

*На правах рукописи*

Константинов Александр Сергеевич

СВС В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО  
ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДЛИННОМЕРНЫХ  
СТЕРЖНЕЙ И ПЛАСТИН ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА

Специальность 01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика  
экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Черноголовка 2021

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

**Научный руководитель:** **Бажин Павел Михайлович**  
доктор технических наук, заместитель директора по научной работе ИСМАН

**Официальные оппоненты:** **Шляпин Сергей Дмитриевич**  
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры материаловедения и технологии обработки материалов, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), г. Москва

**Хвостунков Кирилл Анатольевич**  
кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теории пластичности механико-математического факультета, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), г. Черноголовка**

Защита диссертации состоится « 23 » июня 2021 года в «10.00» на заседании диссертационного совета Д 002.092.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:  
[http://www.ism.ac.ru/n\\_struct/dsc/annonces/konstantinov-s.pdf](http://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/konstantinov-s.pdf)

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации) просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН, Диссертационный совет Д 002.092.02.

Автореферат разослан «    »                      2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.т.н.



Петров Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Расширение области применения композиционных материалов на основе титана характеризуется тенденцией к повышению их твердости, прочности и жаропрочности, для чего в последние годы разрабатывают металломатричные композиционные материалы на базе титановых сплавов. Одним из наиболее перспективных вариантов упрочнения указанных материалов является монокристалл титана, имеющей высокий модуль Юнга, высокую прочность и близкое значение коэффициента термического расширения, и химическую инертность по отношению к титановой матрице. В свою очередь, диборид титана характеризуется высокой твердостью, износостойкостью, жаростойкостью и жаропрочностью. Таким образом, материалы с комплексной структурой из монокристалла, диборида и металлической связи, в различном массовом соотношении, используются в самых разных отраслях промышленности: в ракетостроении, конструкциях авиационной техники, в автомобильной промышленности, в качестве биологических имплантатов, а также в качестве твердых жаростойких и износостойких покрытий для изделий различного назначения.

В 1975 году были начаты исследования по разработке энергоэффективного и ресурсосберегающего метода СВС-прессования, сочетающего процессы горения и одноосного прессования горячих продуктов синтеза. Развитие исследований в этой области СВС проводилось под руководством академика А.Г. Мержанова. Большой вклад в разработку этого метода и его применения для получения изделий различного функционального назначения внесли ученики отечественной школы СВС: И.П. Боровинская, В.И. Ратников, А.Н. Питюлин, Е.А. Левашов, А.С. Штейнберг, В.Л. Кванин, В.А. Щербаков, А.П. Амосов и др. Наиболее сложной и практически самой важной задачей для этого метода оказалось получение режущих пластин. Отметим, что в СВС-прессовании режущие пластины, в основном, изготавливались из безвольфрамовых твердых сплавов, которым присвоили специальное название СТИМ – синтетические твердые инструментальные материалы. Отметим, что при СВС-прессовании уплотнение продуктов синтеза осуществляют в режиме одностороннего сжатия в условиях пристенного внешнего трения о стенки 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 диаметру исходной заготовки выше 2.

В 1984 г. по предложению академика А.Г. Мержанова были начаты исследования по разработке нового технологического процесса СВС-экструзии. В 1988 году была создана в ИСМАН лаборатория пластического деформирования материалов под руководством профессора А.М. Столина. На сегодняшний день методом СВС-экструзии получено более 50 различных составов длинномерных изделий различного функционального назначения. Разработаны новые методы: свободное СВС-сжатие и СВС-измельчение. В условиях этих процессов проявляется малоизученное свойство порошков тугоплавких неорганических соединений - способность к пластическому деформированию в области высоких температур (более 1000 °С) и при сравнительно невысоких давлениях (менее 100 МПа) под действием касательных напряжений. Однако на сегодняшний день малоизучены особенности структурообразования и формования композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования. Расширение этой области знания позволит расширить возможности изучаемых методов для получения новых материалов и изделий с заданным набором физико-механических свойств. В этой связи исследования научных и технологических аспектов процессов СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования для получения длинномерных стержней и пластин из композиционных материалов на основе боридов титана является актуальной задачей.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением по проектам: Грант Президента МК-3213.2017.8, грант РНФ № 18-79-10254, гранты РФФИ № 17-38-50025, № 17-48-500553, № 16-38-00937, хоз. договор № 9110R398/856 с ООО «РУСАЛ ИТЦ».

**Целью настоящей работы** является изучение новых научных и технологических аспектов получения длинномерных стержней цилиндрической формы (диаметром 2-10 мм и длиной до 350 мм) и крупногабаритных пластин (размерами до 80x120x8 мм) из композиционных материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связками в условиях сочетания СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

- Изучить реологические характеристики при холодном одноосном сжатии, температуру и скорость горения порошковых материалов на основе боридов титана в зависимости от массового соотношения исходных компонентов, дисперсности исходных компонентов и относительной плотности шихтовой заготовки;

- Исследовать закономерности формуемости композиционных материалов на основе боридов титана в зависимости от массового соотношения исходных компонентов, марки исходных порошков, технологических параметров процесса свободного СВС-сжатия (время задержки, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса);

- Изучить особенности получения и применения длинномерных стержней цилиндрической формы (диаметром 2-10 мм и длиной до 350 мм) из композиционных материалов на основе боридов титана, с наличием как однофазной, так и комплексной связки;

- Изучить особенности фазообразования, микроструктуры и физико-механических свойств композиционных материалов на основе боридов титана, полученных в широком диапазоне соотношений исходных массовых компонентов методом СВС-экструзии;

- Изучить особенности получения методом свободного СВС-сжатия крупногабаритных пластин (размерами до 80x120x8 мм) из композиционных материалов на основе боридов титана с однофазной связкой;

- Изучить особенности строения и физико-механические свойства композиционных материалов на основе боридов титана, полученных в широком диапазоне соотношений исходных массовых компонентов методом свободного СВС-сжатия.

**Научная значимость работы** обусловлена тем, что полученные результаты углубляют и развивают физические представления о структурообразовании и формовании композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования. Расширение этой области знания позволит раскрыть возможности изучаемых методов для получения новых материалов и изделий с заданным набором физико-механических свойств.

