	2
3	Ti ₃ Al ₂ C	68,6Ti + 25,7Al + 5,7C	2
4	Ti ₂ Al _{1,5} C	64,6Ti + 27,3Al + 8,1C	2
5	NiAl	68,7Ni + 31,3Al	1,5

Теоретически оценить характер взаимодействия между электродом и подложкой, предсказать состав покрытия можно, рассчитав критерий Палатника (τ_a/τ_k) [335]. Соотношение, использующее только физические константы материалов электродов (теплоемкость C , теплопроводность λ , плотность ρ), описывает процессы переноса (или определяет преобладающее направление процесса массопереноса) и имеет следующий вид:

$$\frac{\tau_a}{\tau_k} \cong \frac{C_a \rho_a \lambda_a (T_a - T_0)^2}{C_k \rho_k \lambda_k (T_k - T_0)^2}$$

где τ_a и τ_k — характерные времена эрозии (образования очагов плавления в зоне разряда) анода и катода соответственно; $C_{a, k}$ — теплоемкость, Дж/(кг · К); $\rho_{a, k}$ — плотность, кг/м³; $\lambda_{a, k}$ — теплопроводность, Вт/(м · К); $T_{a, k}$ — температура плавления, К; T_0 — температура окружающей среды, К.

Для расчета критерия Палатника было проведено измерение плотности, теплоемкости и теплопроводности материалов СВС-электродов. Полученные значения всех СВС-электродов были менее 1, что говорит о возможности образования покрытия на металлической подложке. Например, для состава Ti_3AlC_2 при нанесении его на подложку из титанового сплава ВТ1-0 этот коэффициент составил 0,6.

В работе были изучены зависимости $\sum m_a / S = f(t)$ и $\sum m_k / S = f(t)$, приведенные к единице площади обрабатываемой поверхности, при различной энергии разряда, обусловленной минимальной возможной для эрозии анода ($W_p = 0,02$ Дж) и максимальной для предотвращения прижогов на поверхности подложки ($W_p = 0,4$ Дж). Для малой энергии разряда $W_p = 0,02$ Дж перенос электродного материала мал, поэтому время легирования было увеличено до 140 секунд. Окончанием процесса нанесения покрытия был момент, когда прирост подложки был незначителен, либо привес подложки становился отрицательным. Для примера на рисунке приведены зависимости для СВС-электрода состава Ti_3AlC_2 , рисунок 232. Кривые $\sum m_a$ и $\sum m_k$ имеют классический вид, наблюдается максимум привеса

катода, что обуславливает ограничение толщины легированного слоя. Экспериментальная зависимость коэффициента переноса электродного материала $Ti_2Al_{1,25}C$ от времени легирования приведена на рисунке 9. Для электродного материала Ti_3AlC_2 на первых секундах обработки наблюдается низкий коэффициент переноса материала. Вероятно, что материал разбрызгивается, и остается на поверхности в незначительном количестве [336]. При увеличении времени легирования он повышается и достигает 25-43%. Для электродных материалов $Ti_2Al_{1,5}C$ и Ti_3Al_2C наблюдается стабильный перенос электродного материала в течение всего времени легирования, средний коэффициент переноса при этом составляет 25% и 55% соответственно, рисунок 233.

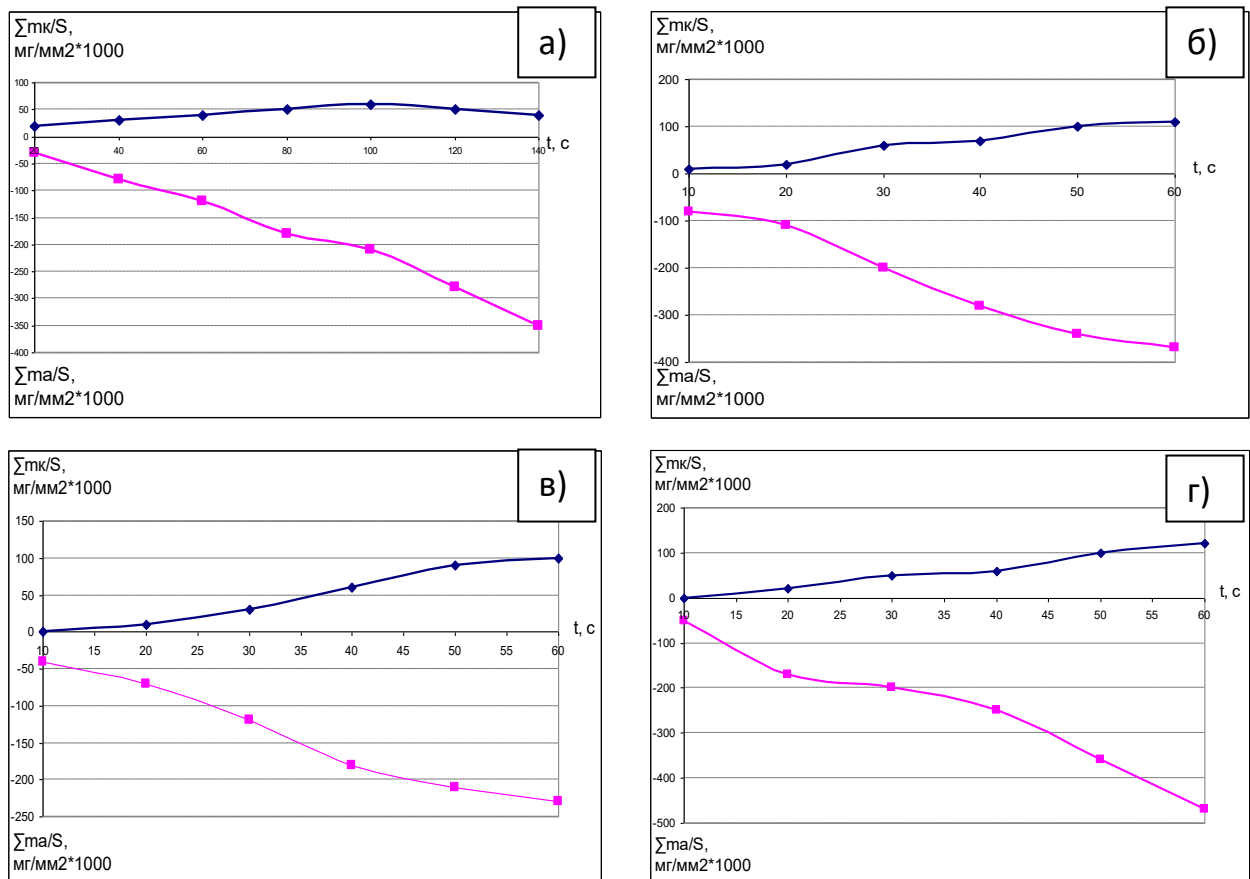


Рисунок 232 - Зависимости суммарной эрозии анода и суммарного привеса катода: а) $W_p = 0,02$ Дж; б) $W_p = 0,1$ Дж; в) $W_p = 0,24$ Дж; г) $W_p = 0,4$ Дж

Вследствие того, что для материала $Ti_2Al_{1,5}C$ на режиме $W_p = 0,4$ Дж был отрицательный привес подложки, коэффициент переноса для этого случая рассчитывать не целесообразно. Следует отметить, что при повышенных режимах обработки ($W_p = 0,4$ Дж) количество материала, расплавленного от основного электрода больше, однако вследствие большого разбрызгивания «сварочной ванны» его количество достигаемого обрабатываемой подложки ниже, чем при обработке на меньших мощностях энергетического разряда.

В таблице 49 приведены результаты проведенных исследований для модельного состава Ti_3AlC_2 и интерметаллидов $NiAl$ в таблице 50. Используя полученные значения из таблиц, и руководствуясь техническими требованиями, предъявляемыми к обрабатываемым деталям и узлам ГТД (толщина, сплошность, шероховатость покрытия), определяются технологические регламенты процесса ЭИЛ СВС-электродами.

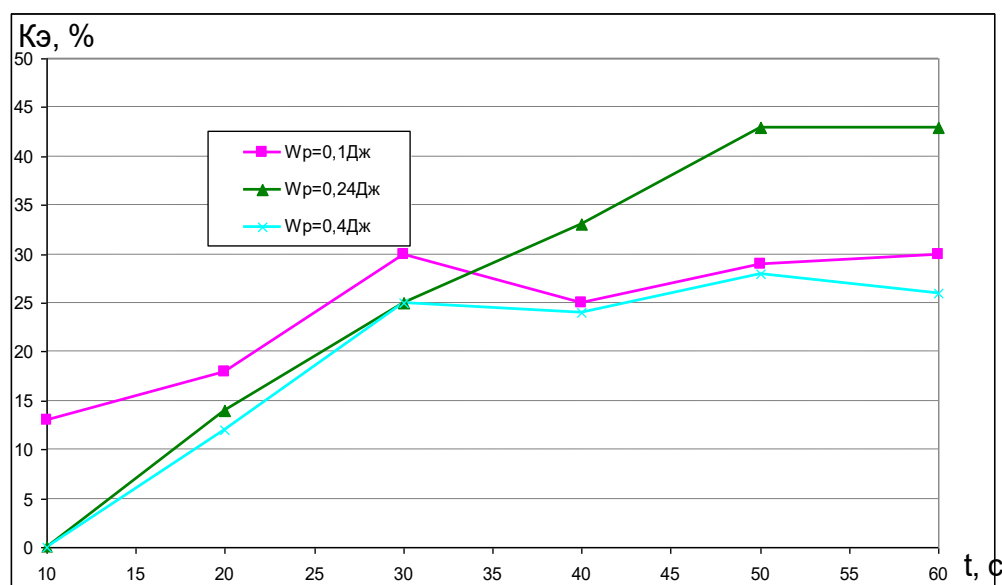


Рисунок 233 - Коэффициент переноса СВС-электрода от времени легирования и энергии разряда

Таблица 49 – СВС-электродный материал Ti_3AlC_2

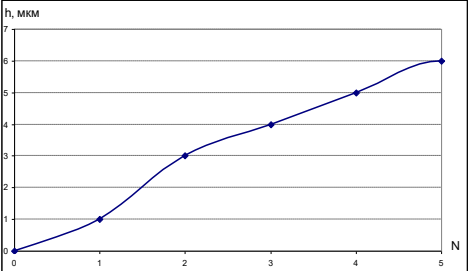
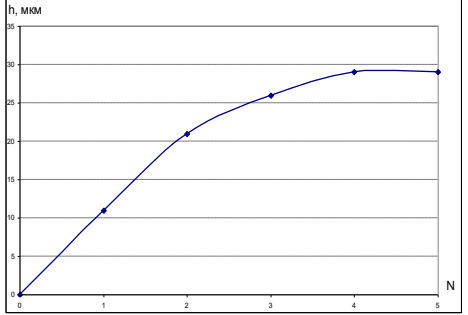
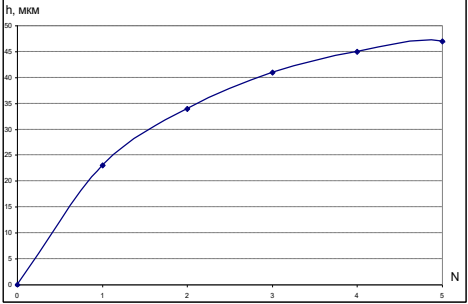
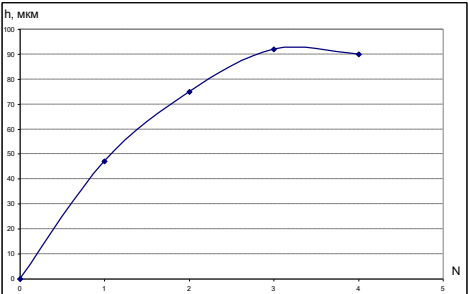
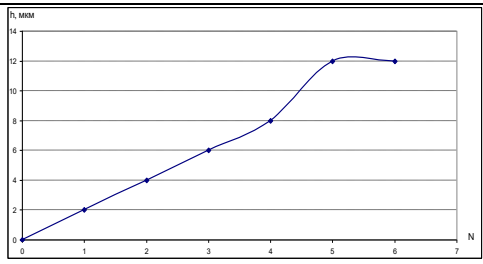
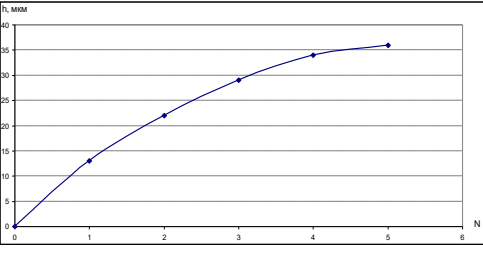
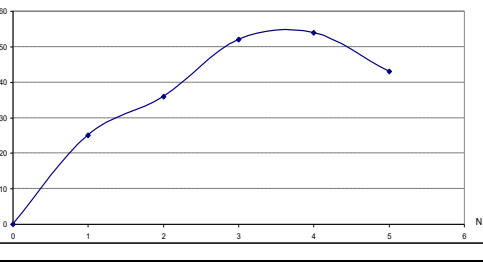
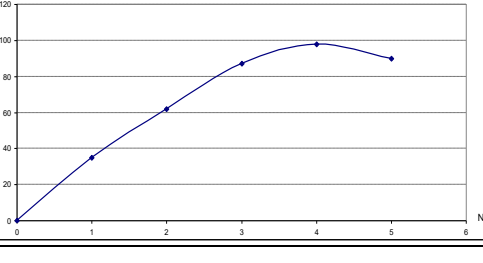
Wp, Дж	Зависимость толщины покрытия (h , мкм) от количества проходов (N)	Максимальное количество проходов (N_{max})	Максимальная толщина покрытия, мкм
0,02		$N_{max} = 4-5$	6-7
0,1		$N_{max} = 4-5$	28
0,24		$N_{max} = 5$	47
0,4		$N_{max} = 3$	95

Таблица 50 – СВС-электродный материал NiAl

Wp, Дж	Зависимость толщины покрытия (h , мкм) от количества проходов (N)	Максимальное количество проходов (N_{max})	Максимальная толщина покрытия, мкм
0,02		$N_{max} = 5$	12
0,1		$N_{max} = 5$	37
0,24		$N_{max} = 3-4$	55
0,4		$N_{max} = 4$	98

Для каждого состава СВС-электрода и энергетического параметра ЭИЛ были определены рациональные технологические режимы легирования, таблица 51. Одним из важных параметров нанесенного защитного покрытия является его сплошность. При удовлетворительной сплошности любого защитного покрытия, обработанная деталь будет работать с меньшим ресурсом и пониженными жаропрочными характеристиками, места без покрытий будут служить как дополнительные концентраторы напряжений и макродефектов. Поэтому, учитывая найденные оптимальные технологические параметры процесса ЭИЛ, найдены

рациональные скорости перемещения электрода во время процесса, таблица 52. При нанесении защитных покрытий электродными материалами на основе МАХ-фазы: $Ti_2Al_{1,25}C$, Ti_3AlC_2 , Ti_3Al_2C , $Ti_2Al_{1,5}C$ и интерметаллидов $NiAl$ сплошность покрытий достигает 100%.

Таблица 51 - Рациональные технологические параметры процесса ЭИЛ

Материал электрода	W_p , Дж	t_x , с	$t_{л}$, с
$Ti_2Al_{1,25}C$	0,01	не достигнут	140
	0,1	50	45-50
	0,24	не достигнут	50-60
	0,4	50	40-50
Ti_3AlC_2	0,01	100	80-100
	0,1	60	50-60
	0,24	60	55-60
	0,4	60	50-60
Ti_3Al_2C	0,01	120	80-120
	0,1	40	35-40
	0,24	40	35-40
	0,4	50	45-50
$Ti_2Al_{1,5}C$	0,01	80	70-80
	0,1	50	30-45
	0,24	50	45-50
	0,4	-	-
$NiAl$	0,01	100	90-100
	0,1	не достигнут	50-60
	0,24	60	50-60
	0,4	60	50-60

Таблица 52 - Рациональные скорости перемещения электрода при ЭИЛ

Материал электрода	W_p , Дж	Скорость перемещения электрода, мм/с	Сплошность, %	
$Ti_2Al_{1,25}C$	0,01	3	95-100	
		5	90-95	
		8	80-90	
		10	70-80	
	0,1	5	95-100	
		8	90-95	
		10	80-85	
	0,24	8	90-100	
		10	80-90	
	0,4	10	95-100	
	Ti_3AlC_2	0,01	3	95-100
			5	80-90
8			75-85	
10			60-65	
0,1		5	90-100	
		8	85-90	
		10	70-80	
0,24		8	95-100	
		10	80-90	
0,4		10	90-100	
Ti_3Al_2C		0,01	5	90-100
			8	80-85
	10		70-75	
	0,1	8	90-100	
		10	80-90	
	0,24	8	90-100	
		10	85-90	
	0,4	10	90-100	
$Ti_2Al_{1,5}C$	0,01	3	90-100	
		5	80-90	
		8	70-80	
		10	60-65	
	0,1	5	90-100	
		8	85-90	
		10	70-80	
	0,24	8	95-100	
		10	80-90	
	0,4	8	95-100	
		10	90-95	
	$NiAl$	0,01	3	100
5			80-90	
8			60-70	
10			50-55	
0,1		8	90-100	
		10	90-95	
0,24		8	95-100	
		10	80-90	
0,4		10	95-100	

Установлено, что с увеличением энергии разряда шероховатость поверхности увеличивается. На малых режимах обработки ($W_p = 0,01$ Дж) удалось получить поверхность с минимальной шероховатостью $R_a = 6,4$ мкм (для электродного материала $Ti_2Al_{1,5}C$) и $R_a = 7,2$ мкм (для электродного материала NiAl).

Проведенные лабораторные исследования на жаростойкость в окислительной атмосфере воздуха при $850^\circ C$ в сравнении с промышленным сплавом аналогом ЭП 741НП показали, что покрытия на основе разработанных материалов [337] имеют характер окисления с привесом массы образца, что указывает на образование оксидной пленки на поверхности покрытия, предотвращающей выгорание материала [293]. Полученные защитные покрытия обладают жаростойкостью $0,54 \times 10^{-3}$ г/см² течения 100 часов и имеют значение одного порядка с авиационным сплавом. Установлено, что за весь период испытаний кислород не проникает глубже, чем толщина нанесенного покрытия, рисунок 234.

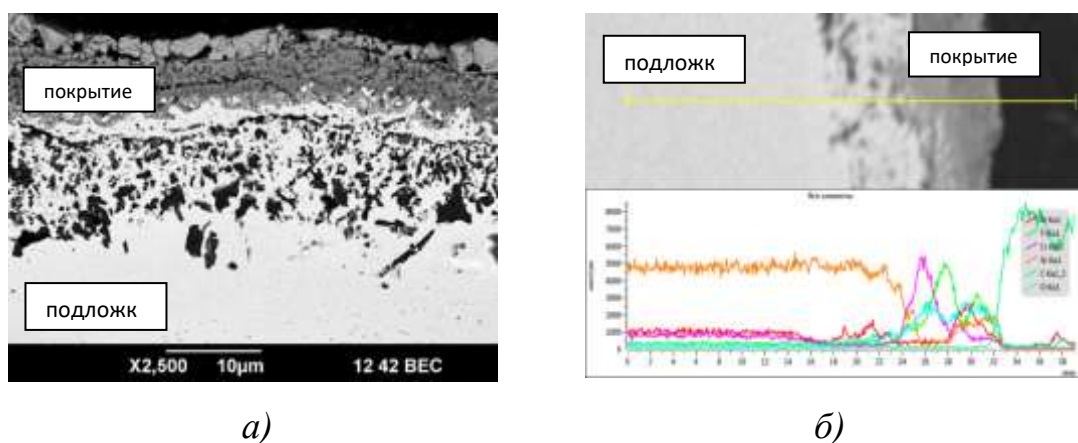


Рисунок 234 – микроструктура окисленного покрытия; б - распределение элементов по глубине окисленного слоя

Исследования жаростойкости титанового сплава ВТ-6 с защитными покрытиями на основе МАХ-фазы [293] при температуре $950^\circ C$ в течении 190 часов показали, что образцы без покрытия окисляются интенсивнее, рисунок 235.

Установлено, что после 40 часов отжига прирост массы образцов с покрытием практически не меняется и составляет не более 0,1 мг/мм².

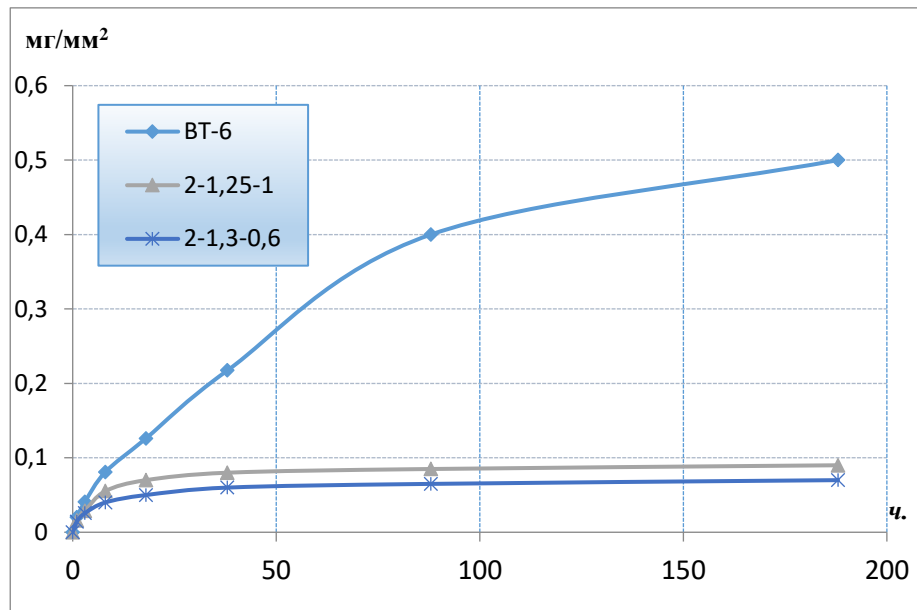
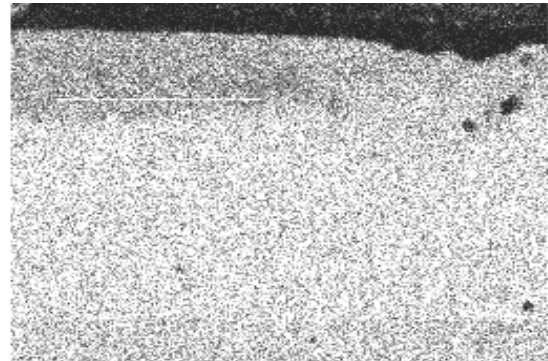
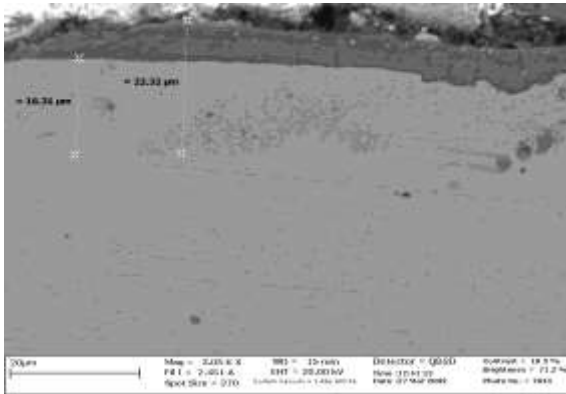


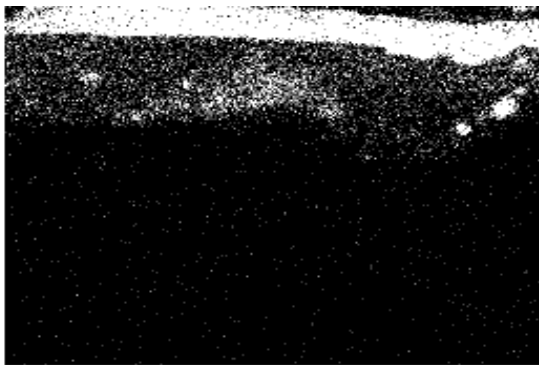
Рисунок 235 - Зависимость привеса подложки сплава ВТ-6 от времени испытаний

Защитные покрытия на основе СВС-электродов марки СТИМ

Объектами исследования послужили СВС-электроды марки СТИМ. Методом ЭИЛ были получены защитные покрытия на металлических поверхностях [338-342]. Особенностью строения полученного покрытия является наличие переходного слоя, в котором видны включения материала покрытия в структуру основного материала. Это указывает на то, что процесс ЭИЛ сопровождается диффузионным взаимодействием материалов катода и анода в пограничном слое. Происходит проникновение частиц материала электрода в стальную подложку на глубину 15 - 20 мкм, рисунок 236. Происходит и обратная диффузия железа в материал покрытия, рисунок 237. Таким образом, взаимная диффузия компонентов покрытия и стальной подложки обуславливают их прочность связи, что положительным образом сказывается при работе обработанной детали или инструмента в экстремальных условиях абразивного изнашивания.

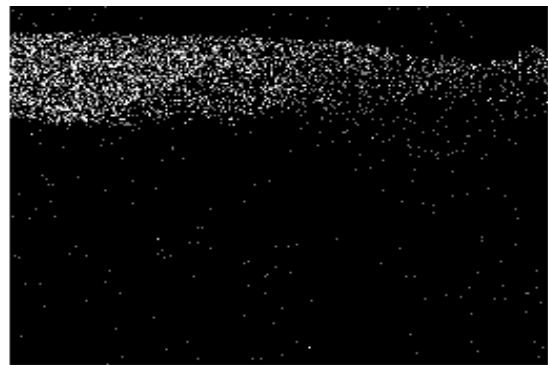


Fe Ka1



Ti Ka1

в)



Ni Ka1

г)

Рисунок 236 - а – Микроструктура покрытия СТИМ-2/30 на стали 45.

Распределение элементов в покрытии: б – Fe, в – Ti, г – Ni

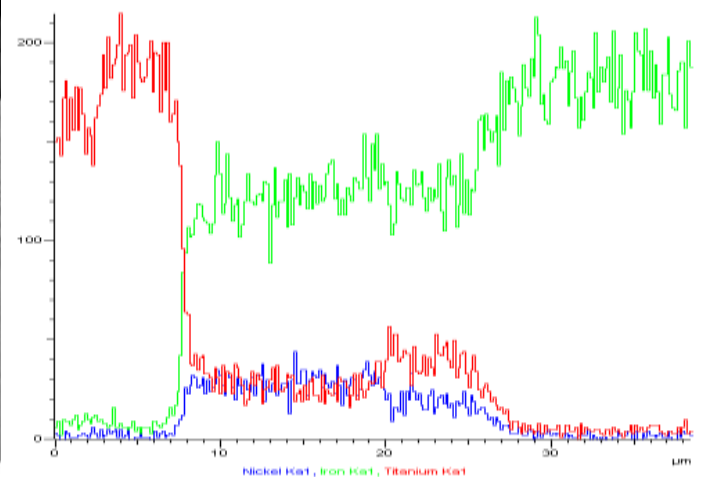
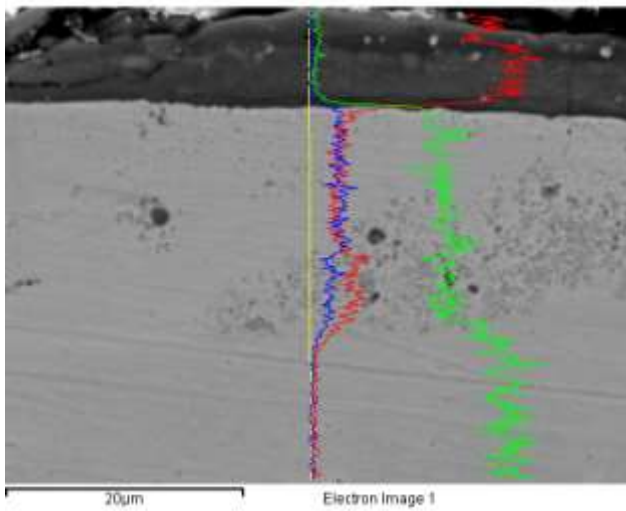


Рисунок 237 - Концентрационные кривые

Размеры структурных износостойких составляющих на поверхности покрытия, как правило, соответствуют их размерам в исходных электродах, рисунок 238 а. По мере приближения к подложке размер зерен уменьшается и достигает порядка 20-100 нм, рисунок 238 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. Твердосплавные зерна равномерно расположены в металлической матрице по всему объему переходной зоны «покрытие- подложка», что обуславливает увеличение адгезии материала электрода с основой.

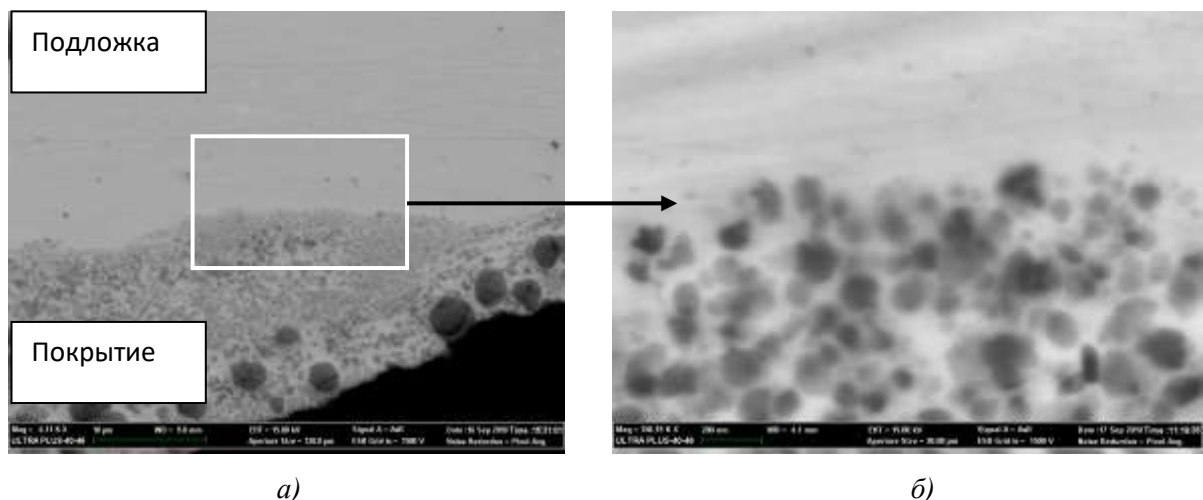
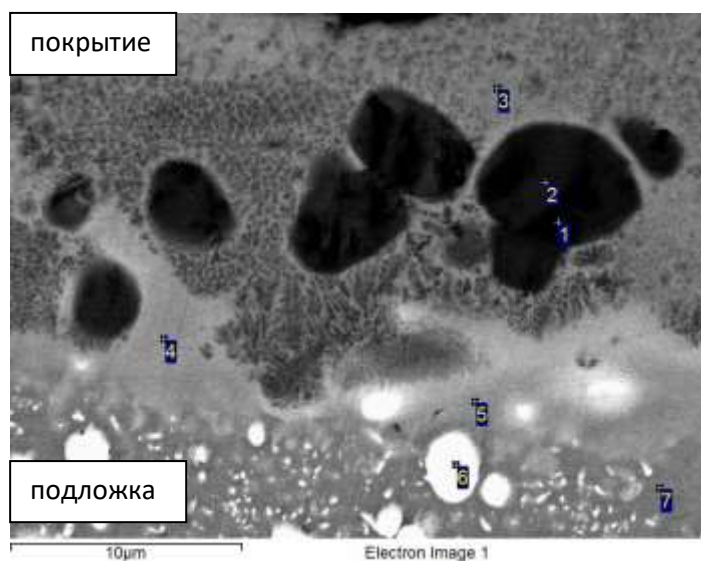


Рисунок 238 - Микроструктура покрытие- подложка

Если покрытие наносить дискретно с дополнительным временем охлаждения расплавленной капли, то возможно получить наноразмерные карбидные зерна по всему покрытию. На примере электрода СТИМ-2/30К на стали Р18 показано, что в этом случае карбидные зерна, которые перенеслись в покрытие без расплавления располагаются в центре матрицы из железа и кобальта. При этом

закристаллизовавшиеся карбидные частицы расположены по всему покрытию и имеют размеры до нанометров, рисунок 239.



Spectrum	C	O	Al	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Co	W
1	30.67	7.39	0.19	0.33	59.89			0.64		0.90
2	34.69		0.24		63.07			0.56		1.44
3	33.85		0.47		15.29	0.71	1.47	28.00	13.38	6.84
4	35.20		0.51		0.44	0.59	2.90	55.82		4.54
5	29.30		0.64		0.50	0.60	3.03	61.48		4.45
6	27.49		0.49			1.88	2.08	20.28		47.77
7	25.90		0.72			1.06	2.10	67.41		2.81

Рисунок 239 - Особенности строения защитного покрытия

В работах [332 - 334] установлено, что в процессе ЭИЛ образуется поверхностный слой, твердость которого приближается к значениям твердости легирующего электрода. Поверхностный слой детали, подвергающийся в процессе эксплуатации изнашиванию, определяет ресурс и работоспособность всего изделия. В качестве примера, на рисунке 240 представлены зависимости микротвердости по глубине легированного слоя, полученного различными СВС-электродами на стали У8 и Х6ВЗМ. На основе проведенных исследований установлено, что на поверхности подложки образуется легированный слой с микротвердостью до 14 ГПа, увеличивая микротвердость поверхности металлической подложки до 5 - 8 раз. По мере приближения к подложке

микротвердость монотонно снижается, что указывает на образование при ЭИЛ переходного слоя.

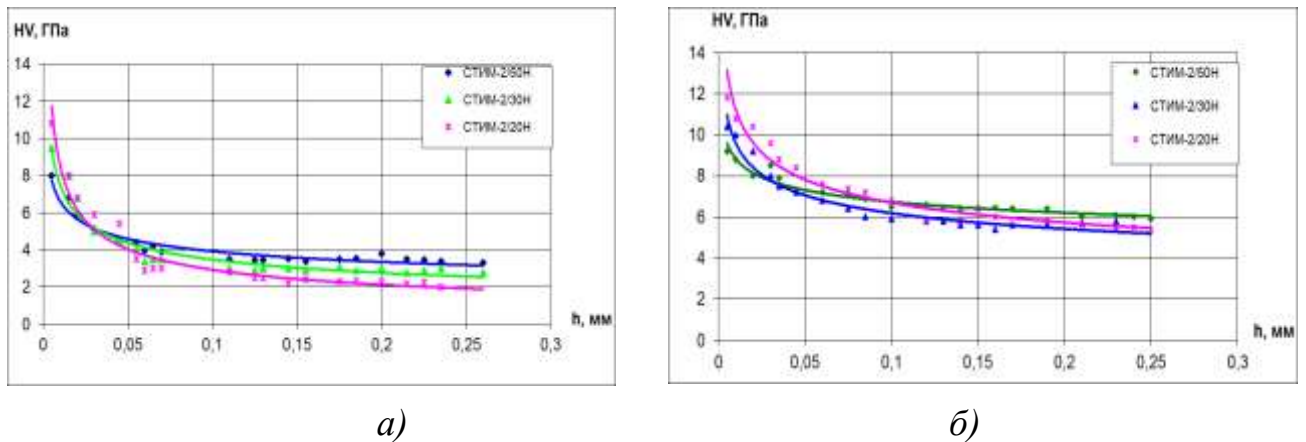


Рисунок 240 - Результаты измерения микротвердости для стали: а – У8; б - Х6В3М

Как установили трибологические испытания поверхности, легированные твердосплавными электродами основе карбида вольфрама Т15К6 обладают наибольшим износом. Для поверхностей, легированных электродами марки СТИМ-2/30, износ снижается до 3,5 раз. Трибологические исследования показали снижение коэффициента трения в паре покрытие – сталь, рисунок 241. Для покрытий из СВС-электродов марки СТИМ-6Н коэффициент трения уменьшился до 25% по сравнению с электродами Т15К6.

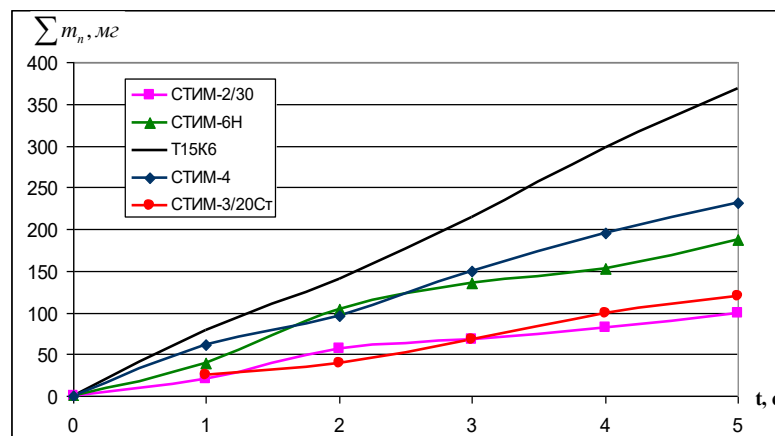
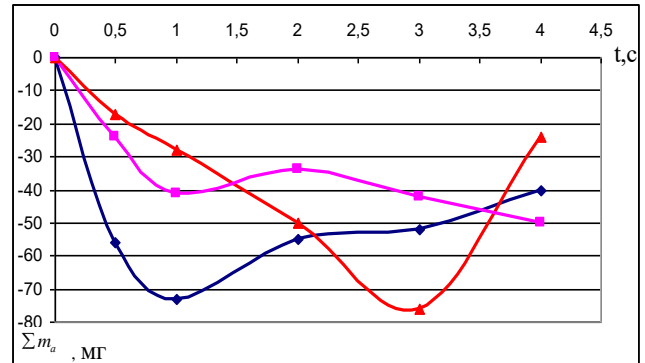
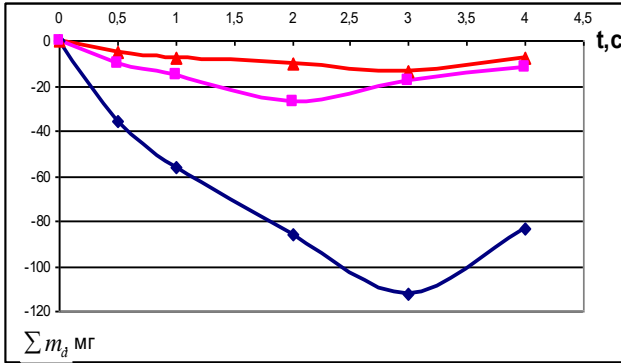
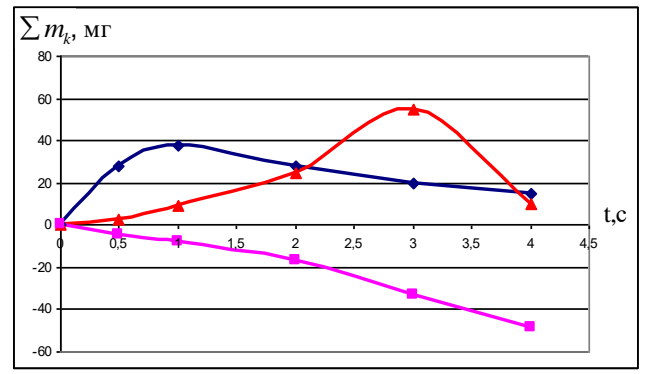
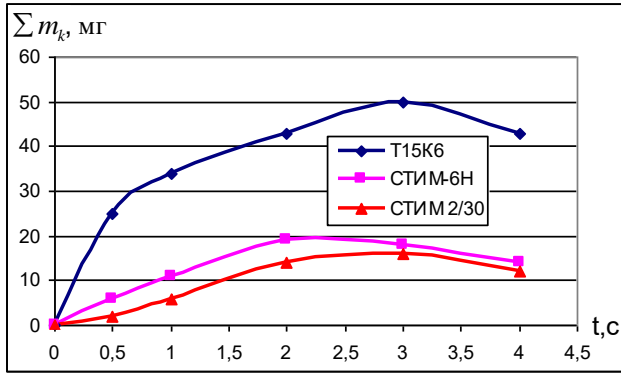


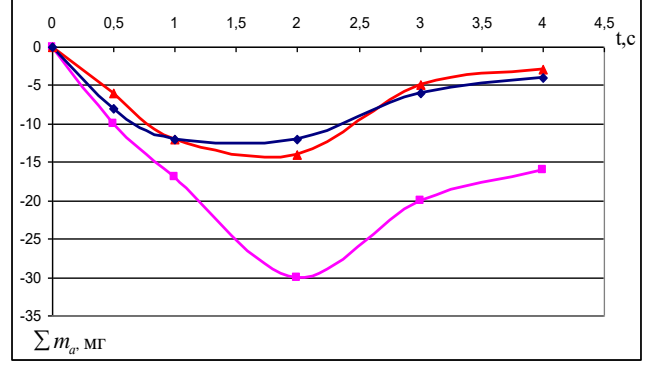
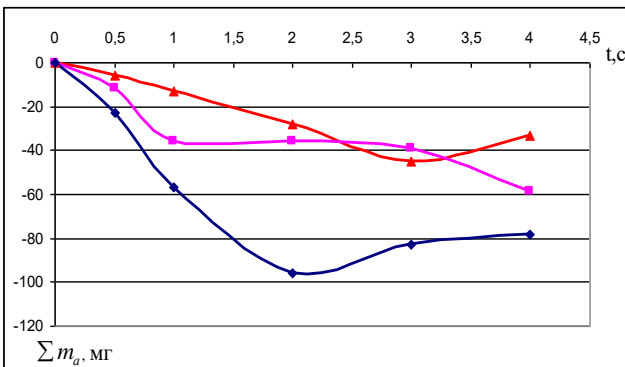
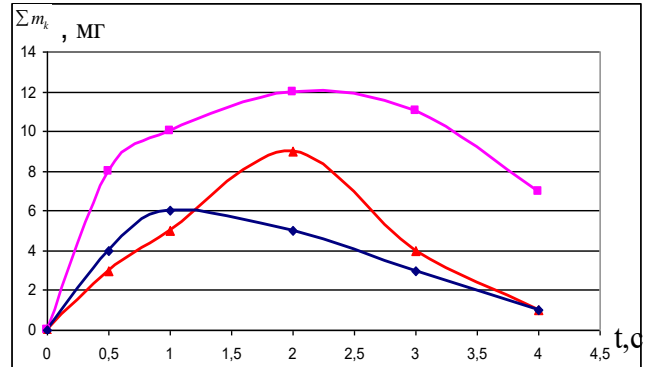
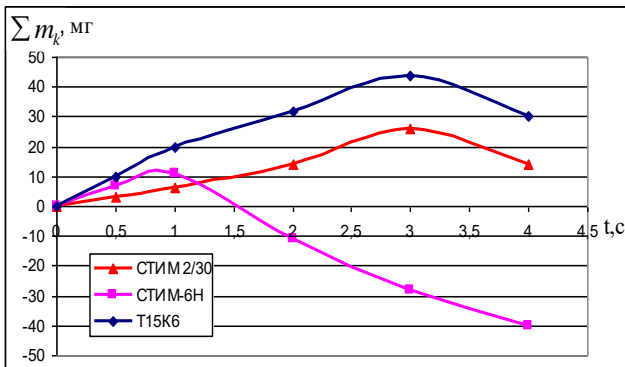
Рисунок 241 - Зависимость износа покрытий

Из рисунка 242 б видно, что на поверхности подложки формируется больше покрытия из электрода СТИМ-2/30 в 1,5 раза по сравнению с Т15К6 на стали 45 при энергии разряда 0,36 Дж.



а)

б)



в)

г)

Рисунок 242 - Суммарная эрозия анода и суммарный привес катода:
 а) $W_p = 0,1$ Дж, б) $W_p = 0,36$ Дж – Сталь 45,
 в) $W_p = 0,36$ Дж, г) $W_p = 0,1$ Дж – Сталь 3

Зависимость на рисунке 242 г показывает формирования покрытия электродов СТИМ-6Н в 3 раза больше, а СТИМ-2/30 – 1,5 раза по сравнению с Т15К6 на стали 3 при энергии разряда 0,1 Дж. Это свидетельствует, что ресурс работы при прочих равных условиях, нанесенных этими электродами покрытий, будет выше.

Из рисунка 243 видно, что эффективность использования у СВС-электродов выше, чем для промышленных аналогов, коэффициент переноса материала для электродов СТИМ-2/30 составляет более 90%. Следует также отметить, что у электродов максимальное значение коэффициента переноса наблюдается на первых минутах ЭИЛ, а затем по мере дальнейшего легирования эта величина начинает уменьшаться. Тенденция к уменьшению $k_э$ наблюдается также при возрастании энергии разряда, хотя эрозия анода практически у всех электродов увеличивается с ростом W_p , т.е. чем более мощные разряды используются при ЭИЛ, тем больше эродирует материал анода, но меньше в процентном отношении переносится материала анода на катод. Такой характер процессов в первую очередь связан с весьма быстрым ростом остаточных напряжений в поверхностном слое анода при ЭИЛ и интенсивным охрупчиванием зон воздействия разряда на аноде и сформированных слоев на катоде, которые и обуславливают преимущественное разрушение поверхности в твердой фазе.

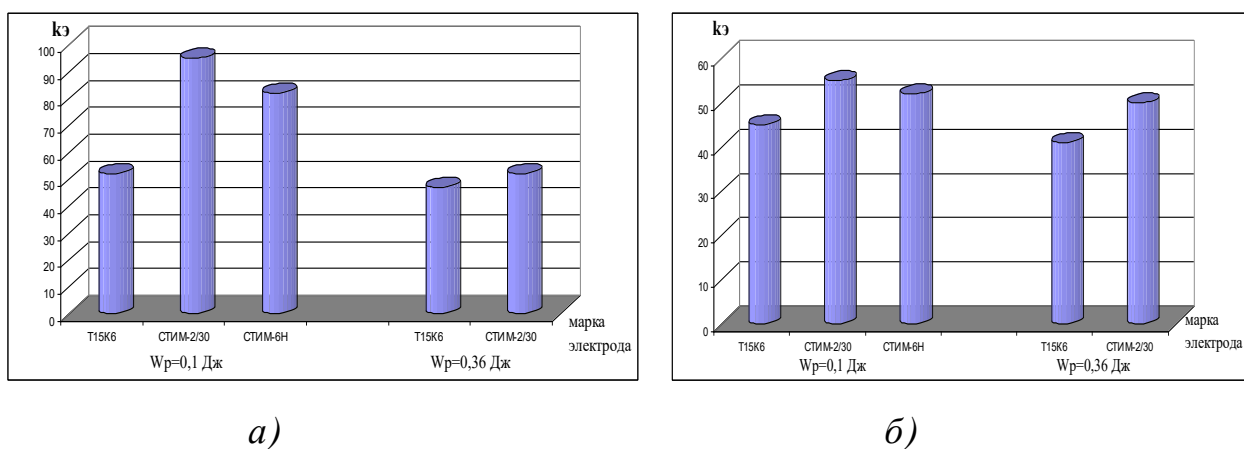


Рисунок 243 - Коэффициент переноса электродного материала: а) Сталь 45, б) Сталь 3

Промышленные и полевые испытания деталей и инструмента с защитными покрытиями

Были использованы СВС-электроды на основе карбида титана для увеличения срока службы ножей ботвосрезателя свеклоуборочного комбайна Holmer Terra DOS [340]. Нанесение защитных покрытий методом ЭИЛ проводили на установке SE-5.01. Измерения микротвердости легированного слоя проводили по шкале Виккерса при нагрузке 50 г. На рисунке 244 приведен образец со следами индентора и зависимость микротвердости по высоте от легированного слоя к подложке.

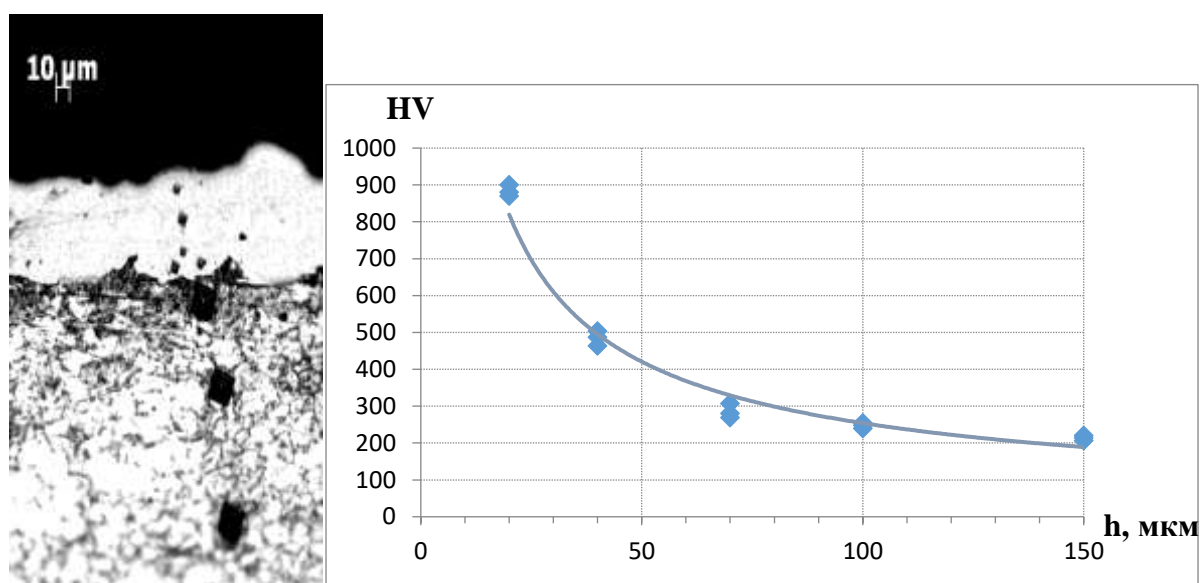


Рисунок 244 - Образец с покрытием из СТИМ-2/30К и микротвердость легированного слоя

Установлено, что микротвердость легированного слоя по мере приближения к подложке снижается, что указывает на формирование переходного слоя. При этом микротвердость на поверхности легированного слоя составила до 900 HV, что увеличивает микротвердость основы в 4 – 4,5 раза.

Учитывая строение легированного слоя, полученного методом ЭИЛ СВС-электродами на основе карбида титана в металлической матрице, было предложено нанесение износостойких покрытий на режущие кромки сверл по принципу самозатачивания, согласно чему, зубцы на лезвии формируются автоматически при изнашивании зернистого материала режущего слоя. По такому же принципу были

нанесены покрытия на ножи ботвосрезателя свеклоуборочного комбайна. При работе полученного защитного покрытия, рисунок 245, происходит постоянное возобновление режущей способности за счет износа более мягкой металлической матрицы покрытия и выпадения тугоплавких твердых зерен карбида титана, что постоянно поддерживает на режущей кромке пилообразную схему. Таким образом, количество дополнительных операций для снятия и переточки ножей сокращается, что в итоге увеличивает производительность работы всего комбайна в целом.

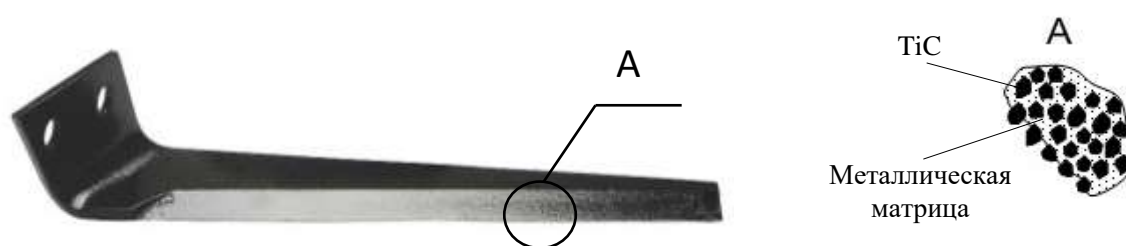


Рисунок 245 - Нож ботвосрезателя с защитным покрытием

Испытания обработанных ножей проводили в полевых условиях реальной эксплуатации свеклоуборочного комбайна. Испытания показали увеличение износостойкости обработанных ножей в 1,5 - 2,3 раза по сравнению с используемыми ножами. Это существенным образом сказывается на увеличении сроков эксплуатации ножей, сокращении количества дополнительных операций по снятию и переточке ножей, что приводит к снижению потребностей в приобретении оригинальных дорогостоящих ножей иностранного производства.

На предприятии ООО «Фотон» г. Воронеж в 2007 году были апробированы метчики прошедшие электроискровое легирование СВС-электродами. Апробирование производилось на блоках ТВД из сплава ЖС-6УВИ и показало увеличение стойкости метчиков М6х1 примерно в 4 раза.

На предприятии ИТЦ Тамбов была испытана упрочненная опытная партия СВС-электродами шнеков и гильз из стали 12Х18Н10Т сушильных машин ЛК4, ЛК8 и КТЛК4 в условиях реальной эксплуатации. В результате проведенных испытаний было установлено, что износ упрочненных деталей составил 0,15- 0,2

мм в месяц, что в 2,5 - 3,3 раза выше чем для деталей, наплавленных материалом ВЗК. Это существенным образом сказывается на увеличении сроков эксплуатации сушильных машин, снижению себестоимости изготовления за счет снижения ряда технологических операций и потери дорогостоящего материала.

На предприятии ОАО «АВТОВАЗ» г. Тольятти были испытаны сверла из стали 11М5Ф на автоматической линии обработки картера сцепления автомобиля ВАЗ-2110, изготавливаемого из алюминиевого сплава АК12М. На этой автоматической линии одновременно работает 42 инструмента, время на замену этих инструментов 18 мин в смену, а время такта обработки составляет 32 с, поэтому продление срока службы хотя бы некоторых из них существенно повышает коэффициент использования оборудования. Обработка велась на следующих режимах: скорость резания $V = 38,2$ м/мин, при рабочей подаче $S = 241,6$ мм/мин. Нормативная стойкость сверл составляла 1000 деталей при износе по задней поверхности 0,3 - 0,4 мм. Опытные упрочненные сверла имели стойкость до 4000 деталей при износе 0,3 - 0,4 мм по задней поверхности, при этом качество поверхности и разброс размеров были в пределах требования чертежа.