**Научная новизна работы:**

На основе реологического подхода впервые изучен процесс деформирования порошковых материалов на основе боридов титана с комплексной связкой при холодном одноосном сжатии. Определены реологические характеристики порошковых материалов в широком диапазоне массовых соотношений исходных компонентов, дисперсности исходных компонентов, параметров исходной шихтовой заготовки.

Изучены процессы фазообразования, структурообразования и формования композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования, при варьировании количества однофазной или комплексной связок, технологических и конструкционных параметров процессов СВС-экструзии и свободного СВС-

сжатия. Установлено, что сочетание совместного воздействия СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования, приводит к ориентации вискероидов моноборида титана (TiB) вдоль направления течения материала, снижению пористости и увеличению физико-механических свойств.

Впервые исследована формуемость композиционных материалов на основе боридов титана с комплексной связкой в зависимости от массового соотношения и дисперсности исходных компонентов. Установлено, что зависимость степени деформации синтезированного материала от содержания и состава связки имеет немонотонный характер, обусловленный конкурентным влиянием жидкой фазы и выделением тепла химической реакции.

Впервые установлено, что при использовании СВС-электродов на основе боридов титана, полученных методом СВС-экструзии, при электродуговой наплавке в атмосфере азота формируется эвтектика TiB<sub>2</sub>-TiN размерами 200-300 нм, а наплавленный слой состоит из двух зон. Длина эвтектических колонн поверхностного слоя составляет 70-120 мкм. Эвтектические колонны второго слоя имеют длину до 350 мкм и направлены перпендикулярно подложке, в результате воздействия теплоотвода.

#### **Практическая значимость полученных результатов:**

Разработан новый способ получения слоистых металлокерамических композиционных материалов (заявка № 2020135081 от 26.10.2020), новый способ получения мишеней из твердосплавных материалов (заявка № 2020138561 от 24.11.2020).

Получены длинномерные стержни диаметром 2-10 мм длиной до 350 мм из композиционных материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связками методом СВС-экструзии, оптимизированы технологические режимы получения и применения их в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электродуговой наплавки. Получен положительный акт испытаний.

Получены компактные пластины размерами до 120x80x8 мм из исходных компонентов титана и бора. Доказано, что для получения компактных плит с минимальной пористостью необходим гидравлический пресс усилием 120 кН, что в 166 раз меньше усилия используемого ранее прессы в 20 МН при СВС-прессовании крупногабаритных изделий.

#### **На защиту выносятся следующие основные положения:**

Результаты реологических исследований процесса деформирования порошковых материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связками при холодном одноосном сжатии.

Технологические схемы и режимы (время задержки, скорость плунжера прессы и величина прикладываемого давления) получения длинномерных стержней цилиндрической формы (диаметром 2-10 мм и длиной до 350 мм) из композиционных материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связками, а также получения крупногабаритных пластин (до 80x100x8 мм) с однофазной связкой.

Результаты экспериментальных исследований процессов фазо-, структурообразования и формования композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования (СВС-экструзия, свободное СВС-сжатие).

Результаты практического применения разработанных композиционных материалов на основе боридов титана и изделий на их основе.

### **Апробация работы**

The 4th International Conference on Material Engineering and Manufacturing, Tokyo, Japan, April 10 – 13, 2020 г.; 10th International Conference on Material and Manufacturing Technology, Kuala Lumpur, Malaysia, April 26 – 28 2019 г.; VIII – XII Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», г. Тамбов, 2017 – 2020 гг.; XIII – XVII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, г. Черноголовка, 2017 – 2019 гг.; Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», г. Москва, 30 октября – 1 ноября 2019 г.; XII, XIV и VX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) 2015, 2017, 2018 г.; Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SCPM-2018), г. Черноголовка, 23 – 26 октября 2018 г.; XXIX Симпозиум по реологии, г. Тверь, 23 – 29 сентября 2018 г.; VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, г. Москва, 11 – 14 апреля 2017 г.; III Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», г. Москва, 21 – 24 ноября 2017 г.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 10 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, базы данных РИНЦ, Web of Science (2 статьи опубликованы в журналах с квартилем Q1) и Scopus, 19 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, подано 2 заявки на патент РФ.

### **Личный вклад автора**

Автором выполнен анализ литературных данных по результатам которого сформулированы цель и задачи исследования. Основные результаты, представленные в данной работе, получены лично автором. Автор принимал участие в разработке представленных подходов, технологической оснастки и нестандартного оборудования для изготовления опытных образцов. При непосредственном участии соискателя проводились исследования полученных образцов, обсуждение полученных результатов, подготовка публикаций и патентов. Результаты работ были представлены автором лично на научно-практических конференциях и симпозиумах с международным участием.

### **Обоснование и достоверность**

Достоверность результатов работы обеспечена наличием значительного количества физически обоснованных экспериментальных данных с применением современных, взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик при исследовании микроструктуры и физико-механических свойств полученных материалов и готовых изделий на их основе, воспроизводимости экспериментальных данных, а также отсутствием противоречий полученных результатов с результатами других авторов в России и за рубежом.

### **Структура и объем работы**

Работа содержит введение, 5 глав, выводы, список литературы и приложения. Общий объем работы составляет 160 страниц, включая 106 рисунков, 22 таблицы и библиографию из 164 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения о публикациях, структуре и объеме диссертационной работы.

**В первой главе** представлен обзор актуальной научной литературы, посвященный свойствам и основным методам получения композиционных материалов на основе боридов титана и изделий из них. Рассмотрена перспективность использования сочетания СВС со сдвиговым высокотемпературным деформированием для получения изделий из композиционных материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связками. Представлен обзор перспективных направлений для применения СВС-электродов и пластин.

**Во второй главе** описан выбор исходных компонентов, представлены рецептуры шихт и методики проведения исследований. Объектами исследований в данной работе являлись шихтовые смеси, рассчитанные на образование конечных фаз:  $TiB-x$ масс.% $Ti$  ( $0 \leq x \leq 50$  масс.%),  $TiB_2-x$ масс.% $Ti$  ( $20 \leq x \leq 40$  масс.%), и  $TiB_2-x$ масс.%(80масс.% Fe-20масс.%  $Ti$ ) ( $30 \leq x \leq 50$  масс.%).