В ГНУ ВНИИТиН г.Тамбов организован участок упрочнения режущего инструмента и различных деталей машин, подвергающихся интенсивному износу.

На предприятии ЗАО «Мелита-К», г. Казань организован участок упрочнения различного режущего инструмента. На рисунке 246 приведены фото ножей с ЭИЛ покрытием.



Рисунок 246 - Боевые ножи с ЭИЛ покрытием

Таким образом, обработанный инструмент продемонстрировал увеличение ресурса работы от 1,5 до 10 раз по сравнению с используемым в производстве. Учитывая временные затраты на смену вышедшего из работы инструмента (в большинстве случаев это приводит к остановке всей технологической цепочки изготовления конкретных изделий) становится перспективным метод ЭИЛ для нанесения защитных покрытий СВС-электродами, увеличивая тем самым производительность изготовления этих изделий.

Проведенные исследования показали, что использование СВС-электродов в процессе нанесения методом ЭИЛ позволяет получать покрытия толщиной от 5 до 200 мкм. Сплошность покрытий достигает 100%, а чистота поверхности - от Rz 100 до Ra 0.63. 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.

Для деталей, подвергающихся коррозии, разработаны электроды на основе ТаС-ТiС-Х18Н9Т с различным количественным составом твердого раствора (Та, Тi) С. Было установлено, что после кипячения в азотной (74%, 37%) и серной (96%, 48%) кислоте в течение 24 часов, доля нерастворенного остатка составила не менее 89% для нержавеющей стали (12Х18НТ) и титанового сплава ВТ1 с защитными покрытиями.

В настоящее время стоит проблема получения нагревателей, рассчитанных на длительную эксплуатацию при температурах выше 1600°С. Промышленная технология получения этих нагревателей состоит из более 50 технологических операций, многие из которых технологически сложны, затрачивают большие энергетические ресурсы и длительны по времени. Такие нагреватели изготавливают с использованием пластификатора (бентонитовой глины), наличие которого существенно снижает рабочую температуру нагревателя и вызывает высокотемпературную ползучесть, что влияет на стабильность тепловых, электрофизических и эксплуатационных характеристик нагревателя.

Перспективным направлением в получении нагревательных элементов является использование энергоэффективного технологического метода СВС-

экструзии, что существенным образом упрощает и удешевляет технологию производства нагревателей. Важным моментом является то, что при получении нагревательных элементов методом СВС-экструзии не требуется наличия пластификатора, что позволит существенно упростить производство высокотемпературных нагревателей в целом и увеличить их предельную рабочую температуру. Эти преимущества должны обеспечить значительный экономический эффект.

В работах [219, 220] были проведены исследования возможности получения нагревательных элементов на основе MoSi_2 методом СВС-экструзии, характеризующихся предельной рабочей температурой выше 1600°C и стабильной микроструктурой при высокотемпературном нагреве. В настоящее время проводятся развитие этих работ с целью определения оптимальных параметров технологического процесса СВС-экструзии для получения высокотемпературных нагревательных материалов.

Приведенные примеры практического использования СВС-электродов, полученных методом СВС-экструзии и защитных покрытий на их основе, охватывают далеко не все области, где они были апробированы и могут успешно применяться в промышленности.

5.2 СВС-электроды для нанесения защитных покрытий методом электродуговой наплавки

На сегодняшний день электроды для наплавки широко востребованы в различных областях промышленности как перспективный материал упрочнения деталей. Процесс наплавки, как метод защиты деталей и восстановления их после износа, применяется давно, и получил широкое распространение, как в промышленности, так и в быту. Однако традиционно для наплавочных электродов используются стеллиты, сормаиты и многие другие материалы, значительно уступающие по свойствам твердым сплавам. Особый интерес представляют СВС-электроды из твердых сплавов группы СТИМ, содержащих износостойкую составляющую (TiC , Cr_3C_2 , TiB , TiB_2 и др.) и металлическую связку (Ni , Co , Fe и

др.). Различные марки сплавов отличаются друг от друга физико-механическими свойствами и, следовательно, областями их применения.

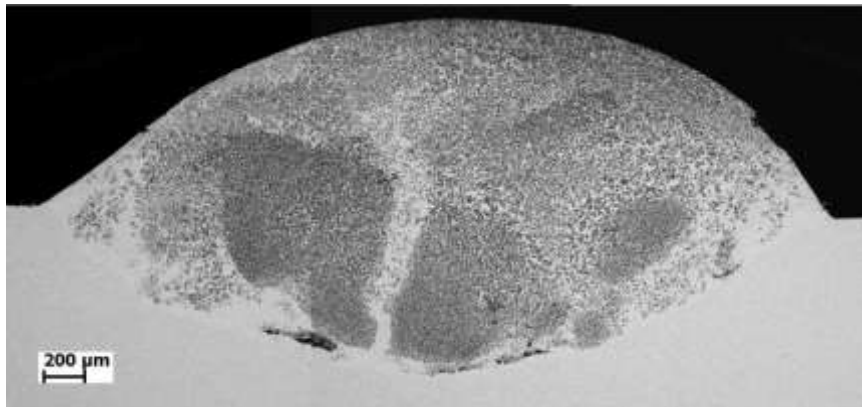
Известно, что карбиды тугоплавких металлов, содержащиеся в структуре наплавленного слоя, повышают его твердость и износостойкость [343]. Авторы в [344] отмечают, что применение карбида титана в качестве упрочняющей фазы в износостойких покрытиях перспективно ввиду его относительной дешевизны по сравнению с другими металлическими карбидами и высокой твердости. В [345] карбид титана вводили в наплавленное покрытие двумя способами: в обмазку электрода вводили порошки графита и ферро-титана (раздельный способ) или плакированный железом карбид титана (комплексный способ). В работе [346, 347] исследовались покрытия, полученные дуговой наплавкой с присадкой композиционного порошка на основе карбида титана с металлической связкой различного состава (железо, нихром, быстрорежущая сталь). Порошок для наплавки получали дроблением и рассевом спеков (продукта самораспространяющегося высокотемпературного синтеза или спекания смесей порошков карбида титана с порошками металлической связки). Однако в [344] отмечается, что применение карбида титана в качестве упрочняющей фазы в износостойких покрытиях сталкивается со значительными трудностями. Основная из них - малая плотность карбида титана, что приводит к фракционированию в механических смесях с металлическими порошками, всплыванию и удалению в шлак при наплавке.

В СВС-электродах карбид титана вводится в состав наплавочного электрода и может достигать до 80% по массе. Кроме карбида титана в состав СВС-электрода обычно вводится металл-связка, обеспечивающий пластичность наплавочного материала, а также различные легирующие элементы.

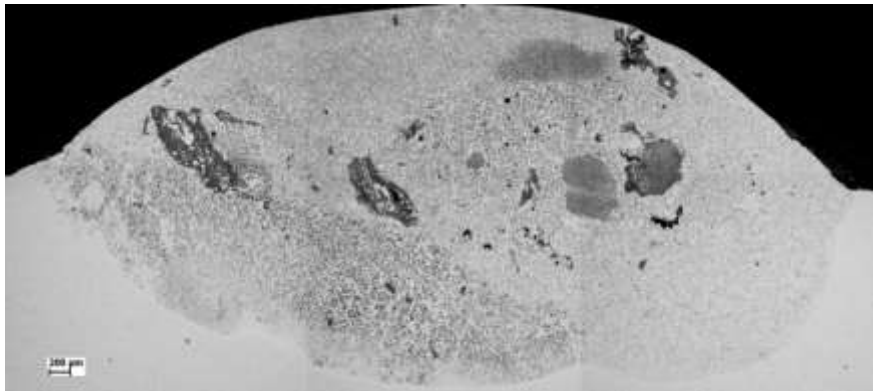
Электродуговую наплавку проводили в защитной атмосфере аргона при токах 40, 60 и 80А. электроды были выбраны диаметром 5 мм, подложка была из стали 3. Наплавляли 1 слой при 1-ом проходе. Малое значение силы тока равное 40 А требовало длительное время для плавления СВС-электрода что дополнительно приводило к плавлению самой подложки. Увеличение силы тока до 60 А привело к

более интенсивному плавлению СВС-электрода, при этом наплавка стабилизировалась. Увеличение силы тока до 80А привело к возможности повышения скорости наплавки до двух раз. В наплавленных слоях не было замечено трещин, пор, кратеров, нагаров. При токах 40А на поверхности наблюдались закристаллизовавшиеся небольшие капли материала электрода.

На рисунке 247 приведена микроструктура поперечного сечения полученных наплавленных слоев. При силе тока 60 А наблюдается большая равномерность по сечению распределения элементов в наплавленном слое.



а)



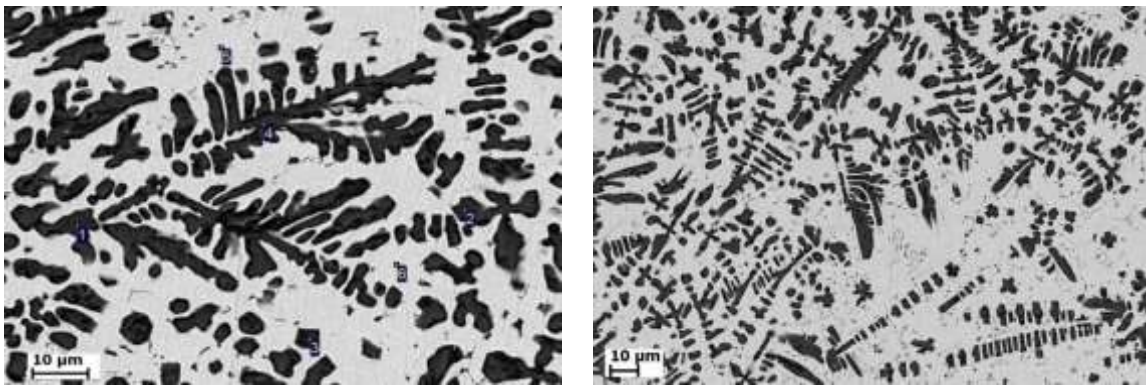
б)

Рисунок 247 - Макроструктура наплавленного слоя: а – 60 А, б – 80 А

Высота наплавки при этом режиме составила 1 мм, ширина валика 4 мм. При этом режиме наплавки встречаются дефектные зоны (непровары) между покрытием и подложкой длиной 250 - 400 мкм и шириной 50-100 мкм. Дефекты не наблюдаются при режиме наплавки 80 А по всей длине участка «покрытие-подложка». Однако при этом режиме появляются поры в самом наплавленном слое.

Высота наплавки при этом режиме составила 2 мм, ширина валика 9 мм. Таким образом, варьируя технологическими режимами процесса наплавки, возможно получение качественного покрытия без дефектов и пор. Эти исследования требуют дополнительного изучения и отработки технологических режимов наплавки.

В наплавленном слое можно выделить три характерных участка. Первый участок поверхность наплавки, на которой структура существенным образом отличается от структуры исходного СВС-электрода. При плавлении электрода и его кристаллизации в сварочной ванне карбидные зерна ориентируются по направлению отвода теплоты и становятся столбчатыми дендритными структурами с максимальными размерами до 50 мкм, рисунок 248. Величина этой зоны составляет примерно 400-600 мкм. В этом случае, появляется возможность получения ориентированных структур, обладающих анизотропией свойств.



Spectrum	C	Al	Ti	Fe	Co
1	21.62	0.28	77.41	0.69	0
2	21.18	0.30	76.04	1.67	0.81
3	23.04	0.25	75.12	1.00	0.60
4	21.18	0.38	77.30	0.79	0.35
5	3.03	0.87	1.22	67.41	27.47
6	4.32	0.66	1.47	65.35	28.20

Рисунок 248 - Микроструктура и рентгеноспектральный анализ верхнего наплавленного слоя

По результатам рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа поверхности наплавки, рисунок 249, можно утверждать, что зерна карбида титана

находятся в матрице железа и кобальта, которые образовали между собой твердый сплав FeCo.

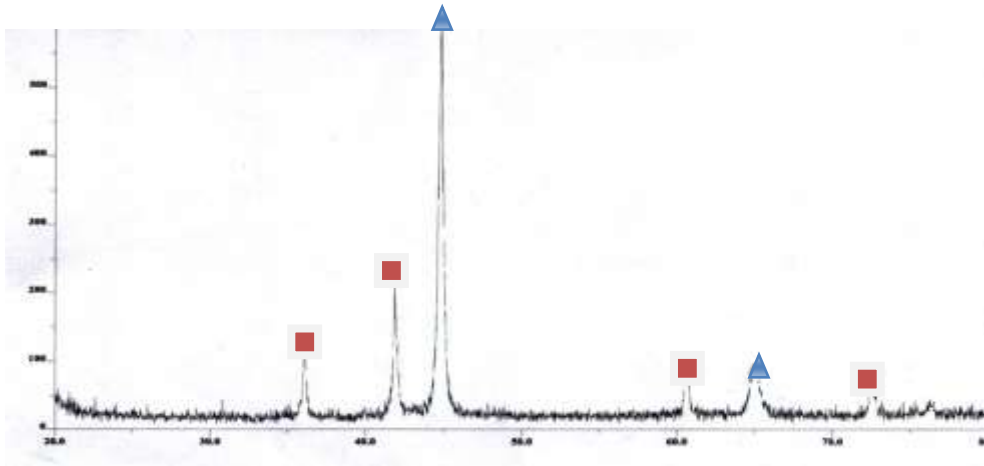
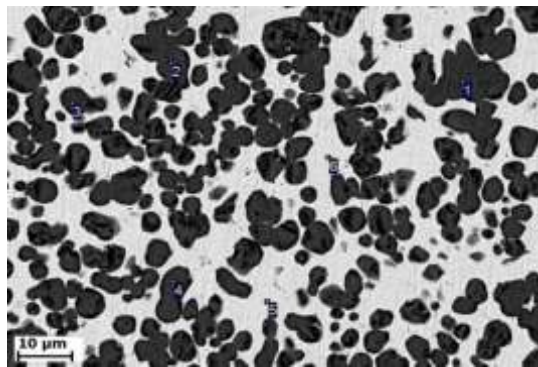


Рисунок 249 - РФА наплавленного слоя: ■ - TiC, ▲ - FeCo.

За верхним слоем следует зона, состоящая из зерен карбида титана сферической формы, расположенных в матрице FeCo. Размеры зерен соответствуют исходным размерам в электроде, рисунок 250. Величина этой зоны составляет примерно до 1 мм. Наблюдаются участки с повышенным содержанием зерен карбида титана до 80% (более темные области) и меньшим содержанием матрицы FeCo.



Spectrum	C	Al	Ti	Fe	Co
1	24.21	0.36	74.53	0.49	0.41
2	24.20	0.40	74.17	0.50	0.73
3	23.88	0.24	74.80	0.74	0.35
4	23.61	0.26	74.71	0.63	0.80
5	3.60	1.08	2.24	51.94	41.14
6	5.53	0.83	2.40	50.19	41.05

Рисунок 250 - Микроструктура и рентгеноспектральный анализ центральной части наплавленного слоя

Третья зона - переходный слой, обуславливающий взаимную диффузию покрытия в подложку. Учитывая концентрационные кривые титана и рентгеноспектральный анализ, видно, что переходная зона состоит из эвтектики карбида титана размерами менее 2 мкм, рисунок 251, которая также расположена в матрице FeCo. Величина этой зоны составляет 80-150 мкм, а в краевых частях наплавленного слоя достигает до 400 мкм.

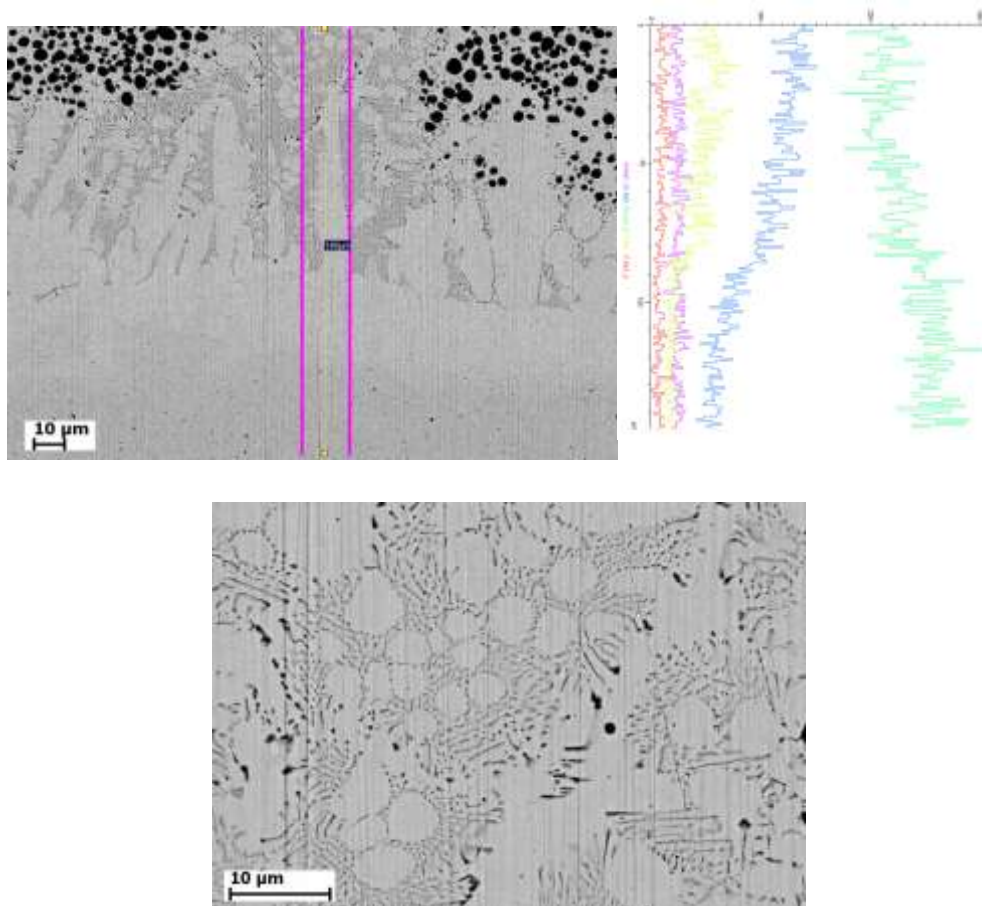


Рисунок 251 - Микроструктура переходного слоя, концентрационные кривые:
зеленый – Fe, синий – Co, желтый - Ti

На рисунке 252 приведена зависимость измеренной микротвердости наплавленного слоя по высоте наплавки. Измерения проводились при нагрузке 50 г. Как видно из рисунка на поверхности наплавленный слой имеет микротвердость 650-700 кг/мм². При попадании индентора в зерна карбида титана значения микротвердости достигают до 1020 кг/мм². По мере углубления в подложку микротвердость уменьшается и достигает микротвердости самой подложки 125 -

130 кг/мм². Микротвердость матрицы FeCo составила 450 - 470 кг/мм². Измеренная твердость наплавки составила 56-58 HRC.

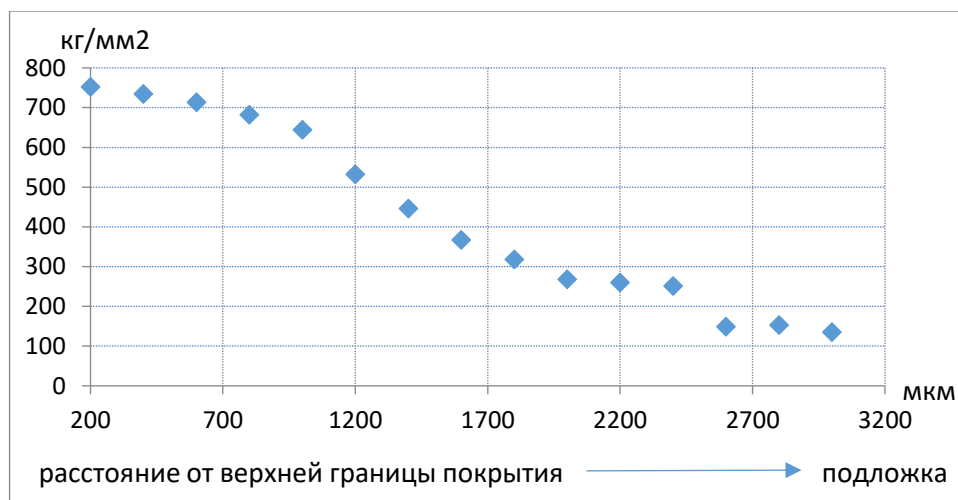


Рисунок 252 - Микротвердость наплавленного слоя

В следующем цикле работ [341] была исследована возможность использования СВС-электродов на основе TiC-W₂C-Co при их нанесении методом электродуговой наплавки в среде аргона на сталь 65Г. Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа исследована микроструктура и фазовый состав наплавленного слоя, измерено распределение микротвердости от поверхности наплавленного слоя до металлической подложки.

Электродуговую наплавку проводили на сварочной установке УДГ-251-1 в защитной атмосфере аргона неплавящимся вольфрамовым электродом [349, 350]. В качестве присадки использовались СВС-электроды диаметром 5 мм, полученные методом СВС-экструзии. Наплавку осуществляли одним слоем высотой 3 мм за один проход. В качестве модельной металлической подложки использовали образцы прямоугольной формы размером 20 на 30 мм и толщиной 4 мм, изготовленные из стали 65 Г. Выбор данной марки стали обусловлен тем, что из нее изготавливают значительное количество деталей машин, которые эксплуатируются в условиях прямого воздействия абразивных частиц, в результате чего происходит их интенсивное изнашивание. В частности, из данной стали изготавливают большинство рабочих органов машин для обработки почвы,

строительной и дорожной техники, перерабатывающих предприятий и производств, занимающихся утилизацией техники.

Сила тока при наплавке составляла 100 и 120 А. Сила тока в 100 А оказалась недостаточной для стабильного плавления СВС-электрода, при этом наблюдался значительный нагрев подложки и ее проплавление практически на всю толщину. На поверхности образца присутствовали закристаллизовавшиеся капли материала электрода небольших размеров. Увеличение силы тока до 120 А позволило увеличить интенсивность плавления СВС-электрод, и процесс наплавки стабилизировался. Морфология поверхности наплавленного слоя в этом случае характеризовалась отсутствием трещин, пор и кратеров. Закристаллизовавшиеся капли материала СВС-электрода в данном случае отсутствовали. В качестве СВС-электрода для наплавки был выбран материал на основе TiC-Co дисперсно-упрочненный частицами W_2C .

Как и для предыдущих исследований в наплавленном слое были выделены несколько характерных зон. На поверхности карбидные зерна при плавлении и последующей кристаллизации становятся вытянутыми по направлению отвода теплоты дендритными структурами с максимальными размерами до 100 мкм, рисунок 253, 254. Величина этой зоны составляет примерно 300-400 мкм. В этом случае, появляется возможность получения ориентированных структур, обладающих анизотропией свойств.

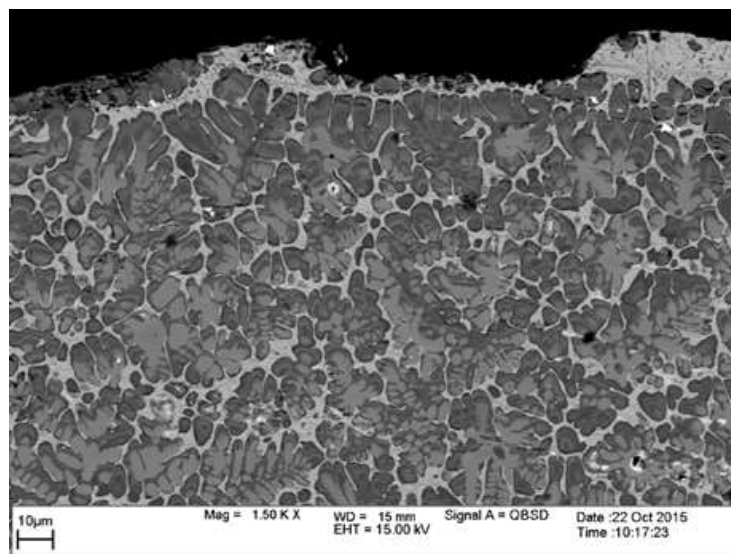


Рисунок 253 - Микроструктура поверхности наплавленного слоя

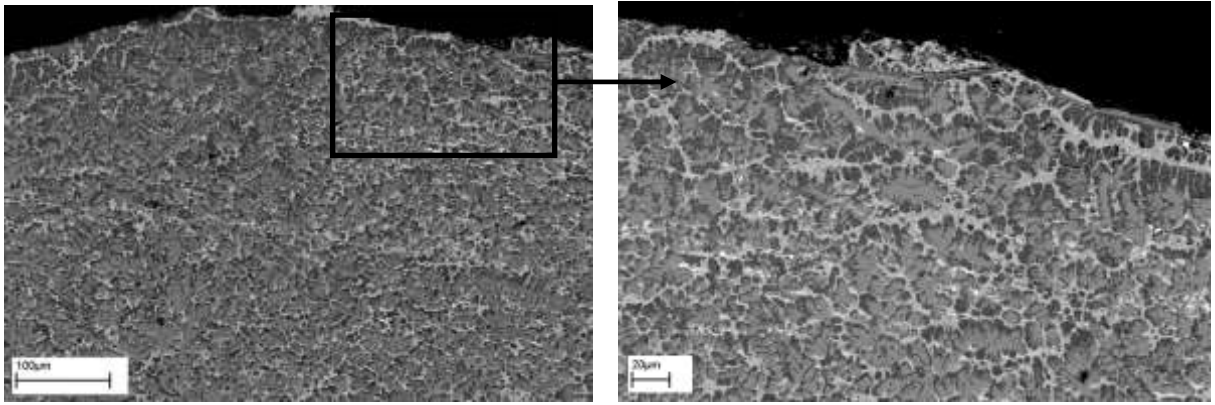
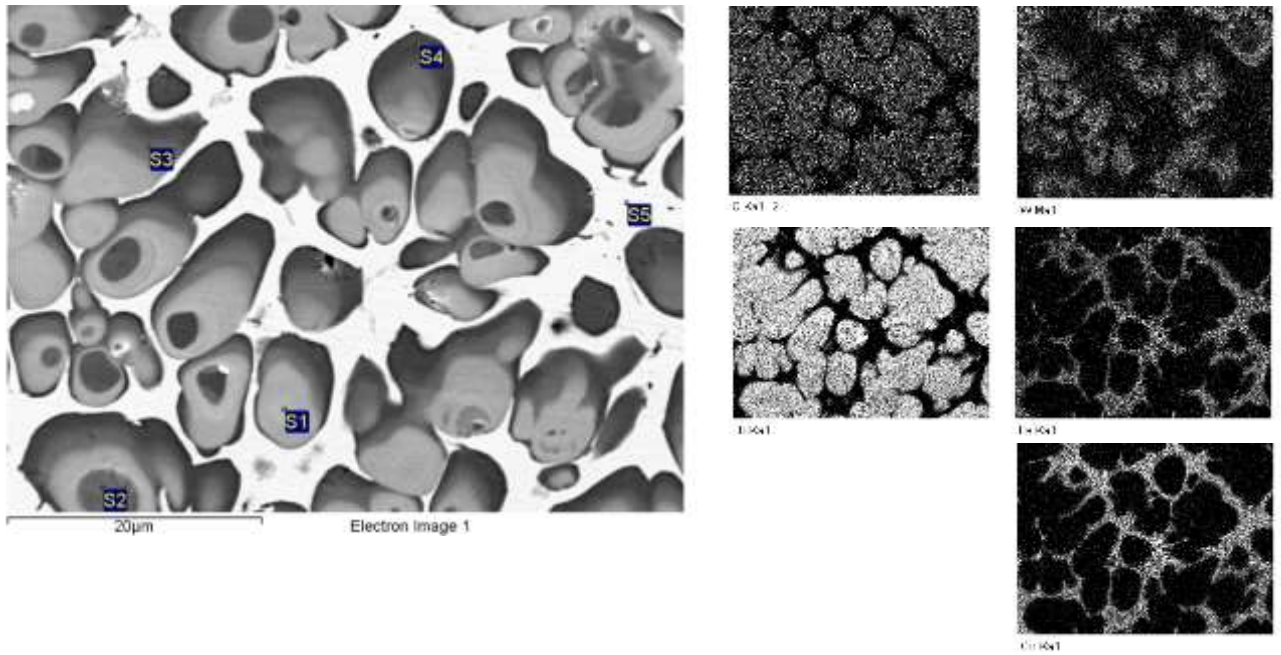


Рисунок 254 – Поверхностный слой наплавленного покрытия

По результатам рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа поверхности наплавки, можно утверждать, что твердосплавные частицы находятся в матрице железа и кобальта, которые образовали между собой твердый сплав Fe_7Co_3 . При электродуговой наплавке структурные составляющие СВС-электрода (зерна TiC и W_2C), а также частично вольфрамовый электрод, который зажигает электрическую дугу, расплавляются и взаимодействуют друг с другом с образованием при кристаллизации твердосплавных частиц размерами до 100 мкм, представляющих кольцевое строение, рисунок 255. Эти частицы состоят из чередования карбидной фазы TiC обогащенной вольфрамом (спектры 1-3) и фазой, не обогащенной им (спектр 4). На основе рентгеноспектрального анализа и представления химических элементов в характеристическом изображении, можно говорить, что при наплавке карбид вольфрама внедряется в кристаллическую решетку карбида титана. При этом твердосплавные частицы расположены в матрице твердого раствора железа-кобальта. В наплавленном слое отдельных частиц W_2C , как в исходном электроде, не наблюдается. 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 в подложку больше, чем на поверхности наплавленного слоя, и зерна не успевают консолидироваться между собой и вырасти до более крупных размеров.



Spectrum	C	Ti	Fe	Co	W
S1	18.39	64.52			17.09
S2	19.20	75.05			5.75
S3	19.27	75.60			5.13
S4	21.56	77.21		1.23	
S5	2.09	2.31	30.75	64.85	

Рисунок 255 - Композиционные карбидные частицы

Переходная зона обуславливает взаимную диффузию покрытия в подложку. Концентрационные кривые показывают, что железо проникает на всю высоту наплавленного слоя, рисунок 256. Явно выраженная область между материалом СВС-электрода и подложки не наблюдается. Переходная зона состоит из карбидных включений двух типов: в виде эвтектических колонн толщиной менее 1 мкм, направленных в зону максимального теплоотвода и округлые, которые по мере приближения к подложке уменьшаются в размерах с 15 до 7 мкм. При этом в краевых участках наплавленного слоя наблюдается наибольшее количество карбидной эвтектики, рисунок 257.

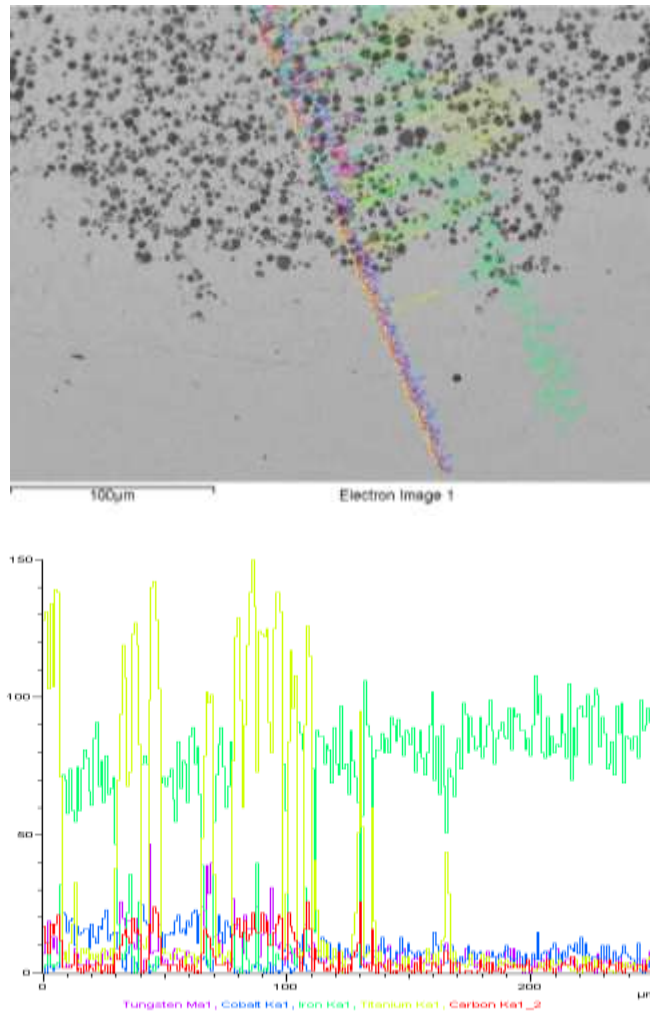


Рисунок 256 - Микроструктура переходной зоны и концентрационные кривые

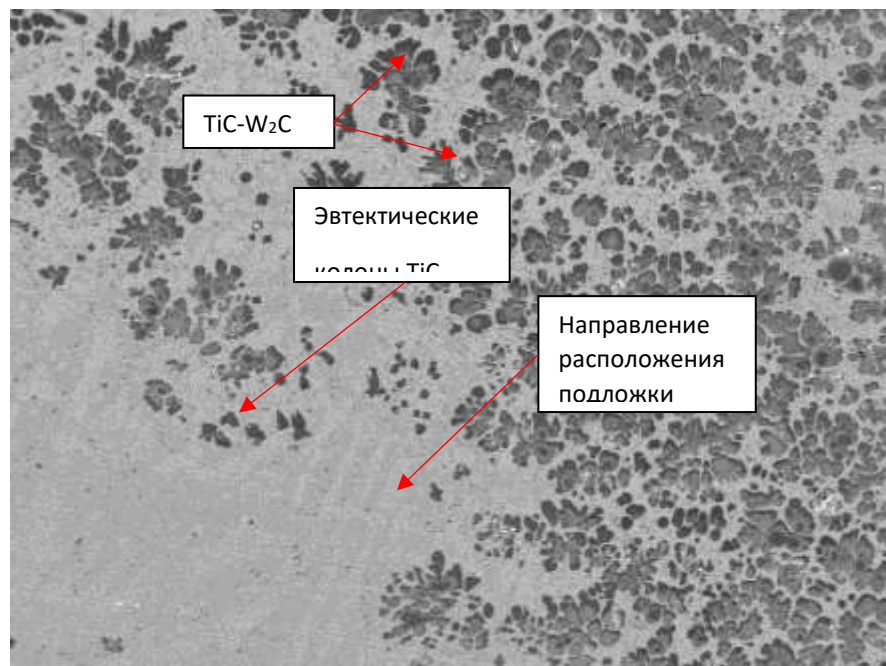


Рисунок 257 - Расположение эвтектических колонн TiC

На рисунке 258 приведена зависимость измеренной микротвердости наплавленного слоя по высоте наплавки. Измерения проводились при нагрузке 50 г. Как видно из рисунка на поверхности наплавленный слой имеет микротвердость до 940 кг/мм². При попадании индентора в карбидные зерна значения микротвердости достигают до 1400 кг/мм². По мере углубления в подложку микротвердость уменьшается и достигает микротвердости самой металлической основы 210 кг/мм². Микротвердость матрицы Fe₇Co₃ составила 300-380 кг/мм².

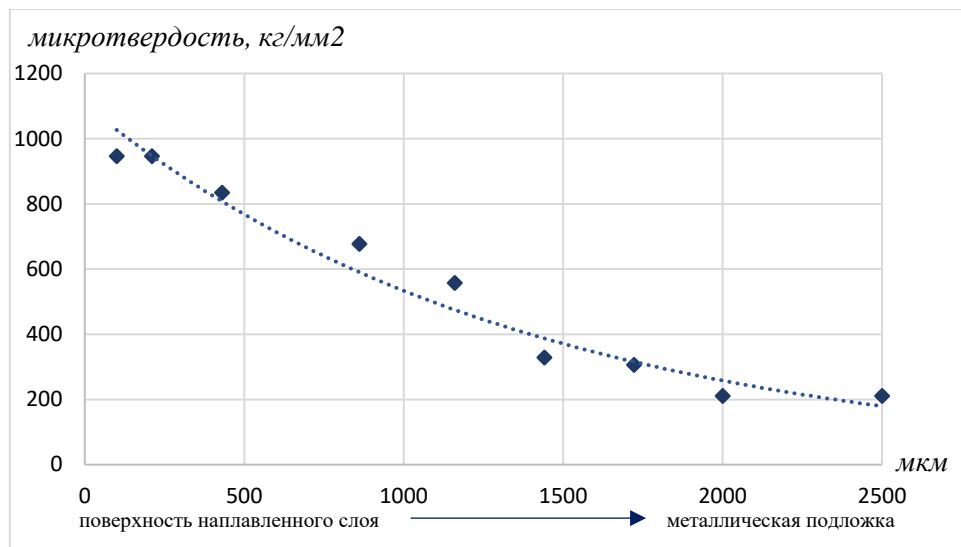


Рисунок 258 - Микротвердость наплавленного слоя

Эффективность применения СВС-электродов для упрочнения рабочих органов оценивалась на примере упрочнения долот лемехов плугов [336]. Совместно сотрудниками ФГБОУ ВО Орловский ГАУ им. Н.В. Парахина были упрочнены долота навесного оборотного 10-ти корпусного плуга Multi Master 112 фирмы KUNN, рисунок 259. Полевые испытания упрочненных долот проводились на полях ООО «Юпитер» Болховского района Орловской области в сравнении с новыми долотами. Характеристика почв: типы – темно-серые лесные тяжелосуглинистые почвы и черноземы оподзоленные тяжелосуглинистые; плотность – 1200 - 1250 кг/м³. Плуг агрегатировался с трактором Landini Landpower 165. Средняя скорость движения составляла 12 - 13 км/ч, глубина обработки – 15 - 18 см. Общая наработка плуга составила 287 га, наработка каждого долота – 28,7 га.



Рисунок 259 – Долото лемеха плуга Multi Master 112 фирмы KUHN, упрочненное СВС-электродом

Проведенные полевые испытания позволили установить, что долота, упрочненные электродуговой наплавкой СВС-электродами, имеют минимальный линейный износ, рисунок 260, и практически не имеют износа по толщине. Долота без наплавки (серийные) после аналогичной наработки имеют очень значительный износ по толщине, рисунок 261. От первоначальной толщины нового долота осталось не более 30%. Таким образом, при использовании СВС-электродов износостойкость и ресурс упрочненных долот увеличиваются не менее, чем в 2,5 раза. Это приводит к снижению потребности в приобретении оригинальных дорогостоящих долот зарубежного производства.



Рисунок 260 – Долото лемеха плуга Multi Master 112 фирмы KUHN, упрочненное СВС-электродом, после полевых испытаний, в сравнении с новым долотом

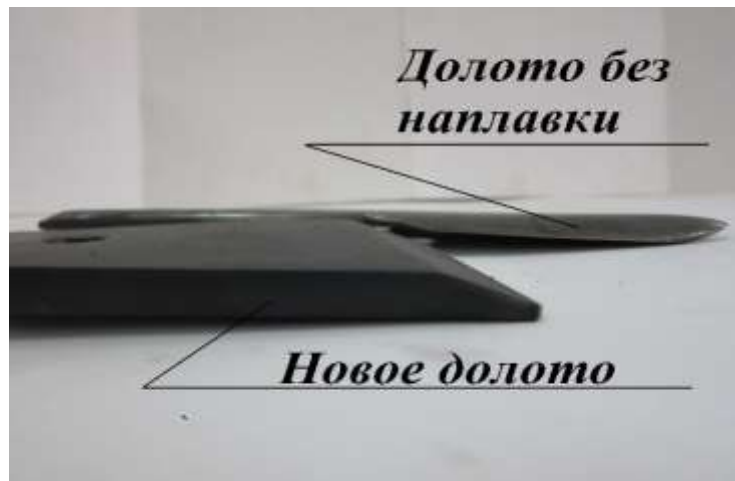


Рисунок 261 – Неупрочненное (серийное) долото лемеха плуга Multi master 112 фирмы KUNN после полевых испытаний в сравнении с новым долотом

Совместно сотрудниками ФГБОУ ВО Орловский ГАУ им. Н.В. Парахина проведены полевые испытания долот комбинированного культиватора Top Down 500, выпускаемой фирмой VADERSTAD (Швеция). Цель проведения испытаний заключалась в сравнительной оценке износостойкости долот, упрочненных электродуговой наплавкой с использованием СВС-электродов, и серийных неупрочненных долот. На испытания были установлены 6 упрочненных долот. Испытания проводились в условиях рядовой эксплуатации на полях ОАО «Хреновской конный завод» Бобровского района Воронежской области. Характеристика почв: тип – супесчаные, механический состав – черноземы типичные и черноземы выщелочные. При проведении испытаний комбинированный культиватор агрегировался с трактором John Deere 8430 и производил заделку пожнивных остатков и культивацию незанятых паров. Средняя скорость движения культиватора составляла 7-8 км/ч, глубина обработки - 25-27 см. При упрочнении долот использовались СВС-электроды на основе карбида титана, содержание в нихром до 30 масс.%. Электродуговую наплавку проводили в защитной атмосфере аргона неплавящимся вольфрамовым электродом, сила тока при наплавке составляла 100-110А. Для измерения линейного износа долот использовали линейку измерительную металлическую ГОСТ 427-85 и штангенциркуль ЩЦ 1-125-0,1 ГОСТ 166-80. Полевые испытания показали, что

долота, упрочненные электродуговой наплавкой с использованием СВС-электродов, имеют в среднем в 1,8 раза более высокую износостойкость, чем серийные долота.

5.3 СВС-электроды для электролиза цветных металлов

В рамках выполнения договора с ООО «РУСАЛ ИТЦ» № 9110R233 от «Разработка МАХ-материала на основе алюминия и технологии изготовления из него электродов» от 29.04.2014 г. были проведены исследования по определению возможности изготовления и измерению характеристик электродов из материалов на основе МАХ-фазы методом СВС-экструзии. Определены потенциально перспективные варианты составов материалов на основе МАХ-фазы (3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-1,5Al-2C, 3Ti-2Al-1,5C, 3Ti-1Al-2C), которые обладают способностью к пластическому деформированию в условиях сочетания процесса горения и высокотемпературного деформирования. Определены фазовый и химический состав этих материалов. Подготовлены опытные партии образцов этих материалов диаметром 8-10 мм и длиной 50-100 мм для электрохимических испытаний, рисунок 262. 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 , Ti_2AlC и 10-30% TiC. Получен патент [66].



Рисунок 262 - Опытная партия образцов

В рамках выполнения договора с ООО «РУСАЛ ИТЦ» №9110R398/856 от 28.08.2016 г. на тему «Разработка композиционных материалов Ti-Al-C и Fe-Ti-V и СВС технологии изготовления из них электродов» была изготовлена опытная партия пластин для проведения опытных испытаний в промышленных условиях. Согласно ТЗ полный цикл исследований состоял из отработки технологических режимов получения партии образцов требуемой геометрии, рисунок 263, изучения физико-химических и механических свойств образцов, исследований влияния исходного состава на закономерности структуро- и фазообразования материала.



Рисунок 263 - Опытная партия образцов электродов в виде пластин

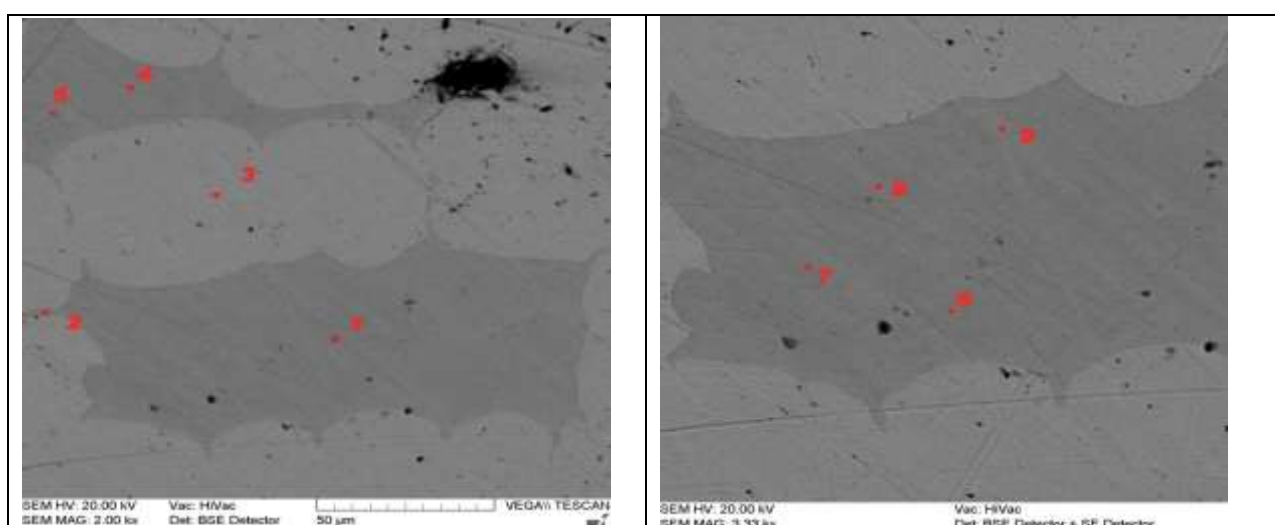
В рамках того же договора, были изготовлены опытные партии образцов цилиндрических на основе $TiV_2-Fe-Ti$ диаметрами 8-10 мм и длиной 100-140 мм, рисунок 264.



Рисунок 264 - Опытная партия образцов электродов в виде цилиндрических стержней

5.4 СВС-порошки для изготовления жаропрочных компактных образцов и магнитно-абразивной обработки

Целью проведенной работы являлась проверка возможности получения композитов с молибденовой матрицей и силицидными волокнами путём кристаллизации силицида в каналах молибденовой матрицы по схеме внутренней кристаллизации, развитой ранее применительно к кристаллизации оксидов [351, 352]. На первом этапе работ, результаты которого представлены ниже, исследована наиболее сложная для реализации пара матрица – кристаллизуемое волокно. В качестве матрицы использовался технически чистый молибден, в качестве исходного состава расплава – порошок дисилицида молибдена, полученный СВС-измельчением. В результате были получены композиты с характерной матричной структурой, приведенной на рисунке 265, результаты РФА приведены на рисунке 266.



	Матрица	Волокно						
Точка на микрофотографии	3	2	4	5	6	7	8	9
Mo at%	5.48	23.02	22.07	22.15	22.82	22.17	23.16	22.86
Si at%	94.52	76.98	77.23	77.85	77.18	77.83	76.84	77.14
Mo:Si	17.25	3.34	3.50	3.51	3.38	3.51	3.32	3.37

Рисунок 262 - Типичная структура композита в верхнем сечении образца. В таблице указан хим. состав матрицы и волокна в точках, отмеченных на СЭМ-микрофотографиях

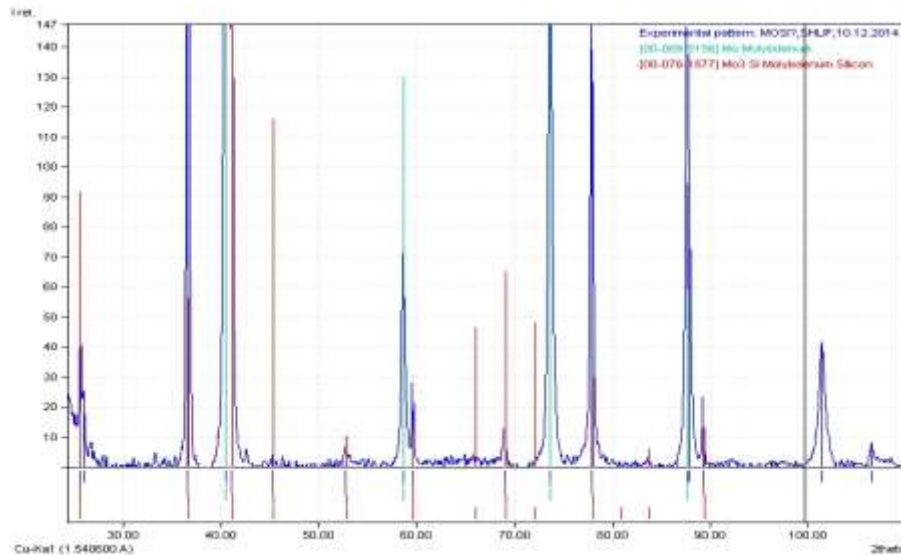


Рисунок 266 - Рентгеновский спектр, снятый со среднего сечения образца: синий - MoSi_2 , голубой - Mo , красный - Mo_3Si

Испытания на ползучесть проводились при двух температурах – 1300 и 1410°C. Типичная кривая ползучести при температуре 1410°C приведена на рисунке 267. Она позволяет определить по отношению нагрузок и скоростей, величину показателя степени n в степенном законе ползучести, он оказывается равным ~ 5 . В экспериментах наблюдалась и затухающая ползучесть, рисунок 268, протекающая в условиях релаксации напряжения в ползущей матрице, при этом волокно деформируется упруго, без разрушений.

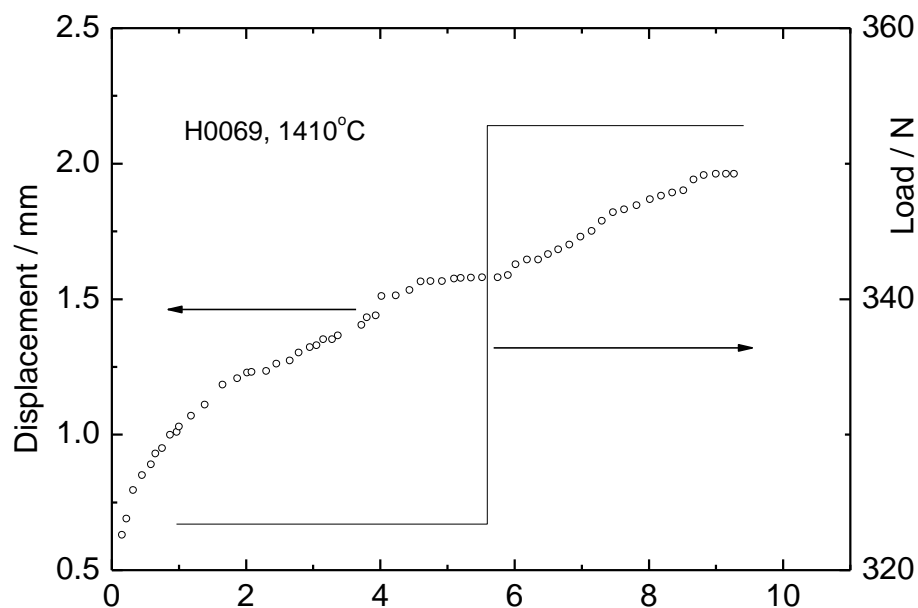


Рисунок 267 - Типичная кривая ползучести образца при изгибе

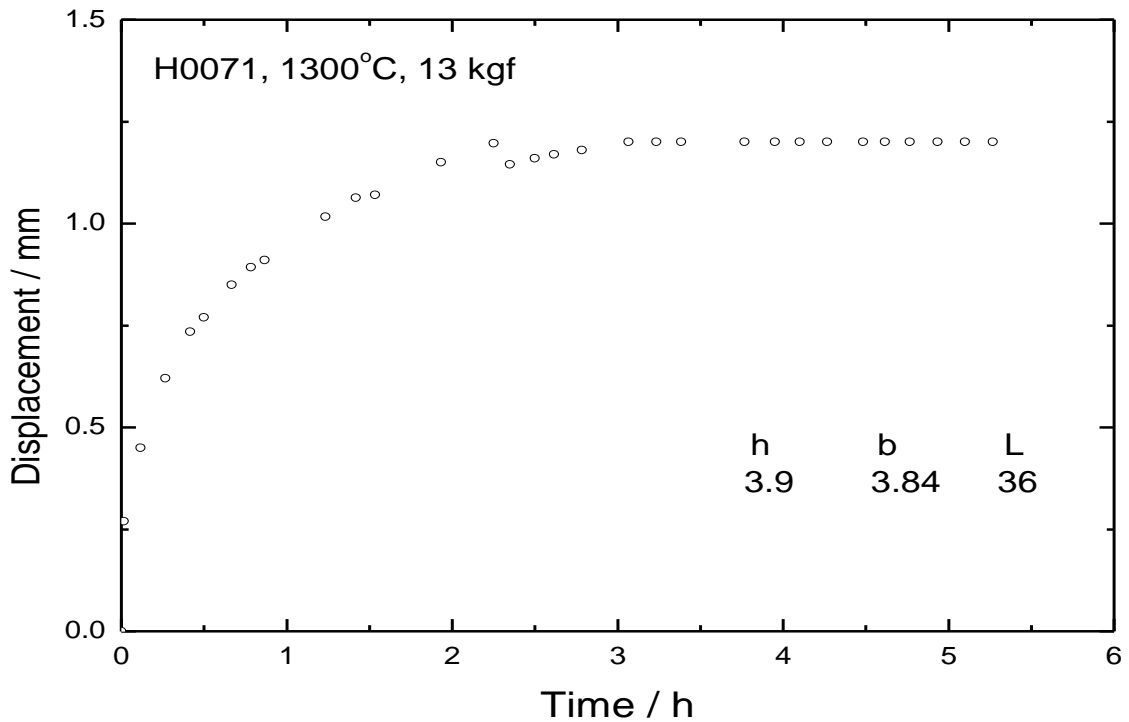


Рисунок 268 - Кривая затухающей ползучести

Для температуры 1410°C данные по крепостойкости представлены в зависимости от объёмного содержания волокна на рисунке 269. Важно заметить, что величина $n = 5$ экспериментально определена для композита с объёмным содержанием ~ 0.2 . Зависимость $n(V_f)$ такова, что величина n растет практически линейно с объёмным содержанием волокна [353], поэтому следует считать, что оценки величины сопротивления ползучести при $V_f > 0.2$ занижены, при $V_f < 0.2$ – завышены. Это указывается стрелками на Рис и приближает зависимость к линейной вплоть до сравнительно больших объёмных содержаний волокна, что характерно для композитов с прочной связью между волокном и матрицей. Рассматриваемые композиты относятся к указанному классу.