Описаны технологические и конструкционные особенности методов, сочетающих горение в режиме СВС и сдвиговое высокотемпературное деформирование (СВС-экструзия и свободное СВС-сжатие). Изучение микроструктуры, фазового состава, физико-механических и эксплуатационных свойств полученных стержней, пластин и защитных покрытий проводились при помощи стандартных взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик: растровая электронная микроскопия, рентгеновский спектральный микроанализ, время разрешающая рентгеновская дифракция и др.

**В третьей главе** речь идет об изучении реологических характеристик и характеристик процесса горения исследуемых шихтовых смесей.

Исследования механизмов деформирования порошковых систем проводилось с помощью испытательной машины «ИНСТРОН» при постоянной скорости нагружения. На рисунке 1 представлены диаграммы «напряжение – деформация» порошковых систем  $(Ti+2B)-x$ масс.%( $Ti+Fe$ ), где ( $30 \leq x \leq 50$  масс.%)

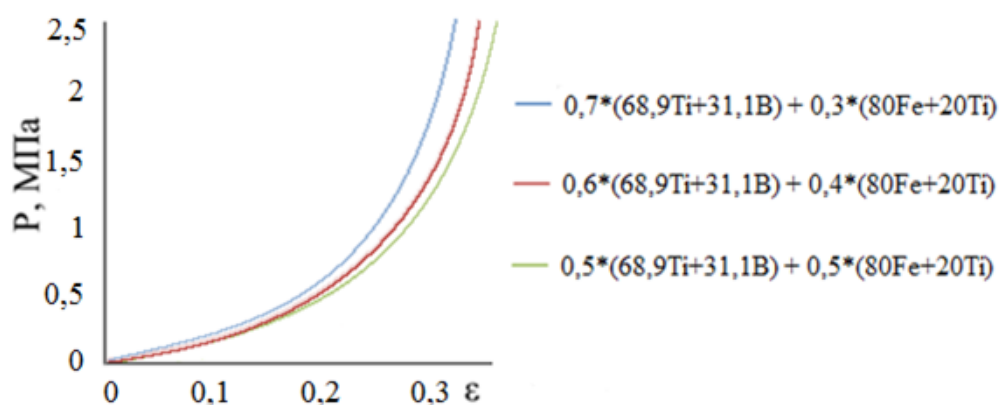


Рисунок 1 – Диаграммы «время - давление» порошковых смесей  $(Ti+2B)-x$ масс.%( $Ti+Fe$ ), где ( $30 \leq x \leq 50$  масс.%)

Установлена стадийность процессов уплотнения изучаемых порошковых смесей: на первой стадии происходит перемещение частиц порошка в поровое пространство (зависимость напряжения от деформации имеет линейный характер и осуществляется при незначительных усилиях); на

второй стадии перемещение частиц порошка происходит преимущественно за счет их аккомодации, при этом происходит накопление определенной доли пластической деформации; третья стадия осуществляется преимущественно за счет повышения контактной поверхности частиц порошка и характеризуется незначительным повышением деформации в широком диапазоне роста напряжения. Найдены диапазоны давлений, соответствующие значениям оптимальных относительных плотностей (таблица 1). Соблюдение найденных режимов предварительного холодного прессования шихтовых смесей позволяет избежать нахождение заготовки, как в хрупком состоянии, так и в состоянии «перепрессовки».

Таблица 1 – Интервалы давлений, соответствующие интервалам оптимальных относительных плотностей шихтовых смесей на основе боридов титана

Состав шихты, масс.%	$\rho_{от}$	P, МПа
0,5*(81,6Ti+18,4B) + 50Ti	0,50 – 0,57	1,1 – 1,6
0,6*(81,6Ti+18,4B) + 40Ti	0,50 – 0,58	1,0 – 1,5
0,7*(81,6Ti+18,4B) + 30Ti	0,52 – 0,60	0,8 – 1,4
0,8*(81,6Ti+18,4B) + 20Ti	0,52 – 0,62	0,6 – 1,2
0,65*(68,9Ti+31,1B) + 35Ti	0,50 – 0,63	0,5 – 0,9
0,7*(68,9Ti+31,1B) + 30Ti	0,50 – 0,60	0,6 – 0,9
0,75*(68,9Ti+31,1B) + 25Ti	0,60 – 0,65	0,6 – 0,7
0,5*(68,9Ti+31,1B) + 0,5*(80Fe+20Ti)	0,50 – 0,60	0,7 – 1,7
0,55*(68,9Ti+31,1B) + 0,45(80Fe+20Ti)	0,50 – 0,60	0,6 – 1,5
0,6*(68,9Ti+31,1B) + 0,4*(80Fe+20Ti)	0,50 – 0,62	0,5 – 1,3
0,65*(68,9Ti+31,1B) + 0,35*(80Fe+20Ti)	0,55 – 0,65	0,5 – 1,1
0,7*(68,9Ti+31,1B) + 0,3*(80Fe+20Ti)	0,55 – 0,65	0,5 – 1,0

В результате проведения экспериментальных работ были выявлены зависимости температуры и скорости горения от дисперсности исходных компонентов и относительной плотности шихтовой заготовки (рисунок 2) и найдены оптимальные параметры для дальнейшего использования при проведении СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия.