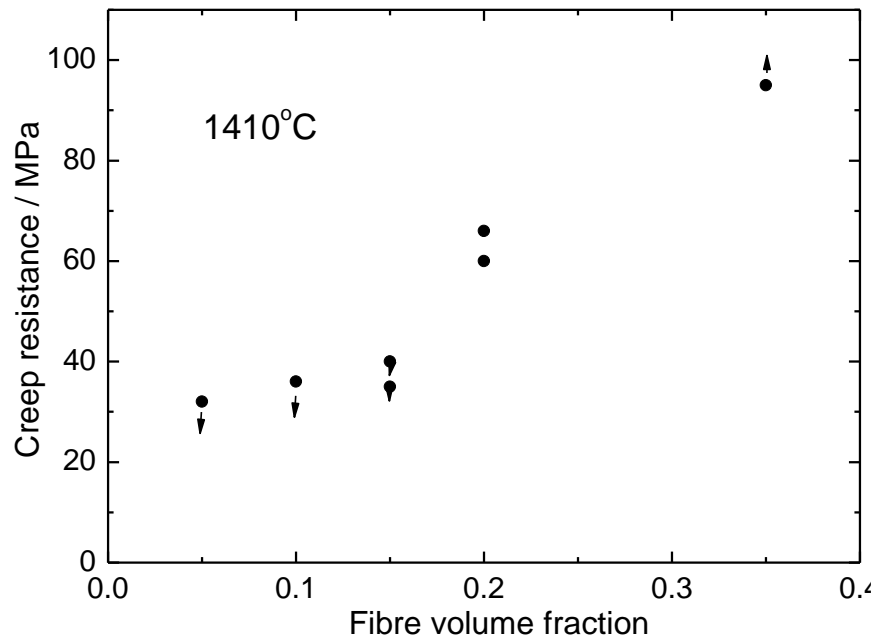


Рисунок 269 - Сопротивление ползучести композита $\text{Mo}_3\text{Si-Mo}$ в зависимости от объёмного содержания волокна. Температура испытаний 1410°C

На основе проведенных работ совместно с ИФТТ РАН под руководством профессора С.Т. Милейко была показана принципиальная возможность использования метода внутренней кристаллизации для получения композитов с молибденовой матрицей и силицидными волокнами при использовании порошков, полученных методом СВС-измельчения. Полученные композитные образцы характеризуются структурой, типичной для волокнистых композитов с некоторыми отличиями, связанными с особенностями выбранной системы волокно-матрица. Разработанные композиты характеризуются высокими величинами крипостойкости при температурах до 1400°C .

В работе был разработан новый состав магнитно-абразивных порошков. Сущность предложенного способа заключается в применении исходных порошковых компонентов титана, кобальта и бора, которые, в результате смешивания, помещения смеси насыпной плотности в реактор и последующей химической реакции в режиме СВС-измельчения, образуют композиционный порошок диборида титана и борида кобальта. Согласно изобретению, диборид титана выступает в качестве высокотвердого абразивного материала (твердость HV 3000 кг/мм^2), а диборид кобальта является магнитной составляющей и при этом

обладает повышенной твердостью (HV 1145 кг/мм²) по сравнению с имеющимися аналогами (HV 650 кг/мм²). Согласно заявляемому изобретению при составе исходной шихты, масс. %: 13,8-27,6 (Ti) - 55,2-73,6 (Co), - 12,6-17,2 (B) доля диборида титана в композиционном материале составляет 20-40%, соответственно доля борида кобальта 60-80 масс. %.

С помощью вибромагнитометра проводились измерения петель гистерезиса образцов порошков соединений Co₂B, WB-Co₂B, TiB₂-Co₂B. Порошкообразные образцы приготавливались с использованием пластиковых трубочек длиной 5 мм и внутренним диаметром ~0.8 мм. В процессе приготовления трубочка наполнялась порошком с насыпной плотностью и запечатывалась тонкой пленкой. По результатам взвешивания пластиковых трубочек до и после заполнения порошком, определяли массу исследуемого образца порошка.

Измерения петель гистерезиса проводили в диапазоне магнитных полей ± 7.5 кЭ. На рисунках 270, 271, 272 приведены результаты измерений петель гистерезиса.

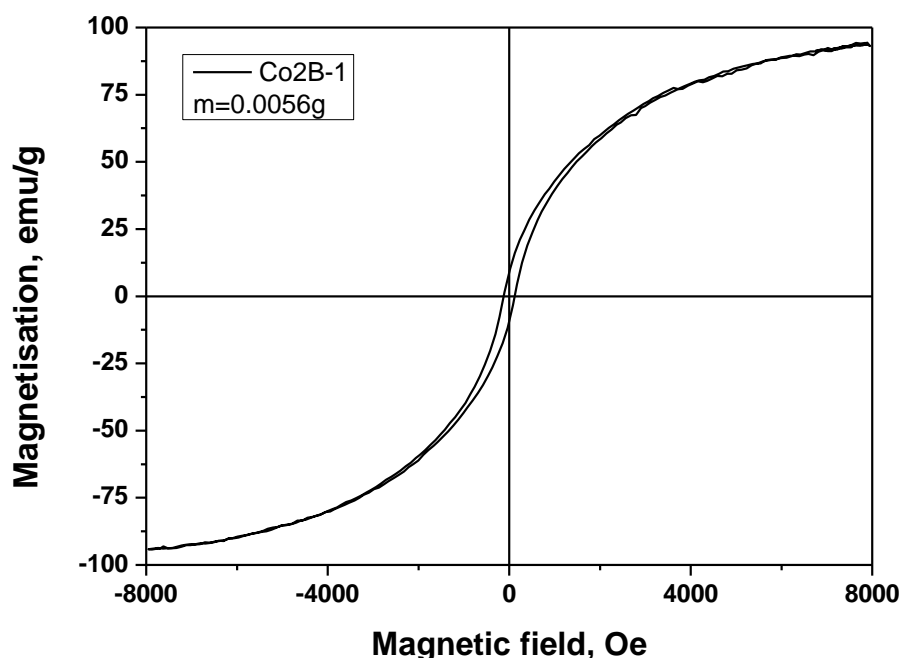


Рисунок 270 - Петля гистерезиса порошка Co₂B, H_c ~ 120 Э

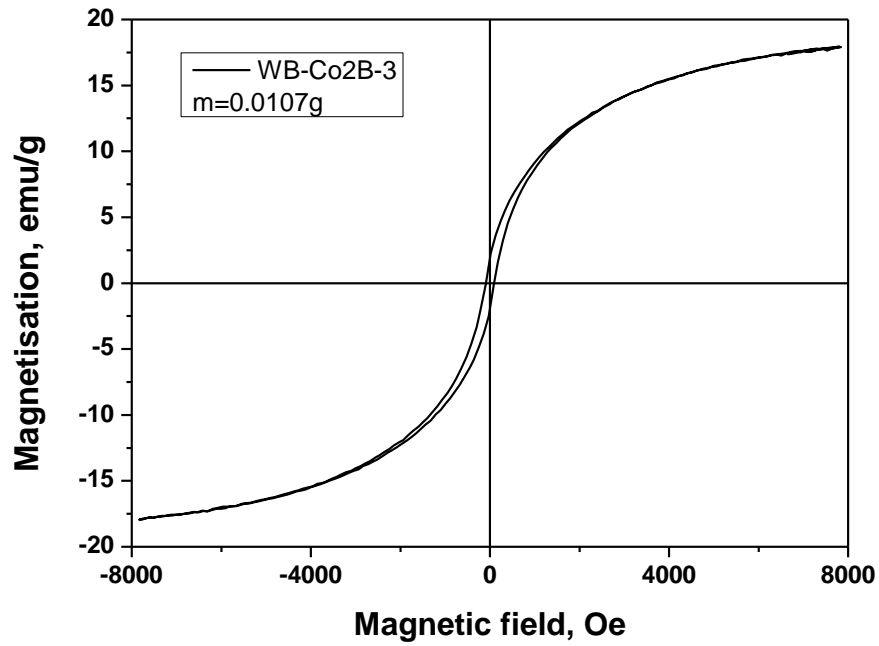


Рисунок 271 - Петля гистерезиса порошка WB-Co₂B, H_c ~ 95 Э

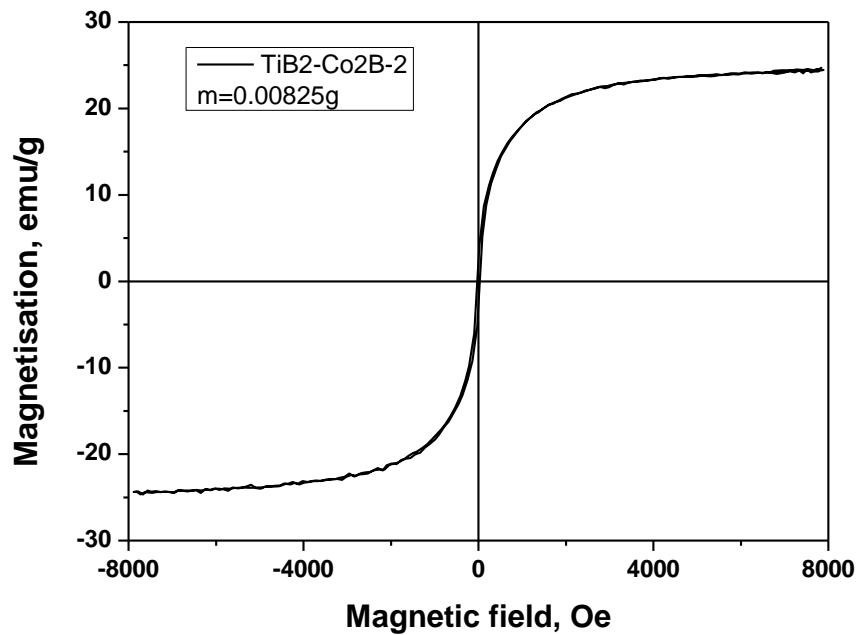


Рисунок 272 - Петля гистерезиса порошка TiB₂-Co₂B, H_c ~ 30 Э

Как следует из представленных на рисунке 270 данных, образцы порошков характеризуются достаточно узкими петлями гистерезиса с коэрцитивной силой в

пределах 30 - 120 Э. Образец № 3 приближается к насыщению в полях $\sim 4 - 6$ кЭ, а выход на насыщение образцов № 1 и 2 происходит в полях больше 7,5 кЭ.

Выводы по главе:

1. 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% 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.

2. Установлено, что при электроискровом легировании СВС-электродами размеры структурных износостойких составляющих на поверхности покрытия, как правило, соответствуют их размерам в исходных электродах. По мере приближения к подложке размер зерен уменьшается и достигает до 20-100 нм. Установлено, что процесс ЭИЛ сопровождается диффузионным взаимодействием материалов катода и анода в пограничном слое. Происходит проникновение частиц материала электрода в стальную подложку на глубину 15-20 мкм. Происходит и обратная диффузия железа в материал покрытия. Таким образом, взаимная диффузия компонентов покрытия и стальной подложки обуславливают их прочность связи, что положительным образом сказывается при работе обработанной детали или инструмента

3. Твердосплавные электроды, полученные методом СВС-экструзии, были применены для нанесения защитных покрытий методом электродуговой наплавки. Показано, что наплавленный слой содержит до 80% карбидной фазы TiC и имеет три характерные зоны, которые состоят из зерен карбида титана, расположенных в матрице железа-кобальта. В поверхностном слое зерна карбида титана находятся в

виде вытянутых столбчатых дендридных зерен с максимальными размерами до 50 мкм. В центральной части покрытия сферичность карбидных зерен сохраняется, а переходный слой состоит из эвтектики карбида титана размерами менее 2 мкм. Установлено, что микротвердость поверхности наплавленного слоя составляет 650-700 кг/мм², которая по мере углубления в подложку уменьшается и достигает микротвердости самой подложки 125-130 кг/мм². При этом твердость наплавки составила 56-58 HRC.

4. Показана принципиальная возможность использования метода внутренней кристаллизации для получения композитов с молибденовой матрицей и силицидными волокнами при использовании порошков, полученных методом СВС-измельчения. Полученные композитные образцы характеризуются структурой, типичной для волокнистых композитов с некоторыми отличиями, связанными с особенностями выбранной системы волокно-матрица. Разработанные композиты характеризуются высокими величинами крипостойкости при температурах до 1400°C.

5. Разработан новый состав магнитно-абразивных порошков на основе диборида титана с диборид кобальтовой матрицей, обладающих повышенными характеристиками абразивной составляющей (твердость HV 3000 кг/мм²) и матрицы (HV 1145 кг/мм²) по сравнению с имеющимися аналогами (HV 650 кг/мм²).

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 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 при СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия 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 , TiB_2 , $MoSi_2$. 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 композитных 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 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., анодов для электрохимических производств методами СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия, методом СВС-измельчения порошковых материалов на основе MoSi₂, TiC, TiB, TiB₂ 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% 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронин Г.М. и др. Тугоплавкие сплавы в изделиях авиационной и космической техники // Сб. «Авиационные материалы на рубеже XX-XXI веков».- М.: ВИАМ. – 1994. – С. 264-273.
2. Андриевский Р.А. Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты // Успехи физических наук. – 2017. – Т. 187. – №. 3. – С. 296-310.
3. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – №. 5. – С. 431-448.
4. Огибалов П.М. Механика полимеров: Учебное пособие / Огибалов П.М., Ломакин В.А., Кишкин Б.П. – М.: Изд-во МГУ, 1975. – 528 с.
5. Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений: А // Авт. свид. СССР. – 1967. – №. 255221.
6. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов / Под ред. В.Т. Телепы, А.В. Хачояна. – Черногоровка: ИСМАН, 1998. – 512 с.
7. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез на путях научно-технического прогресса в кн. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса // Черногоровка: Территория, – 2003. – С.14.
8. Merzhanov A.G., Rogachev A.S. Structural macrokinetics of SHS processes // Pure and applied chemistry. – 1992. – Т. 64. – №. 7. – С. 941-953.
9. Максимов Э.И., Мержанов А.Г., Шкиро В.М. О самовоспламенении термитных составов // Журн. физ. химии. – 1966. – Т. 40. – №. 2. – С. 468.
10. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. О горении вещества с твердыми реакционным слоем // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 173. – №. 6. – С. 1382-1385.
11. Serkov V.B., Maksimov E.I., Merzhanov A.G. Combustion of condensed systems in a mass-force field // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1968. – Т. 4. – №. 4. – С. 349-352.
12. Столин А.М., Мержанов А.Г. Критические условия теплового взрыва при наличии химических и механических источников тепла // ФГВ. – 1971. – №. 4. – С. 502.

13. Aldushin A.P., Merzhanov A.G., Khaikin B.I. Some features of combustion of condensed systems with high-melting-point reaction products // Dokl. Phys. Chem. – 1972. – Т. 204. – С. 475-477.
14. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Volodin Y.E. Combustion of porous metal samples in nitrogen. – Inst. of Physical Chemistry, Moscow, 1972.
15. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 204. – №. 2. – С. 366-369.
16. Бучаченко А.Л. От квантовых струн до тайн мышления... Экскурс по самым завораживающим вопросам физики, химии, биологии, математики. М.: ЛЕНАНД, 2017. – 188 с.
17. Мержанов А.Г., Столин А.М., Подлесов В.В., Бучацкий Л.М., Шишкина Т.Н. Способ изготовления изделий из порошковых материалов и устройство для его осуществления. Международная заявка: PCT/SU 88/00274 1988. Европейск. патентн. публ. № 90/07015. 1990
18. Подлесов В.В., Бучацкий Л.М., Кошанский В.П., Столин А.М. Установка для горячего компактирования: А // Авт. свид. СССР. – 1984. – №. 1223515.
19. Мержанов А.Г., Столин А.М., Подлесов В.В. Способ получения электродного материала для электроискрового легирования. WO 89/00342. 1989.
20. Веденеев, С.В. Технологические особенности СВС-экструзии материала на основе дисилицида молибдена: монография / С.В. Веденев Структура, свойства и технология металлических систем и керметов. – М.: Изд-во МИСиС, 1989. –67 с.
21. Podlesov V.V., Radugin A.V., Stolin A.M. Technological fundamentals of SHS extrusion // Inzh. Fiz. Zh. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 525-37.
22. Shishkina T.N., Podlesov V.V., Stolin A.M. Microstructure and properties of extruded SHS materials // Journal of engineering physics and thermophysics. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 1082-1090.
23. Ассовский И.Г., Мержанов А.Г. Об адекватности экспериментального и теоретического моделирования горения высокоэнергетических материалов // Физика горения и взрыва. - 2013. - Т. 49. - № 3. - С. 11-21.

24. Иванов Д.А., Иванов А.В., Шляпин С.Д. Физико-химические аспекты технологии слоистого кермета Al_2O_3-Al , полученного с использованием метода реакционного спекания // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2010. - № 4. - С. 34-44.
25. Шляпин С.Д., Иванов Д.А., Ситников А.И. Многофункциональный материал на основе $Al-Al_2O_3$ с повышенными технико-экономическими характеристиками // Технология машиностроения. - 2006. - № 5. - С. 5-6.
26. Подлесов В.В., Столин А.М., Мержанов А.Г. СВС-экструзия электродных материалов и их применение для электроискрового легирования стальных поверхностей // Инженерно-физ. журн. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 636-647.
27. Столин А.М. и др. Высокотемпературная реология СВС-композитных материалов // Механика композитных материалов. – 1996. – Т. 32. – №. 2. – С. 265.
28. Stolin A.M., Merzhanov A.G. Urgent problems of high temperature rheodynamics in technology of forced SHS compacting of powder materials // Proc. 15th Riso Int. Symp. on Materials Science. – 1994. – С. 557.
29. Stolin A.M. High-temperature rheology and nonequilibrium processes in SHS extrusion // Proc. Int. Sem. on Rheophys. Thermophys. of Nonequilibrium Systems. – 1991. – С. 11-19.
30. Stolin A.M. Methods and techniques for measuring rheological properties of SHS materials // international journal of self propagating high temperature synthesis. – 1997. – Т. 6. – С. 327-344.
31. Buchatskii L.M., Stolin A.M. High-temperature rheology of SHS materials // Journal of engineering physics and thermophysics. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 1120-1129.
32. Stel'makh L.S., Stolin A.M., Khusid B.M. Rheologic Kinetics of Extrusion of Viscous Compressible Materials // Inzh.-Fiz. Zh. – 1991. – Т. 61. – №. 2. – С. 268.
33. Stolin A.M., Zhilyaeva N.N., Khusid B.M. A regular hot-powder compression regime // Journal of engineering physics. – 1990. – Т. 59. – №. 2. – С. 1010-1015.
34. Столин А.М., Жиляева Н.Н., Хусид Б.М. Регулярный режим уплотнения горячих порошковых материалов // Инженерно-физический журнал. – 1990. –Т. 59. – № 2. – С. 248.

35. Buchatskii L.M., Stolin A.M., Nadrshin Sh.N. Determination of rheological properties of porous materials using a compression rheometer // Пластические массы. – 1991. – № 9. – С. 20.
36. Федотов А.Ф. Моделирование процесса прессования порошковых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.Ф. Федотов, А.П. Амосов, В.П. Радченко. – М.: Машиностроение - 1, 2005. - 282 с.
37. Пауков А.М., Новоселова Ю.И., Шерышев М.А., Толич А.И., Кропачев В.М. Процесс изготовления стержневых заготовок из сополимера этилена с тетрафторэтиленом, наполненного двуокисью титана // Успехи в химии и химической технологии. - 2018. - Т. 32. - № 6 (202). - С. 135-137.
38. Ильин С.О., Баскаков А.А., Черникова Е.В., Куличихин В.Г. Реологические свойства растворов сополимеров акрилонитрила с акриламидом и стиролом, синтезированных классической и контролируемой радикальной полимеризацией // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2017. - № 4. - С. 711-716.
39. Малкин А.Я., Куличихин В.Г. Структура и реологические свойства высококонцентрированных эмульсий. Современный взгляд // Успехи химии. - 2015. - Т. 84. - № 8. - С. 803-825.
40. Шерышев М.А. Технология переработки полимеров: математическое описание процессов / Учебное пособие // Москва, 2017. Сер. 11 Университеты России (2-е изд., испр. и доп). 145 с.
41. Семаков А.В., Скворцов И.Ю., Куличихин В.Г., Малкин А.Я. От капиллярной к упругой неустойчивости струй полимерных жидкостей: роль сетки зацеплений макромолекул // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2015. - Т. 101. - № 9-10. - С. 766-769.
42. Малкин А.Я., Семаков А.В., Куличихин В.Г. Высокоскоростное деформирование расплавов полимеров как дискретных сред. обоснование модели // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2015. - Т. 57. - № 6. - С. 562.

43. Malkin A.Y., Arinstein A., Kulichikhin V.G. Polymer extension flows and instabilities // *Progress in Polymer Science*. - 2014. - Т. 39. - № 5. - С. 959-978.
44. Ilyin S.O., Arinina M.P., Mamulat Yu.S., Malkin A.Ya., Kulichikhin V.G. Rheological properties of road bitumens modified with polymer and solid nanosized additives // *Colloid Journal*. - 2014. - Т. 76. - № 4. - С. 425-434.
45. Шерышев М.А., Калинина Н.К., Аристов В.М. Расчет процесса предварительной механической вытяжки при термоформовании // *Пластические массы*. - 2017. - № 3-4. - С. 36-38.
46. Бучацкий Л.М., Столин А.М. Высокотемпературная реология СВС-материалов // *Инженерно-физический журнал*. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 593-612.
47. Дорошкевич Е.А., Матяш А.Л. Использование метода конечных элементов при решении задач об обратном выдавливании пористого тела // *Реологические модели и процессы деформирования пористых, порошковых и композиционных материалов*. – Киев: Наукова думка, 1985. – С. 85-90.
48. Стельмах, Л.С. Реодинамика и тепловые режимы высокотемпературного деформирования порошковых материалов: дис. д-р. тех. наук: 01.04.17 / Стельмах Любовь Семеновна // *Черноголовка*. – 1993. – . 281 с.
49. Шамбилова Г.К., Древаль В.Е., Котомин С.В., Куличихин В.Г. Вязкость и температурные переходы в растворах полиамидбензимидазола и его смесей с полисульфоном в диметилацетамиде // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2010. - Т. 52. - № 1. - С. 3-10.
50. Боровинская И.П., Ратников В.И., Вишнякова Г.А. Некоторые химические аспекты силового СВС-компактирования // *Инж.-физ. журн.* – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 517.
51. Левашев, Е.А. Разработка технологических процессов получения новых керамических и керамикометаллических материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: дис. д-ра техн. наук: 01.04.17 / Левашев Евгений Александрович - М., – 1995. – 97 с.
52. Левашов Е.А. и др. Закономерности влияния параметров СВС-компактирования на структуру и свойства сплавов группы СТИМ // *Структура,*

свойства и технология металлических систем и керметов.–М.: МИСиС. – 1989. – С. 17-30.

53. Кванин В.Л. Разработка процесса получения крупногабаритных твердосплавных изделий (КГИ) методом силового СВС-компактирования: автореф. дис. канд. техн. наук: 01.04.17 / Кванин Вадим Леонидович - Черноголовка, 1994. – 28 с.

54. Кванин В.Л. и др. Конечно-элементная модель процесса СВС-прессования крупногабаритных кольцевых изделий со ступенчатым нагружением // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Физико-математические науки. – 2003. – №. 19. – С. 97-106.

55. Кванин В.Л., Балихина Н.Т., Боровинская И.П. Пресс-форма и установка для получения крупногабаритных твердосплавных изделий методом силового СВС-компактирования // КШП. – 1992. – №. 5. – С. 14-19.

56. Кванин В.Л., Балихина Н.Т., Вадченко С.Г. Моделирование процесса горения и газовыделения при получении крупногабаритных изделий методом СВС-компактирования // Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов: Тр. Всерос. конф. М. – 2002. – С. 56-61.

57. Кванин В.Л. и др. Численный анализ закономерностей уплотнения при СВС-прессовании изделий сложной формы //Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер.: Техн. науки. – 2004. – №. 20. – С. 95-104.

58. Питюлин А.Н. СВС-прессование // Технология. Сер. Оборудование, материалы, процессы. – 1988. – Вып. 1. – С. 34-44.

59. Питюлин А.Н. СВС-компактирование твердосплавных материалов и изделий //М.: ЦНИИ информации и ТЭИ. – 1990. – 72 с.

60. Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Территория. – 2001. – С. 333-353.

61. Питюлин А.Н. СВС-прессование инструментальных твердых сплавов и функционально-градиентных материалов: автореф. дисс. д-ра. техн. наук: 01.04.17 / Питлютин Александр Николаевич. – Черноголовка. 1996.– 43 с.

62. Щербаков В.А., Грядунев А.Н., Штейнберг А.С. Макрокинетика процесса СВС-компактирования // Инж.-физ. журнал. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 583-592.
63. Щербаков В.А. Влияние процессов дегазации и теплопередачи на компактирование продуктов горения системы Ti-C-B / В.А. Щербаков, И.П. Боровинская, А.А. Штейнберг - Изд. Препринт. – Черногловка: ОИХФ. – 1986. – 12 с.
64. Щербаков В.А., Сычев А.Е., Штейнберг А.С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т. 22. – №. 4. – С. 55-61.
65. Амосов А.П. Особенности макроструктурного состояния и механизма уплотнения при силовом СВС-компактировании твердосплавных материалов/ А.П. Амосов, А.Ф. Федотов, М.А. Ермоленко - Изв. вузов. Цветная металлургия, 2002. – №. 2. – С. 60.
66. Амосов А.П., Федотов А.Ф. Патент РФ № 2165827. Устройство для прессования горячих продуктов экзотермических реакций. - 1998.
67. Амосов А.П., Федотов А.Ф. Моделирование процесса СВС-прессования крупногабаритных кольцевых изделий // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Физико-математические науки. – 2000. – №. 9.
68. Амосов А.П. и др. СВС-прессование металлокерамических заготовок многокомпонентных катодов для нанесения ионно-плазменных покрытий // Заготовительные производства в машиностроении. – 2011. – №. 8. – С. 43-45.
69. Амосов А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов/ А.П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. – Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
70. Бажин П.М., Столин А.М. Патент РФ № 2479384. Способ получения материалов на основе Ti-Al-C. - 2013.
71. Бажин П.М., Столин А.М., Стельмах Л.С., Щербаков В.А. Патент РФ № 2414991. Способ получения керамических изделий с наноразмерной структурой. - 2011.
72. Бажин П.М., Столин А.М., Стельмах Л.С. Патент РФ № 93712. Установка для получения твердосплавных электродов для электроискрового легирования. - 2009.