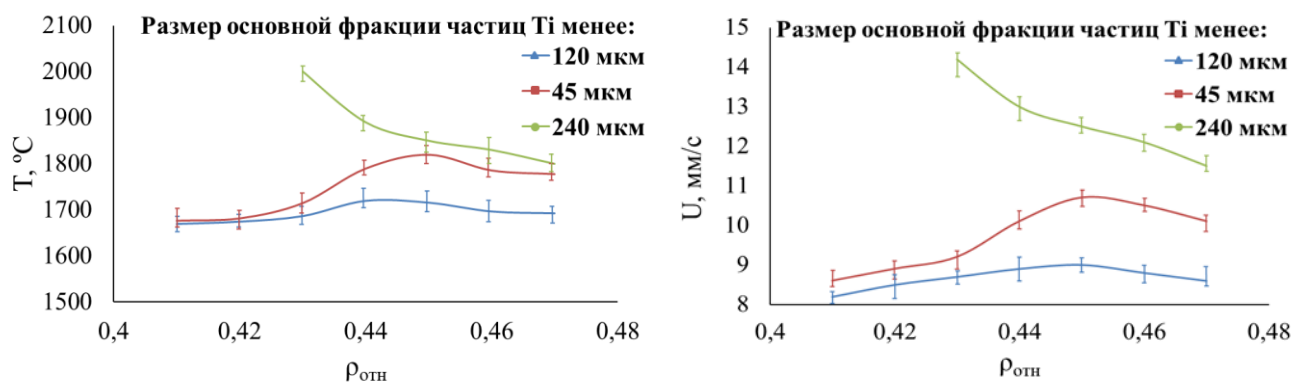


Рисунок 2 – Зависимость температуры и скорости горения от плотности шихтовой заготовки

**Четвертая глава** посвящена изучению механизмов формования, фазо- и структурообразования материалов на основе боридов титана в условиях процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования. Установлено, что из-за высокой температуры горения (2000 °С) реакция между исходными компонентами протекает через расплавление титана (1668 °С) и в области температур выше этого значения в материале наблюдается суспензия (рисунок 3). Далее происходит капиллярное растекание титана по поверхности частиц бора, благодаря



смачиванию и действию капиллярных сил. В результате в волне горения происходит самопроизвольная гомогенизация шихты, происходит снижение размера частиц с 45 мкм до 0,1-1 мкм. Плавление титана также приводит к дополнительному перемешиванию в зоне прогрева реагентов, что приводит к увеличению скорости тепловыделения в волне горения и скорости распространения фронта.

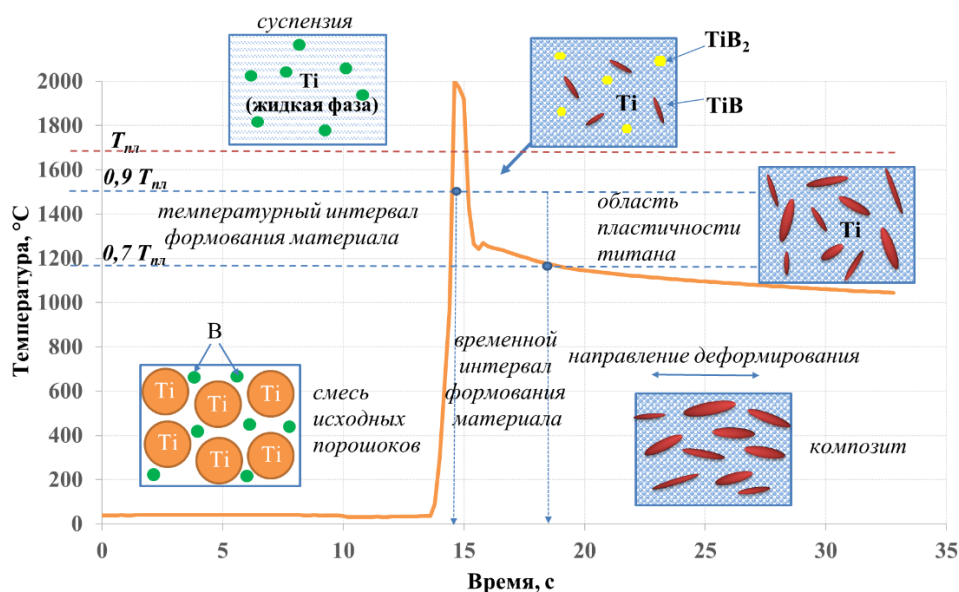


Рисунок 3 - Эволюция структуры синтезируемого материала при горении и последующем формировании

Время нахождения титана в жидком состоянии, как видно из термограммы (рисунок 3), составляет не более 1 с. После чего титан представляет не закристаллизовавшуюся пластичную металлическую массу. Уменьшение температуры горения до температуры плавления титана, за счет повышения доли свободного титана, приводит к тому, что взаимодействие реагентов происходит по механизму реакционной диффузии. При этом возможно недореагирование исходных компонентов. Образование частиц  $TiB_2$  и  $TiB$  начинается непосредственно в волне горения и продолжается уже за ее фронтом, где титановая матрица находится уже в пластичном состоянии. Было установлено, что формирование материала возможно при достижении им температуры 0,7-0,9 от температуры плавления титановой матрицы. В этот момент (пятнадцатая секунда на рисунке 3) материал состоит из пластичной матрицы титана с распределенными в ней частицами боридов титана, которые по мере охлаждения укрупняются в размерах. Время нахождения изучаемого материала в пластичном состоянии составляет около 4 с (интервал с 15 по 19 с). Именно в этот температурно-временной интервал материал обладает пластичными свойствами и необходимо прикладывать внешнее давление для получения компактного материала (композита). Если на материал в этот момент воздействовать сдвиговым деформированием, реализуемым в методах свободного СВС-сжатия или СВС-экструзии, то за счет сдвига будет происходить ориентация макрообъемов и вискероов  $TiB$  вдоль направления течения материала. Также стоит отметить, что за счет сдвигового деформирования происходит залечивание образовавшихся пор, трещин и дефектов, что положительным образом сказывается на свойствах компактного материала. После 19 с наблюдения материал затвердевает и теряет пластичные свойства, что приводит к его хрупкому разрушению при приложении внешних нагрузок.

Как показали эксперименты, в условиях горения и последующего высокотемпературного сдвигового деформирования формирование материалов на основе  $TiB-xTi$  ( $0 \leq x \leq 50$  масс.%) возможно

даже без наличия свободного титана в конечном материале. Это происходит за счет того, что в процессе синтеза образуется пластичный титан, который выполняет 2 роли: 1 – является пластичной массой, обеспечивающей возможность сдвигового деформирования слоев, один относительно другого, 2 – вступает в реакцию с бором, образуя бориды титана. Повышая долю свободного титана в материале, увеличивается степень деформации, что говорит об улучшении его способности к формованию (рисунок 4). При этом идет конкуренция двух факторов: с одной стороны, доля пластичной матрицы возрастает, что улучшает формуемость материала. С другой стороны, температура горения материала, за счет его разбавления инертной матрицей, снижается.

Для материалов на основе  $TiB-xTi$  ( $0 \leq x \leq 50$  масс.%) существует оптимальное содержание свободного титана, при котором он обладает наилучшей способностью к формованию. Этот интервал равен 30-40 масс.%. Предварительный нагрев исходного состава приводит к повышению температуры горения, из-за чего повышается его пластичность и формуемость. Для сравнения приведем особенности формования материалов на основе  $TiB_2-xTi$  ( $0 \leq x \leq 50$  масс.%). В данном случае существует минимальное предельное значение свободного титана (5 масс.%), при котором этот материал способен к высокотемпературному сдвиговому деформированию. При меньшем содержании титана материал даже при нагреве не формуется, происходит его разрушение за счет того, что, при деформировании недостаточно объема пластичной связки. При этом стоит отметить, что материалы на основе  $TiB_2-xTi$  ( $20 \leq x \leq 40$  масс.%) более тугоплавки чем на основе моноборида титана, и их степень деформации при малом содержании титана меньше. Это приводит к тому, что температурно-временной интервал формования становится более узким. Как показали эксперименты, при содержании свободного титана более 20 масс.% происходит резкое увеличение его способности к формованию, за счет увеличения доли пластичной матрицы в материале. В данном случае происходит проскальзывание частиц  $TiB_2$  друг относительно друга за счет наличия пластичной матрицы. Установлено, что оптимальным содержанием свободного титана для материалов на основе  $TiB_2-xTi$  является  $x = 30-50$  масс.%.

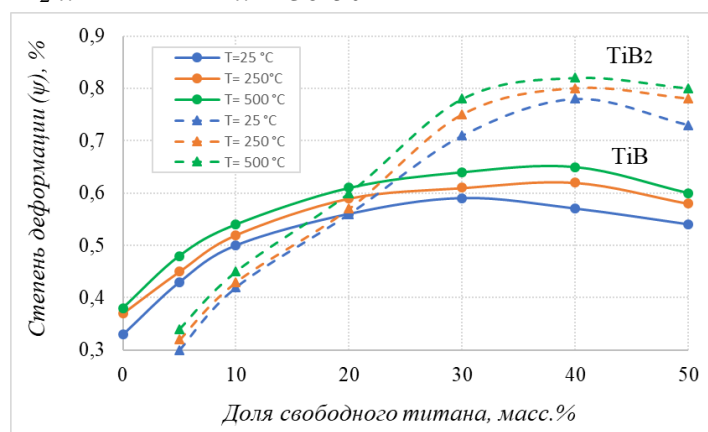


Рисунок 4 – Зависимость степени деформации синтезированного материала от содержания свободного титана

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

В работе проведен сравнительный анализ фазового состава продуктов синтеза, полученных в условиях: 1) СВС в атмосфере воздуха без приложения внешнего давления; 2) СВС в атмосфере аргона без приложения внешнего давления; 3) свободного СВС-сжатия; 4) СВС-экструзии (рисунок 5). Учитывая химическую активность титана, в среде воздуха образовались дополнительные фазы  $Ti_4N_3B_2$ , оксида титана  $Ti_3O_5$ . В результате возникновения избытка бора образовалась фаза  $TiB_2$ . Установлено, что материалы, полученные методом СВС-экструзии и методом свободного СВС-сжатия, состоят из основной фазы моноборида титана  $TiB$  и твердого раствора  $Ti[B]_x$ . В данной главе рассмотрен вопрос об элементах В, О или N, вызывающих увеличение метрики ячейки титана и доказано, что происходит образование твердого раствора бора в титане.

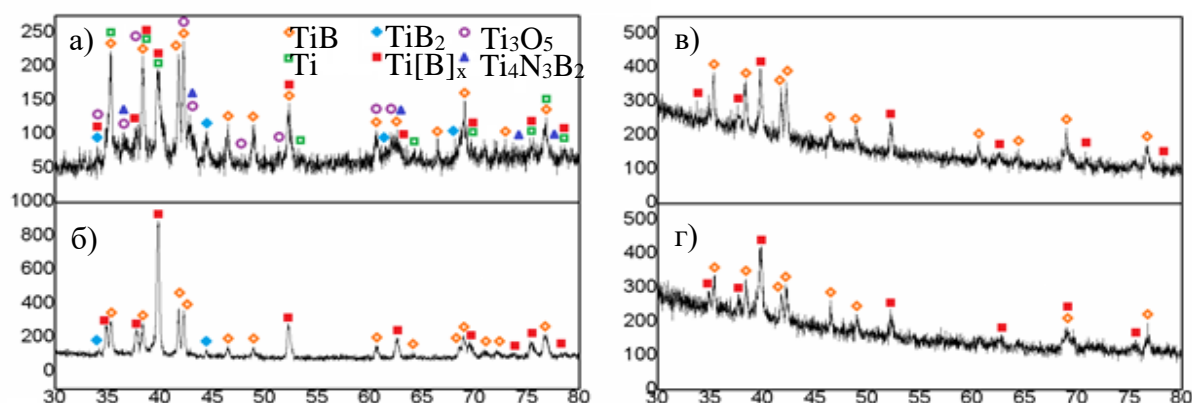


Рисунок 5 – РФА материала состава  $TiB-30\text{mass.}\%Ti$  синтезированного методом:

- а) СВС в среде воздуха; б) СВС в среде аргона;  
в) СВС-экструзии; г) свободного СВС-сжатия

**Пятая глава** посвящена изучению практического приложения процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования для получения длинномерных стержней и пластин из композиционных материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связками методами СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия.

Процесс получения стержней методом СВС-экструзии осуществлялся с использованием формующих матриц с различным углом конусной части и длиной формующего пояска (рисунок 6).