73. Бажин П.М., Столин А.М., Стельмах Л.С. Патент РФ № 56236. Установка для получения твердосплавных электродов для электроискрового легирования. - 2006.
74. Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М. Патент РФ № 2663514. Способ изготовления керамических полых стержней. – 2018.
75. Столин А.М., Алымов М.И., Бажин П.М., Аверичев О.А., Симаков Д.А., Гусев А.О. Патент РФ № 2668638. Способ получения длинномерных цилиндрических стержней из материалов на основе Ti-Al-C. – 2017.
76. Бажин П.М., Столин А.М., Аверичев О.А., Савельев А.С. Патент РФ № 262394. Способ изготовления дисперсно-упрочненного композиционного электродного материала для электроискрового легирования и электродуговой наплавки. - 2016.
77. Бажин П.М., Столин А.М., Чижиков А.П., Стельмах Л.С. Патент РФ № 2657894. Способ изготовления плит из керамических и композиционных материалов. - 2018.
78. Бажин П.М., Столин А.М., Константинов А.С., Михеев М.В. Патент РФ, № 267858. Способ получения порошковых материалов тугоплавких соединений. - 2017.
79. Бажин П.М., Столин А.М. Патент РФ, Заявка № 2018115074. Устройство для изготовления длинномерных стержней. – 2018.
80. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of search and findings // Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials. – 1990. – С. 1-53.
81. Амосов А.П. и др. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2006. – №. 5. – С. 9-22.
82. Glass S.J., Ewsuk K.G. Ceramic powder compaction // Mrs Bulletin. – 1997. – Т. 22. – №. 12. – С. 24-28.
83. Степанчук А.Н. Закономерности прессования порошковых материалов // К.: НМК ВО. – 1992. – 176 с.
84. Bhaduri S., Bhaduri S.B. Recent developments in ceramic nanocomposites // JOM. – 1998. – Т. 50. – №. 1. – С. 44-51.

85. Хасанов О.Л. и др. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний – 2013. – с. 269.
86. Хасанов О.Л. Научные основы сухого компактирования ультрадисперсных порошков в технологии изготовления нанокерамики: дис. докт. техн. наук 05.17.11/ Хасанов Олег Леонидович. – Томск, 2003. – 405 с.
87. Гоциридзе А.В. Технология производства изделий из порошков: учебное пособие / А.В. Гоциридзе, П.А. Кузнецов, Э.Е. Юргенсон. –СПб.: Изд-во ПИМаша, 2012. - 152 с.
88. Штерн М.Б. Феноменологические теории прессования порошков / М.Б. Штерн, Г.Г. Сердюк, Л.А. Максименко, Ю.В. Трухан, Ю.М. Шуляков. – Киев: Наукова думка, 1982. – 624 с.
89. Humphreys F.J. et al. Developing stable fine-grain microstructures by large strain deformation // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1999. – Т. 357. – №. 1756. – С. 1663-1681.
90. Столин А.М. и др. Высокотемпературное прессование порошкового материала в условиях внешнего трения // Наука современности-2015: сборник материалов международной научной конференции. Россия, г. Москва, 29-30 января 2015 г. – МЦНИП, 2015. – С. 154-156.
91. Федорченко И.М. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник / И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомысельский и др. – Киев: Наукова Думка, 1985. – 624 с.
92. Блехман И.И. Вибрационная механика / Блехман И. И. – М.: Наука. Физматлит, 1994. –400 с.
93. Северденко В. П., Клубович В. В. Прессование трудноформуемых материалов при наложении ультразвуковых колебаний // Ультразвуковые методы интенсификации технологических процессов. –М.: Металлургия. – 1970. – С. 287-290.
94. Голямина И.П. Ультразвук – М.: Советская энциклопедия, 1979. – 400с.

95. Козлов А.В. Акустопластический эффект при пластической деформации с наложением ультразвука // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 1999. – Т. 21. – №. 5. – С. 75-78.
96. Карагедов Г.Р., Ляхов Н.З. Получение и спекание ультрадисперсного порошка Al_2O_3 . // *Физикохимия ультрадисперсных (нано-)систем: Труды. IV Всероссийской конференции* –М.: МИФИ. – 1999. – С. 284-288.
97. Литвинов В.Г., Кальницкий А.С., Одиноква О.А. Процесс формовки деталей из вязкоупругого материала горячим прессованием // *Новые идеи нового века: материалы международной научной конференции ФАД ТОГУ. – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тихоокеанский государственный университет"*, 2011. – Т. 2. – С. 93-96.
98. Федотов А.А., Сидняев Н.И. Решение задачи истечения металла при горячем прессовании // *Тепловые процессы в технике*. – 2014. – №. 2. – С. 87-96.
99. Перевислов С.Н., Лысенков А.С., Вихман С.В. Влияние добавки Si на микроструктуру и механические свойства W_4C , полученного горячим прессованием // *Неорганические материалы*. – 2017. – Т. 53. – №. 4. – С. 369-374.
100. Wang C. et al. Fabrication, interfacial characteristics and strengthening mechanisms of ZrB_2 microparticles reinforced Cu composites prepared by hot-pressed sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Т. 748. – С. 546-552.
101. Yu H. et al. Study on mechanical properties of hot pressing sintered mullite- ZrO_2 composites with finite element method // *Ceramics International*. – 2018. – Т. 44. – №. 7. – С. 7509-7514.
102. Das J. et al. Microstructure and mechanical properties of hot pressed ZrB_2 -20SiC composite // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2017. – Т. 69. – С. 49-59.
103. Feng X. et al. Mechanical and tribological properties of NiAl–NbC–Ag composites prepared by hot-pressing sintering // *Journal of Materials Research*. – 2017. – Т. 32. – №. 12. – С. 2361-2372.

104. Voyevodin V. et al. Improvement of microstructure and mechanical properties of high dense SiC ceramics manufactured by high-speed hot pressing // Вопросы атомной науки и техники. – 2017. pp. 97-102.
105. Шевченко, В.Я. Техническая керамика / В.Я. Шевченко, Баринов С. М. – М.: Наука, 1993. – 197 с.
106. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – №. 9. – С. 2-8.
107. Григорьев О.Н. и др. Исследование прочностных свойств горячепрессованных керамических материалов на основе нитрида алюминия с добавками оксида иттрия // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005.– № 9.– С. 2-6.
108. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.
109. Mаса K., Simonikova S. Effect of sintering schedule on grain size of oxide ceramics // Journal of materials science. – 2005. – Т. 40. – №. 21. – С. 5581-5589.
110. Дудник Е.В. и др. Методы формования дисперсных порошков на основе диоксида циркония // Порошковая металлургия. – 1993. – №. 8. – С. 16.
111. Злобин Г.П. Формование изделий из порошков твердых сплавов. – М.: Металлургия. – 1980. – 24 с.
112. Kim H. G., Lee H. M., Kim K. T. Near-net-shape forming of ceramic powder under cold combination pressing and pressureless sintering // Journal of engineering materials and technology. – 2001. – Т. 123. – №. 2. – С. 221-228.
113. Погорелый В.А. и др. Особенности конструкции прессы холодного изостатического прессования СІР 30-300/600 и реализуемых на нем технологических процессов // Тяжелое машиностроение. – 2017. – №. 5. – С. 25-31.
114. Прилипко С.Ю. и др. Размерный эффект в нанокристаллических манганитах $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_3 \pm \Delta$ // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – №. 4-5. – С. 33-35.

115. Papitha R. et al. Pressure slip casting and cold isostatic pressing of aluminum titanate green ceramics: A comparative evaluation // *Processing and Application of Ceramics*. – 2013. – Т. 7. – №. 4. – С. 159-166.
116. Akimov G.Y., Timchenko V.M., Chaika É.V. Effect of the pressure of cold isostatic pressing and the sintering temperature on the properties of ceramics made of partially stabilized ZrO₂ // *Refractories and industrial ceramics*. – 1997. – Т. 38. – №. 7-8. – С. 310-314.
117. Богинский Л.С., Петюшик Е.Е., Штерн М.Б. Установка для радиально–изостатического прессования пористых длинномерных изделий из порошков // *Порошковая металлургия*. – 1990. – № 8. – С. 10–14.
118. Boginskii L.S. et al. Optimization of the form and dimensions of porous powder products // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1996. – Т. 35. – №. 11. – С. 647-650.
119. Boginskii L.S., Petyushik E.E., Shtern M.B. Apparatus for the radial isostatic pressing of long porous parts from powders // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1990. – Т. 29. – №. 8. – С. 599-603.
120. Hoffmann M.J., Fünfschilling S., Kahraman D. Hot isostatic pressing and gas-pressure sintering // *Ceramics Science and Technology*. – 2011. – С. 171-187.
121. Tan L. et al. Effects of temperature and pressure of hot Isostatic pressing on the grain structure of powder metallurgy superalloy // *Materials*. – 2018. – Т. 11. – №. 2. – С. 328.
122. Chang L. et al. Preparation of hot-isostatic-pressed powder metallurgy superalloy Inconel 718 free of prior particle boundaries // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – Т. 682. – С. 341-344.
123. Агеев С.В., Гиршов В.Л. Горячее изостатическое прессование металлических порошков // *Металлург*. – 2015. – № 8. – С. 18-21.
124. Агеев С.В., Гиршов В.Л. Горячее изостатическое прессование в порошковой металлургии // *Металлообработка*. – 2015. – №. 4. – С. 88.
125. Екимов Е.А. и др. Физико-механические свойства компактного материала, полученного горячим изостатическим прессованием аморфного бора // *Неорганические материалы*. – 2006. – Т. 42. – №. 5. – С. 538-543.

126. Береснев А.Г. и др. Горячее изостатическое прессование отливок из титановых сплавов // Литейное производство. – 2012. – №. 7. – С. 20-24.
127. Каблов Е.Н., Орлов М.Р., Оспенникова О.Г. Механизмы образования пористости в монокристаллических лопатках турбины и кинетика ее устранения при горячем изостатическом прессовании // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №. 5. – С. 117.
128. Епишин А.И. и др. Вакансионная модель аннигиляции пор в процессе горячего изостатического прессования монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов // Материаловедение. – 2017. – №. 5. – С. 3-12.
129. Калугин И.А. Аналитическое исследование особенностей процесса горячего изостатического прессования тороидальной оболочки: дис. канд. техн. наук: 01.02.04 / Калугин Илья Анатольевич – Орловский государственный технический университет, 2010 – 115 с.
130. Новикова О.В. Обеспечение эксплуатационных характеристик лопаток ГТД на основе совершенствования технологии термической обработки за счет горячего изостатического прессования: дис. канд. техн. наук: 05.16.01/ Новикова Ольга Викторовна. – Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П.А. Соловьёва, 2012. – 193 с.
131. Анохина А.В. Исследование совместной пластической деформации порошковых материалов, капсулы и закладных элементов при горячем изостатическом прессовании деталей в условиях, близких к осесимметричным: дис. канд. техн. наук: 01.02.04 / Анохина Анна Владимировна – М., 2002. – 119 с.
132. Власов А.В. Теория формоизменения и уплотнения порошковых материалов и создание на ее основе методик проектирования технологии горячего изостатического прессования: автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.03.05 / Власов Алексей Викторович – М., 2000. – 32 с.
133. Оспенникова О.Г. и др. Микроструктурные и фазовые превращения в интерметаллидном сплаве на основе Ni_3Al после воздействия термической обработки и горячего изостатического прессования // Авиационные материалы и технологии. – 2016. – № S1(43). – С. 36-43.

134. Тимохова М.И. Некоторые особенности квазиизостатического прессования // Стекло и керамика. – 2002. – №. 1. – С. 20-25.
135. Тимохова М.И. Квазиизостатическое прессование в серийном производстве керамики (обзор) // Стекло и керамика. – 2002. – №. 8. – С. 14-19.
136. Бровко С.В., Новиков А.К., Голубев А.Н. Изготовление вставок пресс-форм методом квазиизостатического прессования // Ползуновский вестник. – 2005. – №. 2-2. – С. 175-177.
137. Хасанов О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 196 с.
138. Хасанов О.Л. Научные основы сухого компактирования ультрадисперсных порошков в технологии изготовления нанокерамики: Дис. докт. техн. наук: 05.17.11 / Хасанов Олег Леонидович. – Томск, 2003. – 405 с.
139. Grosa J.R. Sintering of Nanocrystalline Powders // International Journal of Powder Metallurgy. – 1999. – V.35. – №.7. – С. 59–66.
140. Bhaduri S.B. Recent Developments in Ceramic Nanocomposites // Journal of Metals. – 1998. – С. 44 – 51.
141. Клячко Л.И. Оборудование и оснастка для формования порошковых материалов / Л. И. Клячко, А. М. Уманский, В. Н. Бобров. – М.: Металлургия, 1986. – 13 с.
142. Рутман Д.С. Высокоогнеупорные материалы на основе диоксида циркония / Д.С. Рутман Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер и др. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
143. Галахов В.А., Куцев С.В., Крючков В.А. Влияние давления формования на спекаемость субмикронных порошков тетрагонального диоксида циркония // Огнеупоры. – 1993. – №.2. – С. 5-11.
144. Ovid'Ko I. A., Valiev R.Z., Zhu Y.T. Review on superior strength and enhanced ductility of metallic nanomaterials // Progress in Materials Science. – 2018. – Т. 94. – С. 462-540.
145. Ubyivovk E.V. et al. HPT-induced shear banding and nanoclustering in a TiNiCu amorphous alloy // Materials Letters. – 2017. – Т. 209. – С. 327-329.

146. Lu D. et al. Hardness, Electrical Conductivity and Thermal Stability of Externally Oxidized Cu-Al₂O₃ Composite Processed by SPD // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2017. – Т. 26. – №. 5. – С. 2110-2117.
147. Archakov I.Y. et al. Microstructure and mechanical characteristics of nanostructured nickel-graphene composites processed by high pressure torsion //Reviews on Advanced Materials Science. – 2017. – Т. 50. – №. 1-2. – С. 13-23.
148. Evstifeev A.D. et al. High-rate erosion of Ti–6Al–4V ultrafine-grained titanium alloy obtained via intensive plastic torsional deformation //Physics of the solid state. – 2017. – Т. 59. – №. 9. – С. 1794-1797.
149. Клевцов Г.В. и др. Коррозионные свойства стали 45 в сероводородсодержащей среде после интенсивной пластической деформации кручением // Коррозия: материалы, защита. – 2016. – № 10. С. 13-17.
150. Matykina E. et al. Electrochemical anisotropy of nanostructured titanium for biomedical implants // Electrochimica Acta. – 2015. – Т. 176. – С. 1221-1232..
151. Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Valiev R.Z. Structure, strength, and electric conductivity of a Cu-Cr copper-based alloy subjected to severe plastic deformation // The Physics of Metals and Metallography. – 2015. – Т. 116. – №. 2. – С. 209-218.
152. Mavlyutov A.M. et al. Influence of the microstructure on the physicomechanical properties of the aluminum alloy Al–Mg–Si nanostructured under severe plastic deformation // Physics of the Solid State. – 2015. – Т. 57. – №. 10. – С. 2051-2058.
153. Валиев Р.З., Исламгалиев Р.К. Структура и механическое поведение ультрамелкозернистых металлов и сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 85. – №. 5. – С. 161-177.
154. Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation // Materials Science and Engineering: A. – 1993. – Т. 168. – №. 2. – С. 141-148.
155. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. — 272 с.

156. Валиев Р.З. Развитие равноканального углового прессования для получения ультрамелкозернистых металлов и сплавов // *Металлы*. – 2004. – №. 1. – С. 15-22.
157. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. A paradox of severe plastic deformation in metals // *Doklady Physics*. – МАИК Nauka/Interperiodica, 2001. – Т. 46. – №. 9. – С. 633-635.
158. Столяров В.В. и др. Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi, подвергнутых равноканальному угловому прессованию // *Физика металлов и металловедение*. – 2005. – Т. 100. – №. 6. – С. 91-102.
159. Столяров В.В., Валиев Р.З., Рааб Г.И., Прокофьев Е.А., Гундеров Д.В., Пушин В.Г., Юрченко Л.И., Прокошкин С.Д., Добаткин С.В., Хмелевская И.Ю., Трубицина И.Б. Патент РФ № 2266973. Способ получения ультрамелкозернистых сплавов титан-никель с эффектом памяти формы. - 2005.
160. Никулин С.А. и др. Структура и свойства субмикроструктурных циркониевых сплавов // V-я научно-практическая конференция «Цирконий: металлургия, свойства, применение», Ершово. – М.: МИФИ.- 2008.- 128 с.
161. Лукьянова Е.А. и др. Структура, механические и коррозионные свойства магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Zr после кручения под высоким давлением // *Металлы*. – 2017. – №. 6. – С. 11-22.
162. Lukyanova E.A. et al. Strengthening of age-hardenable WE43 magnesium alloy processed by high pressure torsion // *Materials Letters*. – 2016. – Т. 170. – С. 5-9.
163. Zel'dovich V. I. et al. Mechanical properties and the structure of chromium–zirconium bronze after dynamic channel-angular pressing and subsequent aging // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2016. – Т. 117. – №. 1. – С. 74-82.
164. Shangina D.V., Bochvar N. R., Dobatkin S. V. Aging processes in low-alloy bronzes after equal-channel angular pressing // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2016. – Т. 7. – №. 4. – С. 465-470.
165. Мурашкин М.Ю. и др. Усталостная прочность алюминиевого сплава с ультрамелкозернистой структурой, сформированной интенсивной пластической деформацией кручением // *Деформация и разрушение материалов*. – 2015. – №. 4. – С. 17-24.

166. Богомолов Д.И. и др. Структура материалов на основе халькогенидов висмута, полученных интенсивной пластической деформацией кручением // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2012. – №. 8. – С. 8-12.
167. Заворотнев Ю.Д. и др. Влияние дислокаций на структурный параметр порядка в кристалле при интенсивной пластической деформации кручением // *Физика и техника высоких давлений.* – 2016. Т. 26. – № 3-4. –С. 71-78.
168. Ганеев А.В., Корнеева Е.А., Валиев Р.З. Исследование наноструктурного состояния в стали 10, подвергнутой интенсивной пластической деформации кручением // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика.* – 2012. – Т. 29. – №. 23 (142), – С. 110-116.
169. Закирова А.А., Зарипова Р.Г., Семенов В.И. Структура и механические свойства углеродистых сталей, подвергнутых интенсивной пластической деформации кручением // *Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета.* – 2008. – Т. 11. – №. 2.
170. Подлесов В.В. СВС-экструзия и ее применение для получения изделий из тугоплавких металлов: дисс. канд. техн. наук: 01.04.17 / Подлесов Вадим Вениаминович// *Черноголовка.* - 1988. –161 с.
171. Scheck Y. B., Sytschev A. E. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* – Elsevier, 2017. – С. 172-173.
172. Столин А.М., Бажин П.М. Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) // *Теоретические основы химической технологии.* – 2014. – Т. 48. – №. 6. – С. 603-603.
173. Стельмах Л.С., Столин А.М. Методология математического моделирования СВС- технологий получения изделий // *В сб. мат-лов Всесоюз. шк. семинара по автоматизации химических исследований.* Тбилиси. – 1988. – С. 93.
174. Stelmakh L.S., Stoln A.M. *Mathematical modeling of SHS processes // All-Union School-Seminar on Automation of Chemical Studies.* – 1988. – С. 26.

175. Стельмах Л.С. Тепловые режимы экструзии реологически сложных тугоплавких соединений // Тепло-и массообмен в химически реагирующих системах: материалы междунар. шк. семинара. – 1989. – С. 21-30.
176. Жилиева Н.Н., Стельмах Л.С. Тепловые режимы СВС-прессования // Тепло- и массообмен в химически реагирующих системах: Материалы Межд. школы-семинара. Минск: ИТМО им. А.В.Лыкова АН БССР. – 1989. Т.2. - С. 44.
177. Стельмах Л.С., Столин А.М., Мержанов А.Г. Математическое моделирование СВС-экструзии. Ч. 1. Тепловые модели // Инженерно-физический журнал. – 1993. – Т. 64. – №. 3. – С. 83.
178. Стельмах Л.С., Столин А.М., Хусид Б.М. Реодинамика выдавливания вязких сжимаемых материалов // Инженерно-физический журнал. – 1991. – Т. 61. – №. 2. – С. 268-276.
179. Стельмах Л.С., Жилиева Н.Н., Столин А.М. Неизотермическая реодинамика при СВС-прессовании порошковых материалов // Инж.-физ. журнал. – 1991. – Т. 61. – №. 1. – С. 33.
180. Стельмах Л.С., Столин А.М. О квазистационарном режиме и предельных случаях горячей экструзии порошковых материалов // Докл. РАН. – 1992. – Т. 322. – №. 4. – С. 732-736.
181. Стельмах Л.С., Жилиева Н.Н., Столин А.М. Реодинамика и теплообмен горячего компактирования порошковых материалов // ИФЖ. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 612.
182. Стельмах Л.С., Жилиева Н.Н., Столин А.М. Математическое моделирование тепловых режимов силового СВС-компактирования // Инженерно-физический журнал. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 623-629.
183. Стельмах Л.С., Столин А.М. Математическое моделирование СВС-экструзии. Ч. 2. Реодинамические модели // Инженер.-физ. журн. – 1993. – Т. 64. – №. 3. – С. 90.
184. Стельмах Л.С., Столин А.М., Мержанов А.Г. Макрореологическая теория СВС-компактирования // Доклады АН. – 1995. – Т. 344. – №. 1. – С. 72.

185. Stelmakh L.S. et al. The peculiarities of densification of SHS materials with competition interaction between hydrodynamic and thermal factors // 3rd International Symposium on self-propagating high-temperature synthesis (SHS-95). – 1995. – С. 36.
186. Stelmakh L.S., Stolin A.M. Macrorheological theory of hot compaction of composites // Mechanics of composite materials. – 1996. – Т. 31. – №. 6. – С. 598-602.
187. Stolin A.M. et al. The phenomenological theory of high-temperature deformation of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) products // J. of Materials Synthesis and Processing. – 1995. – Т. 3. – №. 1. – С. 19-23.
188. Веденеев С.В. и др. Исследование технологических режимов экструзии высокотемпературных нагревательных элементов на основе MoSi_2 // Сб. научн. тр. «Силициды и их применение в технике». – 1990. – С. 59.
189. Стельмах Л.С. и др. Математическое моделирование твердофазной экструзии композиционных материалов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2009. – Т. 15. – №. 1.
190. Столин А.М., Стельмах Л.С., Жилиева Н.Н. Аналитическая модель напряженно-деформированного состояния осесимметричного упругого тела в условиях двумерного поля температур // Инженернофизический журнал. – 1989. – Т. 56. – №. 4. – С. 650-657.
191. Стельмах Л.С., Столин А.М. Термоупругие напряжения в конечном цилиндре в случае двумерного поля температур // Инж.-физ. журнал. – 1989. – Т. 56. – №. 4. – С. 695.
192. Стельмах Л.С. и др. Методика теплового расчета пресс-оснастки для СВС-компактирования и разработка технологических режимов // Энциклопедия инженера-химика. – 2009. – №. 12. – С. 16.
193. Стельмах Л.С. и др. Тепловой расчет пресс-оснастки для СВС-компактирования и выбор оптимальных технологических режимов // Инженерная физика. – 2010. – №. 1. – С. 25-33.
194. Stelmakh L.S., Stolin A.M., Dvoretiskii D.S. Nonisothermal method for calculating the mold equipment of an apparatus for compacting the hot products of self-propagating

- high-temperature synthesis // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2010. – Т. 44. – №. 2. – С. 192-200.
195. Стельмах Л.С., Столин А.М., Паршин Д.А. Особенности СВС-компактирования при использовании наноматериалов в качестве металлической связки // *Инженерная физика*. – 2010. – №. 7. – С. 30-36.
196. Беляева Н.А., Столин А.М., Стельмах Л.С. Режимы твердофазной экструзии вязкоупругих структурированных систем // *Инженерная физика*. – 2009. – №. 1. – С. 10-16.
197. Belyaeva N.A., Stolin A.M., Stel'makh L.S. Dynamics of solid-state extrusion of viscoelastic cross-linked polymeric materials // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2008. – Т. 42. – №. 5. – С. 565-574.
198. Беляева Н.А., Столин А.М., Стельмах Л.С. Динамика твердофазной экструзии вязкоупругого структурированного материала // *Теоретические основы химической технологии*. – 2008. – Т. 42. – №. 5. – С. 579-589.
199. Беляева Н.А. и др. Неустойчивые режимы деформирования при твердофазной экструзии вязкоупругих структурированных систем // *Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение" Российская академия наук"*, 2008. – Т. 420. – №. 6. – С. 777-780.
200. Беляева Н.А., Столин А.М., Стельмах Л.С. Кинетика уплотнения и структуризации в твердофазной экструзии вязкоупругой среды // *Инженерная физика*. – 2007. – №. 5. – С. 34-41.
201. Morsi K., McShane H. B., McLean M. Processing defects in hot extrusion reaction synthesis // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Т. 290. – №. 1-2. – С. 39-45.
202. Sheng L. Y. et al. Microstructure and mechanical properties of Ni₃Al fabricated by thermal explosion and hot extrusion // *Intermetallics*. – 2009. – Т. 17. – №. 7. – С. 572-577.
203. Sheng L. et al. Effect of extrusion process on microstructure and mechanical properties of Ni₃Al-B-Cr alloy during self-propagation high-temperature synthesis // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2012. – Т. 22. – №. 3. – С. 489-495.

204. Guo J. T. et al. Microstructure and mechanical properties of Ni₃Al and Ni₃Al–1B alloys fabricated by SHS/HE // *Intermetallics*. – 2011. – Т. 19. – №. 2. – С. 137-142.
205. Sheng L.Y. et al. Investigation on NiAl–TiC–Al₂O₃ composite prepared by self-propagation high temperature synthesis with hot extrusion // *Composites Part B: Engineering*. – 2013. – Т. 45. – №. 1. – С. 785-791.
206. Sheng L.Y. et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Ni₃Al/Al₂O₃ composite during self-propagation high-temperature synthesis and hot extrusion // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – Т. 555. – С. 131-138.
207. Анциферов В.Н. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов / В.Н. Анциферов, В.Е. Перельман. – М.: Наука, 2001. – 628 с.
208. Петросян Г.Л. Пластическое деформирование порошковых материалов – М.: Металлургия. – 1988. – 152 с.
209. Андриевский Р.А. Введение в порошковую металлургию. – Фрунзе, «Илим». – 1988. – 174 с.
210. Бажин П.М. СВС-экструзия многофункциональных электродных материалов для электроискрового легирования: дисс. канд. техн. наук: 01.04.17 / Бажин Павел Михайлович. - Черногловка, 2009. – 135 с.
211. Merzhanov A.G., Stolin A.M. Power SHS compacting and high-temperature rheodynamics // *Journal of engineering physics and thermophysics*. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 1057-1058.
212. Столин А.М., Бажин П.М., Пугачев Д. В. Реологическое поведение порошковых шихтовых материалов при холодном одноосном прессовании // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2008. – №. 4. – С. 28-31.
213. Stolin A.M., Bazhin P.M., Pugachev D.V. Cold uniaxial compaction of Ti-containing powders: Rheological aspects // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2008. – Т. 17. – №. 2. – С. 154-155.

214. Радомысельский И.Д., Щербань Н.И. Некоторые особенности уплотнения порошков на разных стадиях прессования // Порошковая металлургия. – 1980. – №. 11. – С. 12-19.
215. Мурашова Н.А. Особенности уплотняемости двухфазных порошковых композиций // Успехи современного естествознания. – 2004. – №. 4. – С. 12-16.
216. Залазинский А.Г., Поляков А.А., Поляков А.П. О пластическом сжатии пористого тела // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 2003. – №. 1. – С. 123-134.
217. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. – Черногловка: ИСМАН, 1998.
218. Михеев М.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов на основе дисилицида молибдена в условиях давления со сдвигом: дисс. канд. техн. наук: 01.04.17 / Михеев Максим Валерьевич. – Черногловка, 2017. – 141 с.
219. Михеев М.В. и др. Влияние титана на реологические свойства материалов на основе MoSi_2 , полученных методом СВС // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – №. 2. – С. 173-173.
220. Михеев М.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов на основе дисилицида молибдена в условиях давления со сдвигом: автореф. дисс. канд. техн. наук: 01.04.17 / Михеев Максим Валерьевич. – Черногловка, 2017. – 23 с.
221. Бажин П.М. и др. О конкуренции процессов сдвигового деформирования и объемного уплотнения металлокерамических материалов при СВС-экструзии // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2012. – Т. 18. – №. 2. – С. 226-234.
222. Stolin A.M., Stel'makh L.S. Mathematical modeling of SHS compaction/extrusion: An autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – Т. 13. – №. 1. – С. 53-70.
223. Стельмах Л.С., Столин А.М., Баронин Г.С. Математическое моделирование твердофазной экструзии композиционных материалов // Перспективные материалы. – 2008. – №. 6. – С. 279-284.

224. Столин А.М., Стельмах Л.С. Математические модели СВС-технологий // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика: Сб. тр.–Черноголовка. – 2001. – С. 122.
225. Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем / А.А. Самарский. – М.: Наука, 1971.
226. Stolin A.M. et al. Hot forging of MAX compounds SHS-produced in the Ti-Al-C system // International journal of self-propagating high-temperature synthesis. – 2009. – Т. 18. – №. 3. – С. 194-199.
227. Галышев С.Н., Столин А.М., Бажин П.М. Получение интерметаллидных материалов на основе алюминид никеля методом свободного СВС-сжатия // Инженерная физика. – 2009. – №. 9. – С. 25-28.
228. Галышев С.Н. и др. Синтез металлокерамики на основе Ti-Al-C в условиях свободного СВС-сжатия // Перспективные материалы. – 2010. – №. 2. – С. 81-86.
229. Галышев С.Н. и др. Получение материалов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC методами СВС // Композиты и наноструктуры. – 2012. – №. 2. – С. 5-10.
230. Бажин П.М. и др. Композитная нанокерамика, полученная методом СВС-экструзии // Доклады академии наук. – Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Наука, 2010. – Т. 430. – №. 5. – С. 650-653.
231. Stolin A.M., Bazhin P.M. SHS extrusion: an overview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Т. 23. – №. 2. – С. 65-73.
232. Столин А.М., Бажин П.М., Алымов М.И. Получение наноструктурных композиционных керамических материалов и изделий в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – №. 9-10. – С. 6-18.
233. Бажин П.М. и др. Особенности получения длинномерных изделий из керамического материала с наноразмерной структурой методом СВС-экструзии // Перспективные материалы. – 2014. – №. 11. – С. 73-80.

234. Kovalev D.Y., Shkiro V.M., Ponomarev V.I. Dynamics of phase formation during combustion of Zr and Hf in air // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2007. – Т. 16. – №. 4. – С. 169-174.
235. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Ponomarev V.I., Khomeko I.O., Zanevskii Y.V., Chernenko S.P., Smykov L.P., Cheremukhina G.A. Dynamic X-ray diffraction of phase formation during self-propagating high-temperature synthesis // *Доклады Академии наук*. – 1995. – Т. 328. – С. 72.
236. Пономарев В.И., Хоменко И.О., Мержанов А.Г. Лабораторный метод динамической рентгенографии // *Кристаллография*. – 1995. – Т. 40. – №. 1. – С. 14-17.
237. Мержанов А.Г. и др. Динамическая рентгенография фазовых превращений при синтезе интерметаллидов в режиме теплового взрыва // *Доклады акад. наук*. – 1998. – С. 203.
238. Галышев С.Н. Структурообразование и формуемость материалов на основе МАХ-фаз системы Ti–Al–C, полученных в режиме горения и высокотемпературного деформирования: дисс. канд. техн. наук: 01.04.17, 05.16.09 / Галышева Сергея Николаевича. - Черногловка, 2015. – 107 с.
239. Столин А.М., Бажин П.М., Хайрулина Р.В. Использование процесса СВС-экструзии для получения композитной нанокерамики // *Перспективные материалы*. – 2012. – №. 2. – С. 77-82.
240. Галышев С.Н. и др. Влияние масштабного фактора на формуемость, фазовый состав и микроструктуру материала на основе МАХ-фазы системы Ti–Al–C // *Перспективные материалы*. – 2015. – №. 11. – С. 63-70.
241. Pazniak A. et al. Dense Ti_3AlC_2 based materials obtained by SHS-extrusion and compression methods // *Ceramics International*. – 2019. – Т. 45. – №. 2. – С. 2020-2027.
242. Чижиков А.П. СВС-экструзия оксидной керамики, дисперсно-упрочненной частицами боридов и карбидов: дисс. канд. техн. наук: 01.04.17 / Чижиков Андрей Павлович. – Черногловка, 2019. – 138 с.

243. Straumal B.B. et al. Diffusive and displacive phase transitions in Ti–Fe and Ti–Co alloys under high pressure torsion // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Т. 735. – С. 2281-2286.
244. Semenova I.P. et al. Fracture toughness at cryogenic temperatures of ultrafine-grained Ti-6Al-4V alloy processed by ECAP // *Materials Science and Engineering: A*. – 2018. – Т. 716. – С. 260-267.
245. Ovid'Ko I.A., Valiev R.Z., Zhu Y.T. Review on superior strength and enhanced ductility of metallic nanomaterials // *Progress in Materials Science*. – 2018. – Т. 94. – С. 462-540.
246. Утяшев Ф.З. и др. Определение деформации, накопленной при равноканальном угловом прессовании, с учетом ее составляющих // *Деформация и разрушение материалов*. – 2018. – №. 10. – С. 2-10.
247. Valiev R.Z. et al. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation: ten years later // *Jom*. – 2016. – Т. 68. – №. 4. – С. 1216-1226.
248. Valiev R.Z. et al. Fundamentals of superior properties in bulk nanoSPD materials // *Materials Research Letters*. – 2016. – Т. 4. – №. 1. – С. 1-21.
249. Исламгалиев Р.К., Нестеров К.М., Валиев Р.З. Структура, прочность и электропроводность медного сплава системы Cu–Cr, подвергнутого интенсивной пластической деформации // *Физика металлов и металловедение*. – 2015. – Т. 116. – №. 2. – С. 219-219.
250. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk nanostructured materials // *Fundamental and Applications*, TMS-Wiley, Hoboken (NJ). – 2014.
251. Бажин П.М. и др. СВС-экструзия высокотвердой наноструктурированной керамики на основе Al_2O_3 - ZrO_2 -TiC-TiB₂ // *Композиты и наноструктуры*. – 2018. – Т. 10. – №. 4. – С. 145-150.
252. Столин А.М. и др. Электродные материалы на основе МАХ-фазы системы Ti–Al–C // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т. 52. – №. 10. – С. 1069-1072.
253. Технологическое горение / под ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. – 2018 г. П.М. Бажин, А.М. Столин Глава 15. Современные направления практического

использования высокотемпературного сдвигового деформирования порошковых материалов в технологии СВС. С. 372-394

254. Kota S. et al. Synthesis and characterization of the atomic laminate Mn_2AlB_2 // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Т. 38. – №. 16. – С. 5333-5340.

255. Hossein-Zadeh M., Mirzaee O., Mohammadian-Semnani H. An investigation into the microstructure and mechanical properties of V_4AlC_3 MAX phase prepared by spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2019. – Т. 45. – №. 6. – С. 7446-7457.

256. Chen X., Bei G. Toughening mechanisms in nanolayered MAX-phase ceramics — A review // *Materials*. – 2017. – Т. 10. – №. 4. – С. 366.

257. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX-phases // *Annual review of materials research*. – 2011. – Т. 41. – С. 195-227.

258. Sun Z. M. et al. Microstructure and mechanical properties of porous Ti_3SiC_2 // *Acta materialia*. – 2005. – Т. 53. – №. 16. – С. 4359-4366.

259. Higashi M. et al. Anisotropic plastic deformation of single crystals of the MAX phase compound Ti_3SiC_2 investigated by micropillar compression // *Acta Materialia*. – 2018. – Т. 161. – С. 161-170.

260. Galvin T. et al. Molten salt synthesis of MAX phases in the Ti-Al-C system // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Т. 38. – №. 14. – С. 4585-4589.

261. Ковалев Д.Ю. и др. Фазообразование в системе Ti-Al-C при СВС // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2017. – №. 4. – С. 11-18.

262. Bazhin P.M. et al. Combustion of Ti-Al-C compacts in air and helium: A TRXRD study // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2016. – Т. 25. – №. 1. – С. 30-34.

263. Аверичев О.А. СВС-экструзия длинномерных изделий из материалов на основе МАХ-фазы в системе Ti-Al-C: дисс. канд. техн. наук: 01.04.17 / Аверичев Олег Андреевич. - Черноголовка, 2017. - 155 с.

264. Бажин П.М., Столин А.М. СВС-экструзия материалов на основе МАХ-фазы Ti-Al-C // *Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук"*, 2011. – Т. 439. – №. 5. – С. 630-632.

265. П.М. Бажин и др. Получение керамических материалов на основе $TiC-W_2C-Co$ методом СВС-экструзии // Новые огнеупоры. – 2017. – №1. – С.21-24.
266. Левашов Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учеб. пособие / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина и др. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.
267. Константинов А.С. Изучение влияния состава исходной смеси, дисперсности титана и технологических параметров СВС-экструзии на качество и микроструктуру длинномерных стержней из материалов на основе $Ti-B$: дисс. магистр. / Константинов Александр Сергеевич – Уфа, 2016. – 88 с.
268. Konstantinov A.S. et al. $Ti-B$ -based composite materials: properties, basic fabrication methods, and fields of application // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – Т. 108. – С. 79-88.
269. Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М. Перспективы применения металлокерамических $Ti-B$ композиционных материалов в качестве современных огнеупорных материалов // Новые огнеупоры. – 2017. – №. 3. – С. 42-43.
270. Константинов А.С. и др. СВС-экструзия длинномерных стержней на основе TiB/Ti // Вестник СамГТУ. Серия «Технические науки». – 2017. – №. 4. – С. 34-38.
271. Vazhin P. et al. Ceramic $Ti-B$ composites synthesized by combustion followed by high-temperature deformation // Materials. – 2016. – Т. 9. – №. 12. – С. 1027.
272. Болоцкая А.В. и др. Влияние наночастиц нитрида алюминия на структуру, фазовый состав и свойства материалов на основе TiB/Ti , полученных методом СВС-экструзии // Перспективные материалы. – 2019. – №. 1. – С. 73-80.
273. Vazhin P.M. et al. Nanostructured ceramic composite rods: Synthesis, properties and application // Ceramics International. – 2019. – Т. 45. – №. 7. – С. 9297-9301.
274. Stolin A.M. et al. Synthesis and characterization of $Al_2O_3-ZrO_2$ -based eutectic ceramic powder material dispersion-hardened with ZrB_2 and WB particles prepared by SHS // Ceramics International. – 2018. – Т. 44. – №. 12. – С. 13815-13819.
275. Чижиков А.П. и др. Разработка и получение оксидной керамики методом СВС-экструзии // Новые огнеупоры. – 2015. – №. 3. – С. 54.

276. Столин А.М., Стельмах Л.С. Общие принципы математического моделирования СВС-технологий // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 20. – №. 4. – С. 684-692.
277. Новиков А.С., Панкин А.Г., Шулов В.А. Получение, свойства и перспективы применения МАХ-материалов на основе титана // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – №. 11. – С. 24-34.
278. Бажин П.М., Стельмах Л.С., Столин А.М. Влияние степени деформации на формирование МАХ-фазы в материалах на основе Ti–Al–C при СВС-экструзии // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – №. 3. – С. 330-335.
279. Столин А.М. и др. Получение крупногабаритных компактных плит из керамических порошковых материалов методом свободного СВС-сжатия // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Наука, 2018. – Т. 480. – №. 6. – С. 681-683.
280. Stolin A.M. et al. Production of Large Compact Plates from Ceramic Powder Materials by Free SHS Compaction // Doklady Chemistry. – Pleiades Publishing, 2018. – Т. 480. – №. 2. – С. 136-138.
281. Bazhin P.M., Stolin A. M. SHS of powder materials of refractory inorganic compounds under the combined action of pressure and shear // Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations. – 2018. – С. 21-22.
282. Столин А.М., Бажин П.М., Алымов М.И. Исследование деформирования продуктов СВС в условиях горения // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – №. 6. – С. 672-678.
283. Левинский Ю.В. Металлические порошки и порошковые материалы: Справочник / Ю.В. Левинский. – Экомет, 2005. – 520 с.
284. Юхвид В.И. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2006. – №. 5. – С. 62-78.
285. Yukhvid V.I. et al. Centrifugal SHS-metallurgy of nitrogen steels // Letters on materials. – 2018. – Т. 8. – №. 4. – С. 499-503.

286. Юхвид В.И. и др. СВС-металлургия композиционных материалов на основе Nb-Si // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2017. – №. 6. – С. 31-39.
287. Gorshkov V.A. et al. Preparation of magnesium aluminate spinel by self-propagating high-temperature synthesis metallurgy methods // Inorganic Materials. – 2017. – Т. 53. – №. 10. – С. 1046-1052.
288. Юхвид В.И. и др. СВС-металлургия оксинитрида алюминия и последующая его очистка от примесей // Письма о материалах. – 2017. – Т. 7. – №. 3. – С. 332-336.
289. Санин В.Н. и др. СВС-металлургия литых высокоэнтропийных сплавов на основе переходных металлов // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книго-распространительский центр Наука, 2016. – Т. 470. – №. 4. – С. 421– 426.
290. Mikheev M.V., Bazhin P.M., Stolin A.M. Influence of Ti doping on the moldability of hot MoSi₂-based composites // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2015. – Т. 24. – №. 2. – С. 102-105.
291. Столин А.М. и др. Синтез силицидной керамики на основе дисилицида молибдена в режиме горения в условиях высокотемпературного деформирования // Новые огнеупоры. – 2016. – №. 6. – С. 56-61.
292. Бажин П.М., Столин А.М., Саранцев В. В. Изучение формуемости композитной нанокерамики // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2012. – №. 43. – С. 51-56.
293. Галышев С.Н. Структурообразование и формуемость материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C, полученных в режиме горения и высокотемпературного деформирования: автореф. дисс. канд. техн. наук: 01.04.17, 05.16.09 / Галышева Сергея Николаевича. - Черноголовка, 2015. – 24 с.
294. Zhang L. C., Attar H. Selective laser melting of titanium alloys and titanium matrix composites for biomedical applications: a review // Advanced Engineering Materials. – 2016. – Т. 18. – №. 4. – С. 463-475.

295. Chandran K.S. R., Panda K.B., Sahay S.S. TiB w-reinforced Ti composites: processing, properties, application prospects, and research needs // *Jom.* – 2004. – Т. 56. – №. 5. – С. 42-48.
296. Liu B. et al. Preparation and mechanical properties of particulate-reinforced powder metallurgy titanium matrix composites // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2007. – Т. 38. – №. 11. – С. 2825-2831.
297. Шляпин С.Д., Гусев Д.Е., Сенкевич К.С., Мамаев В.С. Структура и свойства сварных соединений сплавов на основе никелида титана TiNi // *Технология легких сплавов.* - 2008. - № 3. - С. 65-73.
298. Иванов Д.А., Шляпин С.Д., Вальяно Г.Е., Федорова Л.В. Особенности гранулирования алюминиевой пудры ПАП-2 в технологии порошкового композиционного материала Al-Al₂O₃ со слоистой структурой // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* - 2017. - № 4. - С. 37-43.
299. Merzhanov A.G. Solid flames: discoveries, concepts, and horizons of cognition // *Combustion Science and Technology.* – 1994. – Т. 98. – №. 4-6. – С. 307-336.
300. Bridgman P.W. Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure // *Physical Review.* – 1935. – Т. 48. – №. 10. – С. 825.
301. Zhorin V.A. et al. Movement of substance on bridgeman anvils at high-pressure in combination with shear strain // *Fizika tverdogo tela.* – 1975. – Т. 17. – №. 2. – С. 393-396.
302. Столин А.М. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошка карбида титана в условиях давления со сдвигом // *Неорганические материалы.* – 2018. – Т. 54. – №. 6. – С. 547-553.
303. Stolin A.M. et al. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Titanium Carbide Powder under Pressure–Shear Conditions // *Inorganic Materials.* – 2018. – Т. 54. – №. 6. – С. 521-527.
304. Бажин П.М. и др. Синтез порошкового материала на основе MoSi₂ в условиях воздействия давления со сдвигом // *Новые огнеупоры.* – 2018. – №. 10. – С. 65-67.

305. Bazhin P.M. et al. Features of the structure of a TiB_2 -based powder material obtained under self-propagating high-temperature synthesis and shear deformation // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. – Т. 347. – №. 1. – С. 012031.
306. Бажин П.М. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях совместного действия давления со сдвигом // Доклады академии наук, Химическая технология. – 2017. – Т. 473. – №. 5. – С. 568-571.
307. Bazhin P.M. et al. Self-propagating high-temperature synthesis under the combined action of pressure and shear // Doklady Chemistry. – Pleiades Publishing, 2017. – Т. 473. – №. 2. – С. 95-97.
308. Bazhin P.M., Stolin A.M., Konstantinov A.S. The impact of mechanical effects on granulometric composition of TiB-based materials // Advanced Materials & Technologies. – 2017. – №. 3. – С. 40-43.
309. Konstantinov A.S. et al. The Specifics of Synthesis and Structure of Titanium Carbide Powder Produced by the SHS-Grinding Method in a Closed Reactor // Advanced Materials & Technologies. – 2017. – №. 4. – С. 18-21.
310. Bazhin P.M. et al. The effect of mechanical treatment on the phase formation of the synthesized material based on molybdenum disilicide // Advanced Materials & Technologies. – 2016. – №. 1. – С. 4-8.
311. Столин А.М. и др. Синтез модифицирующих добавок на основе тугоплавких материалов в условиях горения и последующего высокотемпературного деформирования // Новые огнеупоры. – 2016. – №.3. – С.72-73.
312. Столин А.М. и др. Синтез силицидной керамики на основе дисилицида молибдена В режиме горения В условиях высокотемпературного деформирования //Новые огнеупоры. – 2016. – №. 6. – С. 56-61.
313. Столин А.М. и др. Синтез силицидной керамики на основе дисилицида молибдена в режиме горения в условиях механических воздействий // Новые огнеупоры. – 2015. – №. 3. – С. 51-52.
314. Верхотуров А.Д., Коневцов Л.А., Иванов В.И. Исследование процесса формирования легированного слоя и его свойств при электроискровом

- легирования твердых сплавов металлами IV-VI групп // Труды ГОСНИТИ. – 2013. – Т. 111. – №. 2. – С. 089-097.
315. Кудряшов А.Е. и др. Перспективы применения электродных СВС-материалов и технологии электроискрового легирования для упрочнения прокатных валков // Черные металлы. – 2013. – №. 10. – С. 61-69.
316. Zamulaeva E.I. et al. Comparative investigation of antibacterial yet biocompatible Ag-doped multicomponent coatings obtained by pulsed electrospark deposition and its combination with ion implantation // *Ceramics International*. – 2018. – Т. 44. – №. 4. – С. 3765-3774.
317. Loginov P.A. et al. Hybrid metallic nanocomposites for extra wear-resistant diamond machining tools // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2018. – Т. 71. – С. 36-44.
318. Кирюханцев-Корнеев Ф.В. и др. Влияние легирования электродов TiCNiCr добавкой Eu₂O₃ на процесс формирования электроискрового покрытия // Письма в Журнал технической физики. – 2018. – Т. 44. – №. 16. – С. 104-110.
319. Kiryukhantsev-Korneev P.V. et al. Structure and properties of tribological coatings in Cu-B system // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2014. – Т. 115. – №. 7. – С. 716-722.
320. Manakova O.S., Kudryashov A.E., Levashov E.A. On the application of dispersion-hardened SHS electrode materials based on (Ti, Zr) C carbide using electrospark deposition // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2015. – Т. 51. – №. 5. – С. 413-421.
321. Химухин С.Н. Формирование структуры слоя на металлах и сплавах при электроискровой обработке / С.Н. Хумунин. – Изд-во ДВГУПС, 2010. – 240 с.
322. Григошов В.Л. Процессы порошковой металлургии. Порошковая металлургия высоколегированных сплавов: Учеб. пособие / В. Л. Гиршов. – М-во образования Рос. Федерации, С.-Петерб. гос. политех. ун-т. СПб, 2003. – 152 с.
323. Андриевский Р.А. Тугоплакие соединения - новые подходы и результаты. В сборнике: Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016", XI семинар "Термодинамика и материаловедение" Сателлит XX Менделеевского съезд по

общей и прикладной химии: сборник трудов конференции. Научный редактор: В.Л. Кожевников. 2016. С. 12.

324. Андриевский Р.А. Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты // Успехи физических наук. – 2017. – Т. 187. – №. 3. – С. 296–310.

325. Верхотуров А.Д. и др. Электродные материалы при ЭИЛ: влияние на эрозию и свойства легированного слоя и критерии оценки эффективности // Технический сервис машин. – 2018. – Т. 131. – С. 209-222.

326. Ivanov V.I., Verkhoturov A.D., Konevtsov L.A. The development of criteria for evaluating the effectiveness of the surface layer formation and its properties in the process of electrospark alloying. Part I. The state of the issue. Kinetic and functional criteria of the efficiency of a doped layer's formation // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2017. – Т. 53. – №. 3. – С. 218-223.

327. Верхотуров А.Д. и др. К вопросу формирования жаро-, износо-, коррозионностойких поверхностных слоев при электроискровом легировании Ti-сплавов // Metallurgy машиностроения. – 2016. – №. 2. – С. 37-40.

328. Пантелеенко Ф.И. и др. Создание композиционных покрытий на основе карбида титана электроискровым легированием // Электронная обработка материалов. – 2011. – Т. 47. – №. 4. – С. 106-115.

329. Пантелеенко Ф.И. и др. Нанесение карбидных покрытий на режущий инструмент с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискрового легирования ЭИЛ // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2012. – №2 (86) – С.24-28.

330. Реут О.П. и др. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискровой обработки для нанесения композиционных покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2007. – №. 12. – С. 49-56.

331. Столин А.М., Мержанов А.Г. Новые износо-и коррозионностойкие электродные материалы для электроискрового легирования, полученные методом СВС-экструзии // Техника машиностроения. – 2003. – №. 1. – С. 15-29.

332. Bajin P.M. et al. The research of structure and mechanical properties of superhard electro-spark coatings for hardwearing mining tools // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 112. – №. 1. – С. 012021.
333. Бажин П.М. и др. Электроискровые покрытия, полученные керамическими СВС-электродными материалами с наноразмерной структурой // Электронная обработка материалов. – 2016. – Т. 52. – №. 3. – С. 217–224.
334. Бажин П.М. и др. Структура, свойства и применение защитных металлокерамических покрытий, полученных электроискровым легированием и электродуговой наплавкой // Новые огнеупоры. – 2017. – №. 8. – С. 31-36.
335. Логинов П.А. и др. Особенности получения спеченных электродов состава $Ti-Ti_3P-CaO$ и их применение в технологии импульсной электроискровой обработки титана // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – №. 4. – С. 45-58.
336. Бажин П.М. и др. Керамические электроискровые покрытия, полученные СВС-электродами на основе МАХ-фазы $Ti-Al-C$ // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2018. – Т. 14. – №. 8. – С. 359-362.
337. Galyshev S.N. et al. High-Temperature Firing of Composite Based on the Max-Phase of the $Ti-Al-C$ System // Refractories and Industrial Ceramics. – 2018. – Т. 58. – №. 5. – С. 557-561.
338. Vazhin P.M. et al. Preparation of Ceramic Materials Based on $TiC-W_2C-Co$ by SHS-Extrusion // Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – Т. 58. – №. 1. – С. 35-38.
339. Бажин П.М. и др. Разработка защитных покрытий для повышения стойкости прессовой оснастки при производстве огнеупорных материалов и изделий // Новые огнеупоры. – 2016. – №. 3. – С.50-51.
340. Бажин П.М. и др. Увеличение ресурса работы ножей свеклоуборочного комбайна методом электроискрового легирования СВС-электродами // Международный журнал "Материалы, технологии, инструменты". – 2014. – Т.19 – №. 1. – С. 82-86.