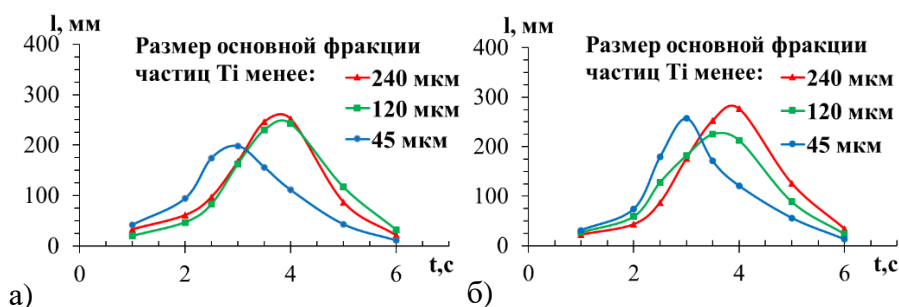


Рисунок 6 – Зависимость длины экструдированных стержней от времени задержки для материалов на основе системы  $TiB-30\text{mass.}\%Ti$ : а) формующая матрица с углом  $120^\circ$  ( $l=30$  мм), б) формующая матрица с углом  $120^\circ$  ( $l=11$  мм)

Установлено, что для системы  $Ti-B$  при малых временах задержки ( $t_3 < 2,5$  с) материал не успевает скомпактироваться и выдавливается в виде отдельных частей, а при более позднем приложении давления ( $t_3 > 5$  с) материал теряет способность к высокотемпературному деформированию и застывает в области формующего пояска. При уменьшении длины формующего пояска матрицы с 30 мм до 11 мм, следовательно, снижении теплоотвода при экструзии, удалось

повысить длину экструдированного стержня до 30 % (рисунок 6).

Эксперименты по варьированию скорости плунжера пресса ( $V = 10\text{--}90$  мм/с) проводились с использованием формующей матрицы с углом  $120^\circ$  ( $l=11$  мм) при оптимальном времени задержки (рисунок 7а). Установлен оптимальный интервал диапазона скорости плунжера пресса  $30 < V \leq 40$  мм/с, который соответствует устойчивому режиму экструдирования образцов с гладкой бездефектной поверхностью, который позволил повысить длину экструдированного стержня. В области малых скоростей  $V < 30$  мм/с и больших скоростей  $V > 40$  мм/с наблюдается неустойчивый режим выдавливания стержней с чешуйчатой поверхностью и множеством трещин. Установлено, что СВС-экструзия осуществляется при относительно небольших давлениях. Влияние давления, оказываемого на материал состава TiB-30масс.%Ti плунжером пресса, незначительно после достижения  $P = 40$  МПа (рисунок 7б). Таким образом оптимизация технологических параметров СВС-экструзии, позволила повысить длину экструдированных стержней до 50 %.

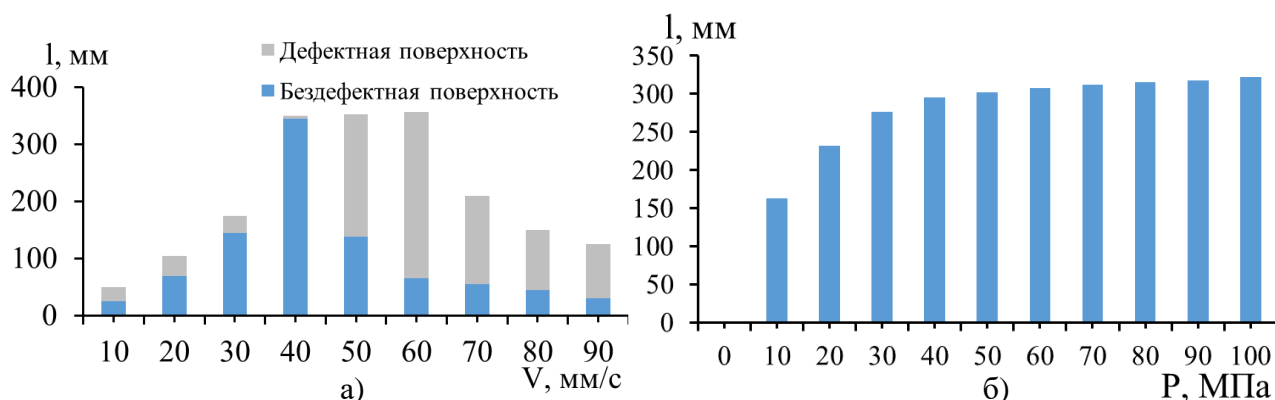


Рисунок 7 – Зависимость длины экструдированных стержней состава TiB-30масс.%Ti от:  
а) скорости движения плунжера пресса; б) давления плунжера пресса

Установлено, что дисперсность и морфология исходных частиц, влияют на термодинамические характеристики процесса СВС, но при этом не оказывают влияния на фазовый состав конечного продукта. В результате материал экструдированных стержней состоит из основной фазы борида титана TiB и твердого раствора бора в титане  $Ti[B]_x$  (рисунок 8).

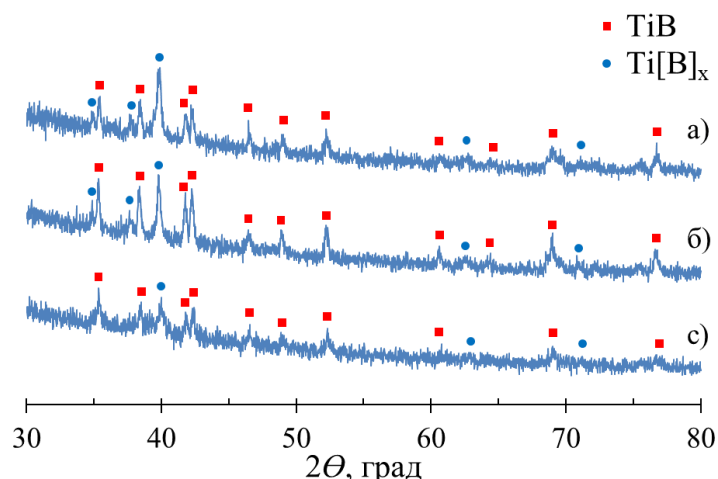
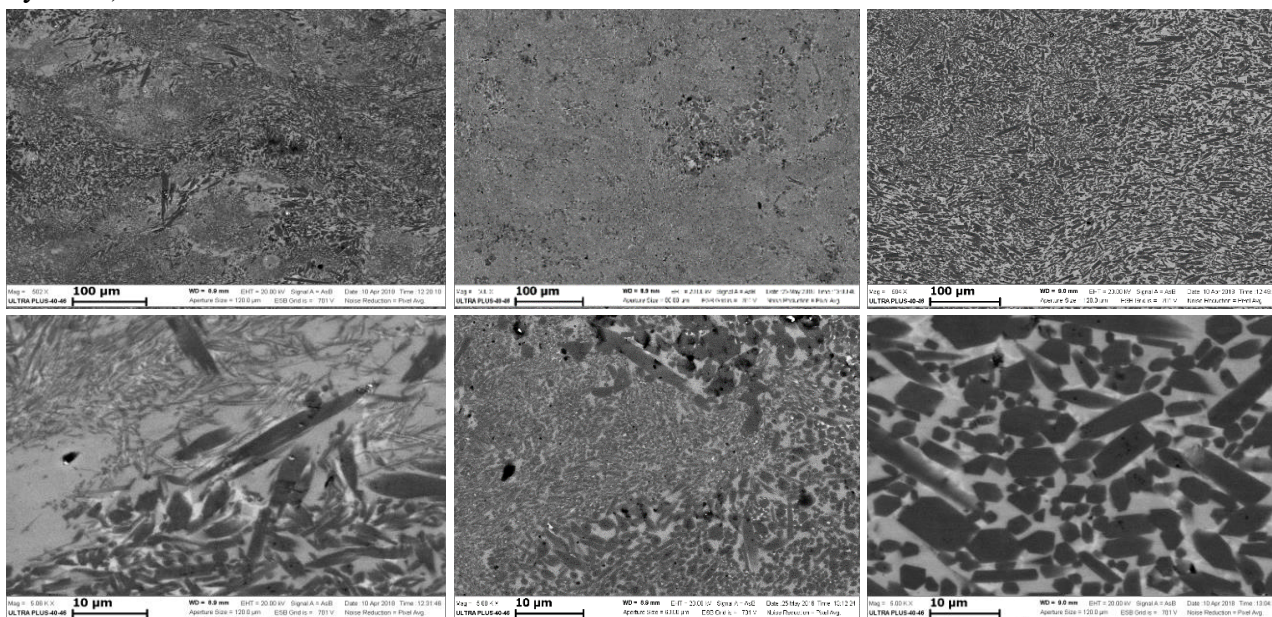


Рисунок 8 – Рентгенофазовый анализ СВС-стержней состава TiB-30масс.%Ti: а) с исходным компонентом титана марки ПТОМ; б) с исходным компонентом титана марки ПТМ; в) с исходным компонентом титана марки ПТС

Микроструктура стержней составов TiB-xTi ( $20 \leq x \leq 50$  масс.%), во всех случаях представлена титановой матрицей и равномерно распределенным в ней моноборидом титана TiB в виде вискероов (рисунок 9).



а) TiB-40масс.%Ti

б) TiB-30масс.%Ti

в) TiB-20масс.%Ti

Рисунок 9 – СЭМ при разных увеличениях: а) TiB-40масс.%Ti; TiB-30масс.%Ti; в) TiB-20масс.%Ti

С увеличением содержания доли титановой связки наблюдается укрупнение вискероов. Это связано с тем, что при уменьшении количества боридной составляющей снижается число центров кристаллизации и увеличивается их отдаленность друг от друга, что дает возможность росту более крупных вискероов борида титана. При содержании титановой связки в количестве превосходящем 20масс.%, рост вискероов затрудняется из-за большого количества центров кристаллизации, препятствующих росту друг другу.

Полученные стержни разрезались в продольном и в поперечном сечениях, после чего из центральных и приповерхностных зон изготавливались шлифы (рисунок 10). Предпочтительный рост кристалла моноборида титана в направлении [010] и является причиной образования TiB в форме волокон или вискероов. В поперечном сечении вискероы образуют шестиугольники, ограниченные плоскостями (100), (101) и (101). За счет высоких напряжений, направленных вдоль течения материала, и трения о стенки пресс-формы, вискероы в приповерхностной зоне преимущественно имеют продольную ориентацию. В области поверхности стержней имеется зона ~100 мкм, в которой обнаруживаются мелкодисперсные частицы диборида титана. Частицы имеют форму неправильного многоугольника с длиной ребра 2-3 мкм.

Также в данной главе представлены результаты получения стержней из материалов на основе боридов титана с комплексной связкой (Fe-Ti) методом СВС-экструзии. Использование комплексной связки позволило расширить температурный интервал формования, следовательно, и расширить диапазон скоростей плунжера пресса и времени задержки при котором возможно сформировать длиномерный стержень с бездефектной поверхностью. Установлено, что с увеличением содержания доли связки растет длина получаемых стержней, что особенно хорошо заметно при меньших диаметрах (рисунок 11).

Для изучения равномерности распределения фазовых и структурных составляющих в полученных стержнях, образцы были разрезаны согласно рисунку 12. Установлено, что

экструдированные стержни в местах съемок 1, 2, 3, 4 имеют одинаковый фазовый состав, что указывает на равномерность распределения фазовых составляющих по всему объему стержня. Синтезированный материал состоит из основной фазы диборида титана, железа и нитрида титана. Т.к. изначально в шихту титан закладывался в избытке, то при синтезе, имея высокую химическую активность, он прореагировал с азотом, находящимся в окружающей среде, при этом его химическое взаимодействие между железом не обнаружено.