341. Бажин П.М., Столин А.М. Упрочнение деталей сельскохозяйственных машин методом электроискрового легирования СВС-электродами // Сельский механизатор. – 2014. – № 6. – С. 38-40.
342. Бажин П.М., Столин А.М. Получение методом СВС-экструзии электродов для электроискрового легирования. Свойства и перспективы применения // Труды ГОСНИТИ. – 2010. – Т. 106. – С. 125-127.
343. Сараев Ю.Н. и др. Рентгеноструктурное исследование покрытий, полученных электродуговой наплавкой композиционного порошка на основе карбида титана // Сварочное производство. – 2000. – №. 8. – С. 21-23.
344. Сараев Ю.Н. и др. Особенности формирования структуры и свойства порошковых покрытий, содержащих карбид титана, при дуговой наплавке // Сварочное производство. – 1999. – №. 8. – С. 19-23
345. Каковкин О.С., Дарахвелидзе Ю.Д., Старченко Г.Г. Особенности легирования наплавленного металла карбидом титана при дуговой износостойкой наплавке // Сварочное производство. – 1989. – №. 5. – С. 41-42.
346. Stolin A.M. et al. Deposition of protective coatings by electric arc cladding with SHS electrodes // Welding International. – 2015. – Т. 29. – №. 8. – С. 657-660.
347. Столин А.М. и др. Нанесение защитных покрытий электродуговой наплавкой СВС-электродами // Сварочное производство. – 2014. – №. 8. – С. 52-56.
348. Бажин П.М., Столин А. М., Титов Н. В. Композиционные защитные покрытия на основе $TiC-W_2C-Co$, полученные электродуговой наплавкой СВС-электродами на деталях сельскохозяйственной техники // Композиты и наноструктуры. – 2016. – Т. 8. – №. 1. – С. 58-65.
349. Kolomeychenko A.V. et al. The microstructure of composite cermet coatings produced by carbo-vibroarc surfacing // Welding international. – 2017. – Т. 31. – №. 9. – С. 739-742.
350. Титов Н.В. и др. Повышение ресурса долот лемехов плугов электродуговой наплавкой СВС-электродами // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2016. – №. 12. – С. 19-23.

351. Mileiko S.T. et al. Silicide-Molybdenum Fibrous Composites: Fracture Toughness and Creep Resistance // *Research and Reports on Metals*. – 2017. – V.1. – №. 2.
352. Милейко С.Т. и др. Получение силицид-молибденовых композитов методом внутренней кристаллизации // *Композиты и наноструктуры*. – 2014. – Т. 6. – №. 4. – С. 185-197.
353. Mileiko S.T. Speeding up creep tests of novel high temperature composites // *Proc. of the 15th Int. Conf. on Experimental Mechanics (ICEM-15)*, Porto, July 22–27. – 2012. – С. 13-14.

ПРИЛОЖЕНИЯ

«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор по научно-техническому
 развитию ЗАО «Мелита-К»
 Богуславский Б.З.


 « 30 марта » 2019г

АКТ

**внедрения результатов научно-исследовательских работ
 Бажина Павла Михайловича**

Настоящим актом подтверждаем, что в ЗАО «Мелита-К» согласно договору № 22/к от 21.06.2010 г. организован участок упрочнения деталей и инструмента методом электроискрового легирования (ЭИЛ) с использованием СВС-электродов, разработанных по технологии СВС-экструзии.

Использовались следующие составы СВС-электродов: TiC-Co, TiC-Fe, TiB₂-Ti, TiC-TiB₂-(Al₂O₃-ZrO₂). Участок укомплектован СВС-электродами диаметром Ø 2-3 мм, длиной 40±5 мм, предназначенных для нанесения методом ЭИЛ износостойких покрытий на рабочие кромки режущего инструмента (ножи, сверла, фрезы, метчики, резцы и др.), штамповой оснастки и различных деталей машин из углеродистых, легированных, быстрорежущих сталей.

На основе проведенных работ установлено, что с учетом затрат по упрочнению режущих кромок и стоимости СВС-электрода, стоимость обработанного инструмента возрастает на 20-25 %. Увеличение твердости режущей кромки инструмента возрастает 1,5-1,6 раза, за счет чего ресурс инструмента возрастает в 2 - 3 раза.

По специальным заказам ЗАО «Мелита-К» выпускает в год до 200 охотничьих ножей повышенного качества с режущей кромкой, упрочненной методом ЭИЛ в сочетании с ультразвуковой виброковкой.

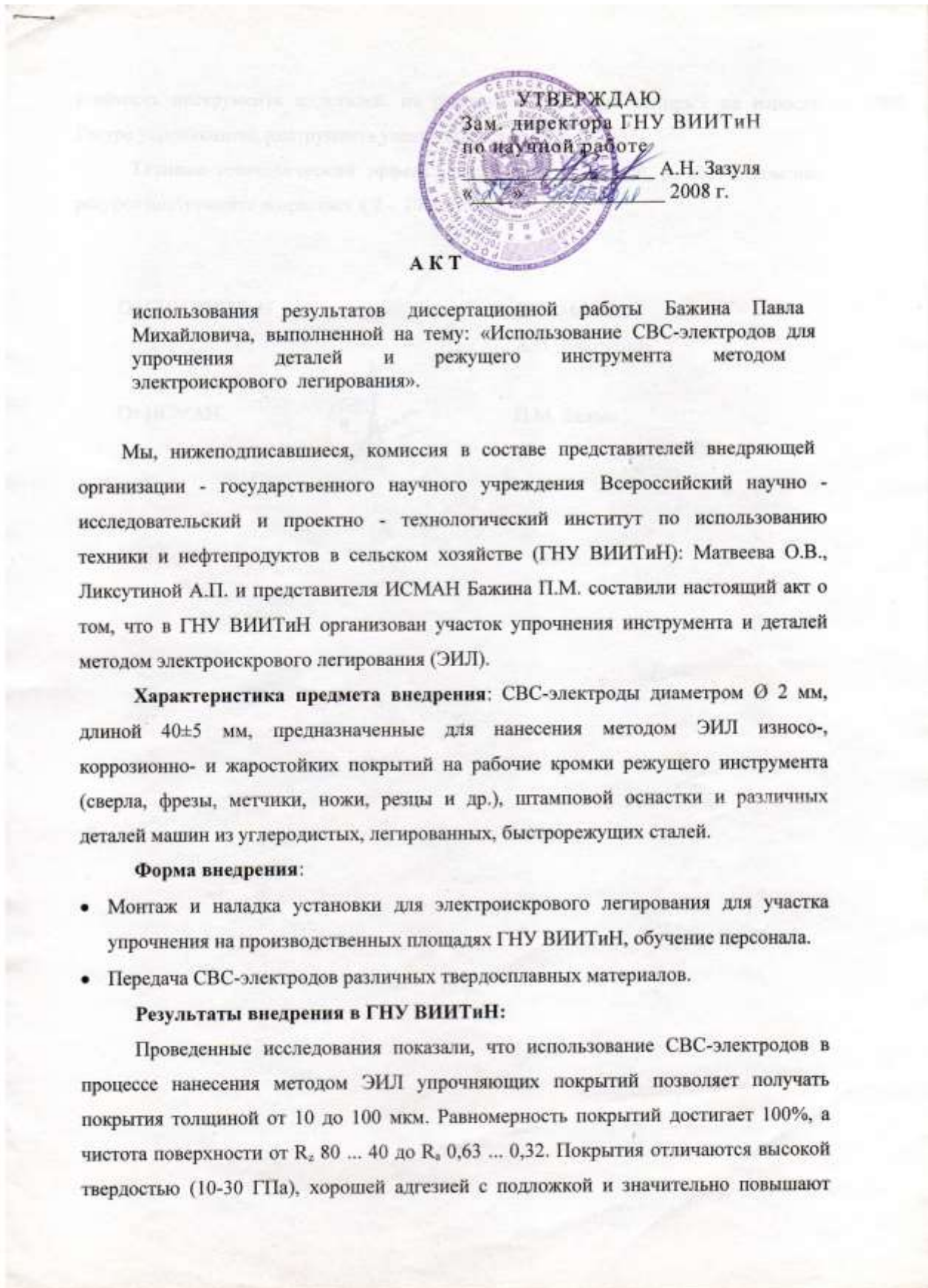
Главный Инженер

Начальник лаборатории




Баков В.А.

Вагапов И.К.



стойкость инструмента и деталей, на рабочие поверхности которых их наносят. Ресурс упрочненного инструмента увеличивается от 2 до 10 раз.

Технико-экономический эффект: Увеличение стойкости, и, соответственно, ресурса инструмента возрастает в 2 – 10 раз.

От ГНУ ВИИТиН



О.В. Матвеев

А.П. Ликсутина

От ИСМАН



П.М. Бажин



Общество с ограниченной ответственностью
«Идеал»

ИНН 7622012036, КПП 762201001
152040, Ярославская область, Переславский район, д. Красная Деревня, ул. Совхозная д. 36
Р/сч. №40702810710680006033 Фискал №2652 ВТБ 24 (ПАО) Г.ВОРОНЕЖ, БИК042007738, ю.сч.: 30101810100000000738
Тел./факс.: +7(48535) 6-03-87; 6-22-56; 6-09-95, e-mail: info@ideal-zoo.com, www.ideal-zoo.com

Исх.№ 8 от 12.04. 2018 г.

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук

АКТ
испытаний молотков дробилки Н-119/2

Настоящий Акт испытаний составлен по результатам сравнительных испытаний молотков, установленных в Дробилке молотковой Н119/2, мощностью 30 кВт, производительность дробления 1 т/час сухих древесных опилок. Данная дробилка используется в составе линии гранулирования опилок, общей производительностью 1т/час древесных гранул.

Целью испытаний является выбор технологии, по которой увеличивается износостойкость и сроки работы рабочей части Молотковой дробилки, снижается себестоимость выпускаемой продукции - древесных гранул.

Упрочнение молотков, установленных в Дробилке молотковой Н119/2, изготовленных из стали 40Х, осуществлялось методом электроискрового легирования СВС-электродами в лаборатории пластического деформирования ИСМАН.

Состав электродов:

- TiВ + 30 % Ti;
- TiС + 30 % Ni/Cr;
- TiС + 30 % Со.

В результате испытаний было установлено, что срок работы упрочненных молотков увеличился на 70%, по сравнению с молотками, не обработанными методом электроискрового легирования. Это существенным образом влияет на увеличение срока работы Дробилки молотковой Н119/2, до осуществления планового ремонта по замене рабочей части – молотков, что ведет к снижению трудозатрат по обслуживанию технологической линии и в конечном итоге снижает себестоимость выпускаемой продукции.

Метод электроискрового легирования применительно к молоткам Дробилки молотковой Н119/2 является приемлемой и перспективной технологией для увеличения общего времени работы рабочей части данной дробилки. ООО «Идеал» готовы сотрудничать с ИСМАН.

Управляющий ООО «Идеал» индивидуальный предприниматель  Иванов А.Н.

Главный инженер ООО «Идеал»  Калинин А.В.

Зав. лабораторией пластического деформирования ИСМАН  Столин А.М.

С.н.с. лаборатории пластического деформирования ИСМАН  Бажин П.М.

М.н.с. лаборатории пластического Деформирования ИСМАН  Чижиков А.П.



Данный акт является результатом проведенных исследований, выполненных в лаборатории пластического деформирования ИСМАН. В ходе работ были получены следующие результаты: ...

- Среды легирования:
 - Ni - 40 г/г Fe
 - Ni - 20 г/г NiCr
 - Ni - 30 г/г Cu

В результате проведенных работ было установлено, что время работы рабочей части молотковой дробилки Н119/2 увеличилось на 70% по сравнению с исходным состоянием. Это связано с тем, что электроискровое легирование позволило увеличить твердость рабочей части молотка, что привело к снижению износа и увеличению срока службы рабочей части дробилки.

«Утверждаю»
 Директор ИСМАН РАН
 д.ф.-м.н.

 Ю.А. Гордополов

«Утверждаю»
 Генеральный директор
 ОАО «ММП им. В.В. Чернышева»
 д.т.н.

 А.С. Новиков

Протокол
о намерениях по вопросу
реализации в практической деятельности
результатов исследований в области
МАХ-материалов при проектировании
модернизации и изготовлении
перспективных ГТД.


В феврале 2010г. выполнен визит специалистов ОАО «ММП им. В.В. Чернышева» в ИСМАН РАН. По результатам обмена информацией об исследованиях, проблемах и направлениях работ по разработке ГТД 5-го поколения и перспективах применения МАХ-материалов решили:

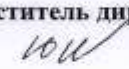
1. Определить приоритетные направления и номенклатуру деталей для использования преимуществ МАХ-материалов, получаемых по технологии СВС.


Отв.: Гл. конструктор НТКЦ, Гл. металлург, Гл. технолог
 ОАО «ММП им. В.В. Чернышева»
 Срок: апрель 2010г.

2. Подготовить и согласовать план работ по внедрению покрытия из МАХ-материалов на лопатки ротора турбины 1ст дв. РД33 МК с нанесением методом магнетронного вакуумного распыления с последующей высокопоточной импульсной ионно-лучевой обработкой по технологии ОАО «ММП им. В.В. Чернышева».


Отв.: Гл. конструктор НТКЦ ОАО «ММП им. В.В. Чернышева»
 Срок: ^{май} апрель 2010г.



 От ИСМАН РАН

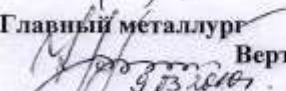
Заместитель директора
 Юхвид В.И.


Зав. лабораторией
 пластического деформирования
 и органических материалов
 Столин А.М.

От ОАО «ММП им. В.В. Чернышева»

Зам. генерального директора
 по учебной и научной работе
 Носков А.А.

Главный конструктор НТКЦ
 Тарада В.Ю.

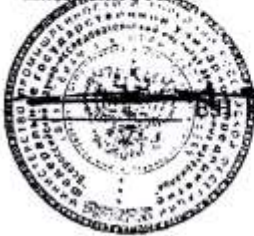
Главный металлург
 Вертий К.Б.

Главный технолог
 Михлин М.А.

15.03.10



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ФГУП ГНЦ «ВИАМ»
академии РАН



УТВЕРЖДАЮ
Директор
Института структурной
макрокинетики
Академии наук России
д.ф.м.н.



УТВЕРЖДАЮ
Управляющий директор
ОАО «ММП
Чернышева»
д.т.н.



ПЛАН П.И.И. 855-КОВ-005-2011

работ по созданию технологии
нанесения термозащитного
покрытия лопаток турбины дв. РД 33 МК
на межремонтный ресурс 1000 часов и для дв. 5-ого поколения
с применением МАХ-материалов, получаемых с использованием процесса СВС
(самораспространяющегося высокотемпературного синтеза)

БК11

№ п/п	Наименование работ	Исполнитель	Срок исп.	Примечание
1	2	3	4	5
1	Разработать и согласовать ТЗ (техническое задание) на систему покрытия для лопаток турбины ВД с применением технологий нанесения покрытий методом ВПТВЭ, магнетронного распыления и электроискрового легирования на реборду лопаток.	ОАО «ММП им. В.В. Чернышева» отд.55	Май 2011	
2	Оформить договор с ГНЦ «ВИАМ» на разработку системы покрытия лопаток ТВД.	ОАО «ММП им. В.В. Чернышева»	Июль 2011	
3	Разработать систему покрытия для лопаток ТВД.	ГНЦ «ВИАМ»	По договору	
4	Оформить договор с ИСМАН РАН на изготовление опытной партии МАХ-материалов, катодов и мишеней из этих материалов.	ИСМАН РАН ОАО «ММП им. В.В. Чернышева»	Август 2011	
5	Изготовить опытную партию МАХ-материалов и катодов из этих материалов.	ИСМАН РАН		По договору
6	Разработать опытную технологию нанесения системы покрытий для пера лопаток ТВД с отработкой и применением процесса облучения СИЭП.	ГНЦ «ВИАМ» ОАО «ММП им. В.В. Чернышева»		По договору
7	Разработать опытную технологию нанесения покрытия на реборду лопаток электроискрового легирования.	ИСМАН РАН		По договору

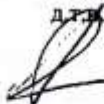
УПРАВ
-ЕЛАМИ
Г.Д.
43
ОАО ММП
ИМ. В.В.
ЧЕРНЫШЕВА

1	2	3	4	5
8	Выполнить нанесение покрытия на опытную партию лопаток ТВД дв. РД 33 МК.	ГНЦ «ВИАМ» ОАО «ММП им. В.В. Чернышева».	Октябрь 2011	
9	Выполнить лабораторные исследования и испытания лопаток с покрытием по согласованной программе.	ГНЦ «ВИАМ» ОАО «ММП им. В.В. Чернышева».	Декабрь 2011	
10	Выполнить испытания в составе технологического двигателя комплекта лопаток ТВД с покрытием на межремонтный ресурс. Оформить отчет по результатам.	ОАО «ММП им. В.В. Чернышева».	Декабрь 2011	

От ГНЦ «ВИАМ»

Начальник лаборатории

д.т.н.



С.А. Мубоджан

от ИСМАИРАН

Зам. директора

д.ф.-м.н.



В.М. Юхвид

Зав. лабораторией

д.ф.-м.н.




А.М. Столин

от ОАО «ММП им. В.В. Чернышева»

Зам. упр. директора по учебной и научной работе

д.т.н.



А. Носков

Главный конструктор

В.М. Канищев



В.Ю. Тарада

Главный конструктор НТКЦ

Главный технолог

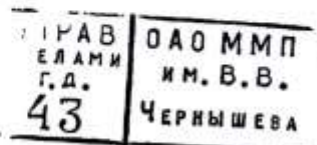
М.А. Михлин



М.А. Михлин

Исп.: Царев В.И.

Тел.: 24-54

26.04.2012. ЕКЕ,

УТВЕРЖДАЮ
 Главный конструктор НТКЦ
 В. Ю. Тарада

Исследование № 55.04.04.011

В рамках Протокола о намерениях № ПРТ-855-48-001-2010 и Плана работ по созданию технологии нанесения термозащитного покрытия лопаток турбины двигателя РД-33МК (ПЛН 855-КОВ-005-2011) выполнена экспериментальная работа по установлению влияния технологического процесса электроискрового легирования при нанесении покрытия на стандартные образцы из жаропрочного сплава ЖС32У ВИ МОНО для испытаний на длительную жаропрочность по нормам ТУ для лопаток турбины из этого сплава.

Проведены испытания на длительную жаропрочность образцов №№ 1, 2, 4, 7, 9, 10.

Испытания проводились при $T=970^{\circ}\text{C}$ и $P=30 \text{ кгс/мм}^2$ в течении 45ч. (40 часов – контрольное время, 5 часов – дополнительное).

Образцы №№ 1, 2, 4, 7, 9 – прошли испытания.

Образец № 10 – разрушился – 45ч. 30мин.

Образцы №№ 1, 2, 4 испытаны на остаточную прочность.

№ 1 – $\sigma_{\text{в}} 75 \text{ кг/мм}^2$;

№ 2 – $\sigma_{\text{в}} 75 \text{ кг/мм}^2$;

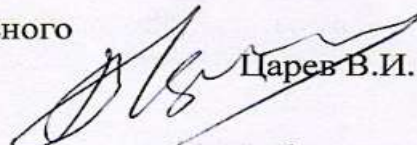
№ 4 – $\sigma_{\text{в}} 90 \text{ кг/мм}^2$;

Образец № 7 после проведения испытаний на длительную ж/прочность разрезан для приготовления шлифа для дальнейшего металлографического исследования на предмет диффузионного взаимодействия покрытия и основного материала при воздействии температуры и растягивающих напряжений.

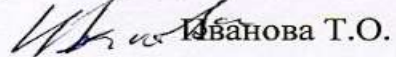
Образец № 5 (без покрытия) испытан на разрыв $\sigma_{\text{в}} 96,2 \text{ кг/мм}^2$.

- Приложение: 1. Копия Протокола № ПРТ855-48-001-2010 на 1 листе.
 2. Копия Плана ПЛН 855-КОВ-005-2011 на 2х листах.


Зам главного конструктора НТКЦ-
 начальник лабораторно-испытательного
 комплекса


 Царев В.И.

Начальник металлографической
 лаборатории


 Иванова Т.О.

Ведущий технолог


 Николич Е. В.

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
 АО «Хреновской конный завод»
 Р. Чаканс
 «24» августа 2017 г.


АКТ

полевых испытаний упрочненных электродуговой наплавкой с
 использованием СВС-электродов долот комбинированного культиватора
 Top Down 500

Составлен комиссией в составе:

Председатель комиссии – гл. инженер АО «Хреновской конный завод»
 Бесчетнов А.А.

Члены комиссии – инженер-механик Караблин А.В., д.т.н., профессор
 ФГБОУ ВО Орловский ГАУ Коломейченко А.В., к.т.н., доцент ФГБОУ ВО
 Орловский ГАУ Титов Н.В., д.ф.-м.н., профессор ФГБУН ИСМАН
 Столин А.М., к.т.н., с.н.с. ФГБУН ИСМАН Бажин П.М.

Мы, нижеподписавшиеся, председатель и члены комиссии, составили
 настоящий акт о проведении полевых испытаний долот комбинированного
 культиватора Top Down 500, выпускаемого фирмой VADERSTAD (Швеция).

Цель проведения испытаний заключалась в сравнительной оценке
 износостойкости долот, упрочненных электродуговой наплавкой с
 использованием СВС-электродов, и серийных неупрочненных долот. На
 испытания были установлены 6 упрочненных долот. Испытания проводились
 в условиях рядовой эксплуатации на полях ОАО «Хреновской конный завод»
 Бобровского района Воронежской области. Характеристика почв: тип –
 супесчаные; механический состав – черноземы типичные и черноземы
 выщелоченные. При проведении испытаний комбинированный культиватор
 агрегатировался с трактором John Deere 8430 и производил заделку

пожнивных остатков и культивацию незанятых паров. Средняя скорость движения культиватора составляла 7...8 км/ч, глубина обработки – 25...27 см.




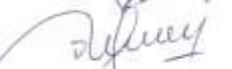


При упрочнении долот использовались СВС-электроды на основе карбида титана TiC, содержащие также никель и хром (до 30%). Электродуговую наплавку долот проводили в защитной атмосфере аргона неплавящимся вольфрамовым электродом, сила тока при наплавке составляла 100...110 А.

Для измерения линейного износа долот использовали линейку измерительную металлическую ГОСТ 427-85 и штангенциркуль ШЦ I-125-0,1 ГОСТ 166-80.

Полевые испытания показали, что долота, упрочненные электродуговой наплавкой с использованием СВС-электродов, имеют в среднем в 1,8 раза более высокую износостойкость, чем серийные долота.

Председатель комиссии

Члены комиссии

	А.А. Бесчетнов
	А.В. Караблин
	А.В. Коломейченко
	Н.В. Титов
	А.М. Столин
	П.М. Бажин

«Утверждаю»

Генеральный директор

ООО «Юпитер»

К.Е. Вуколов

2016 г.



АКТ

полевых испытаний долот плуга Multi Master 112 фирмы KUHN,
упрочненных электродуговой наплавкой с использованием СВС-
электродов

Составлен комиссией в составе:

Председатель комиссии – зам. генерального директора по общим вопросам ООО «Юпитер» Филев Л.В.

Члены комиссии – гл. инженер Андреев В.Н., зав. мех. мастерскими Усов А.В., д.т.н., профессор ФГБОУ ВО Орловский ГАУ Коломейченко А.В., к.т.н., доцент ФГБОУ ВО Орловский ГАУ Титов Н.В., д.ф.-м.н., профессор ФГБУН ИСМАН Столин А.М., к.т.н., с.н.с. ФГБУН ИСМАН Бажин П.М.

Мы, нижеподписавшиеся, председатель и члены комиссии, составили настоящий акт о проведении полевых испытаний долот плуга Multi Master 112 фирмы KUHN.

Цель проведения испытаний заключалась в сравнительной оценке износостойкости долот, упрочненных электродуговой наплавкой с использованием СВС-электродов, и серийных неупрочненных долот. На испытания были установлены пять упрочненных долот. Испытания проводились в условиях рядовой эксплуатации на полях ООО «Юпитер» Болховского района Орловской области. Характеристика почв: типы – темно-серые лесные среднесуглинистые и серые лесные тяжелосуглинистые; плотность – 1200...1250 кг/м³. Плуг агрегатировался с трактором Landini Landpower 165. Средняя скорость

движения составляла 12...13 км/ч, глубина обработки – 15...18 см. Общая наработка плуга составила 287 га, наработка на одно долото – 28,7 га.

При упрочнении долот использовались СВС-электроды на основе карбида титана TiC, дисперсно-упрочненные частицами карбида вольфрама W₂C, диаметром 5 мм. Для рассматриваемых электродов характерна матричная структура: твердосплавные частицы карбида титана, близкие по форме к сферическим, расположены в металлической матрице кобальта. Электродуговую наплавку долот проводили в защитной атмосфере аргона неплавящимся вольфрамовым электродом. Сила тока при наплавке составляла 120 А.

Для измерения линейного износа долот использовали линейку измерительную металлическую ГОСТ 427-85 и штангенциркуль ШЦ I-125-0,1 ГОСТ 166-80.

Полевые испытания показали, что долота, упрочненные электродуговой наплавкой с использованием СВС-электродов, имеют в среднем в 2,5 раза более высокую износостойкость, чем серийные долота.

Председатель комиссии

Л.В. Филев

Члены комиссии от предприятия

В.Н. Андреев

А.В. Усов

Члены комиссии от разработчиков

А.В. Коломейченко

Н.В. Титов

А.М. Столин

П.М. Бажин

«УТВЕРЖДАЮ»
 Генеральный директор ОАО «Всероссийский
 теплотехнический институт» (ОАО «ВТИ») —
 член-корреспондент РАН
 Г.А. Ольховский
 «__» _____ 2010 г.



«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор института структурной
 макрокинетики и проблем материаловедения,
 (ИСМАН), д.ф.-м.н.
 Ю.А. Гордолопов
 2010 г.



Протокол

о намерениях в практической деятельности результатов получения СВС-электродов и формирования защитных покрытий на элементах оборудования ТЭС и АЭС

1. Определить приоритетные направления использования СВС-электродов для электронского легирования с целью упрочнения металлических поверхностей и нанесения защитных покрытий на элементы оборудования ТЭС и АЭС, в том числе с получением СВС-электродов с наноразмерной структурой.

Отв.: к.т.н., заведующий лабораторией «Защитные покрытия элементов оборудования ТЭС» ОАО «ВТИ» А.В. Беляков, д.ф.-м.н., заведующий лабораторией пластического деформирования композиционных материалов ИСМАН А.М. Столин.

2. Выбор состава электродных материалов для выполнения специальных задач, получение СВС-электродов методом СВС-экструзии. Отв.: к.т.н. П.М. Бажин (ИСМАН).

3. Разработка технологического оборудования для выполнения специальных задач, оптимизация технологических режимов и нанесение защитных покрытий на элементы оборудования ТЭС и АЭС. Исследование свойств и структуры СВС-электродов и покрытий. Отв.: с.н.с. А.Н. Горбачев (ОАО «ВТИ»), к.т.н. П.М. Бажин (ИСМАН).

4. Технические испытания элементов оборудования ТЭС. Оформление актов испытаний, отчета и статьи, проработка возможности патентования.

Отв.: к.т.н., заведующий лабораторией «Защитные покрытия элементов оборудования ТЭС» ОАО «ВТИ» А.В. Беляков, д.ф.-м.н., заведующий лабораторией пластического деформирования композиционных материалов ИСМАН А.М. Столин.

От ОАО «ВТИ»:

Заведующий отделением металлов, к.т.н.

 Е.А. Гринь

Заведующий лабораторией, к.т.н., доцент

 А.В. Беляков

От ИСМАН:

Заведующий лабораторией, д.ф.-м.н.

 А.М. Столин