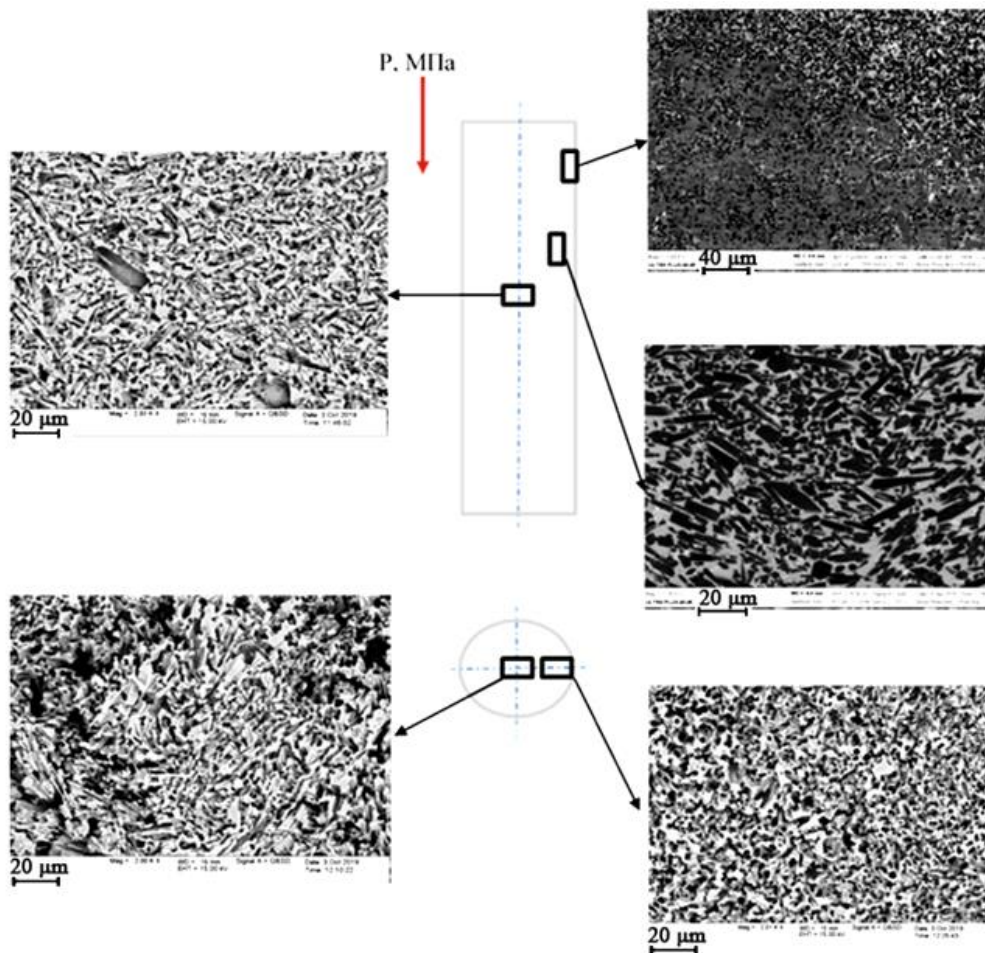


Рисунок 10 – Схема исследования СВС-стержней из композиционных материалов на основе боридов титана с однофазной связкой

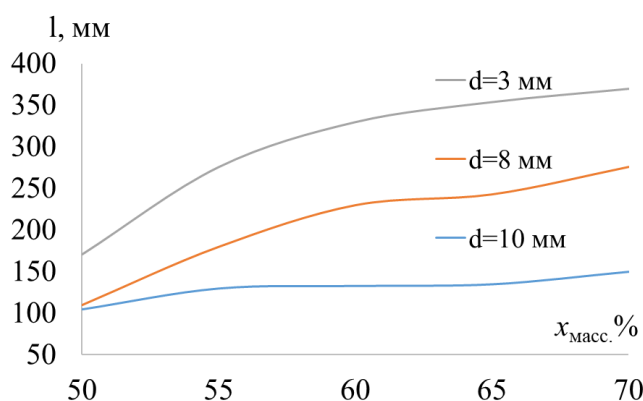


Рисунок 11 – Зависимости длины экструдированных стержней от доли содержания  $x_{\text{масс.}}\% \text{TiB}_2$

Распределение структурных составляющих по сечению образца также является равномерным (рисунок 13). 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 большему росту зерна при остывании материала. На поверхности стержня, теплоотвод выше за счет контакта экструдированного материала со стенками калибра, и таким образом интенсивное охлаждение способствует образованию более мелкодисперсной структуры.

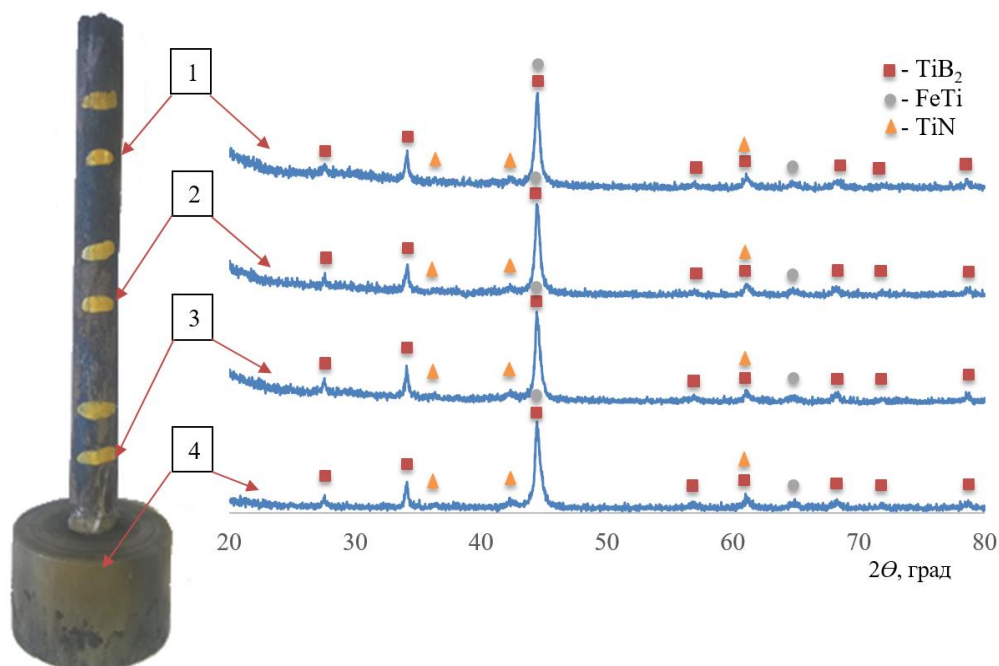


Рисунок 12 – Рентгенофазовый анализ стержня 50масс.%TiB<sub>2</sub>+(80%масс. Fe-20% Ti)

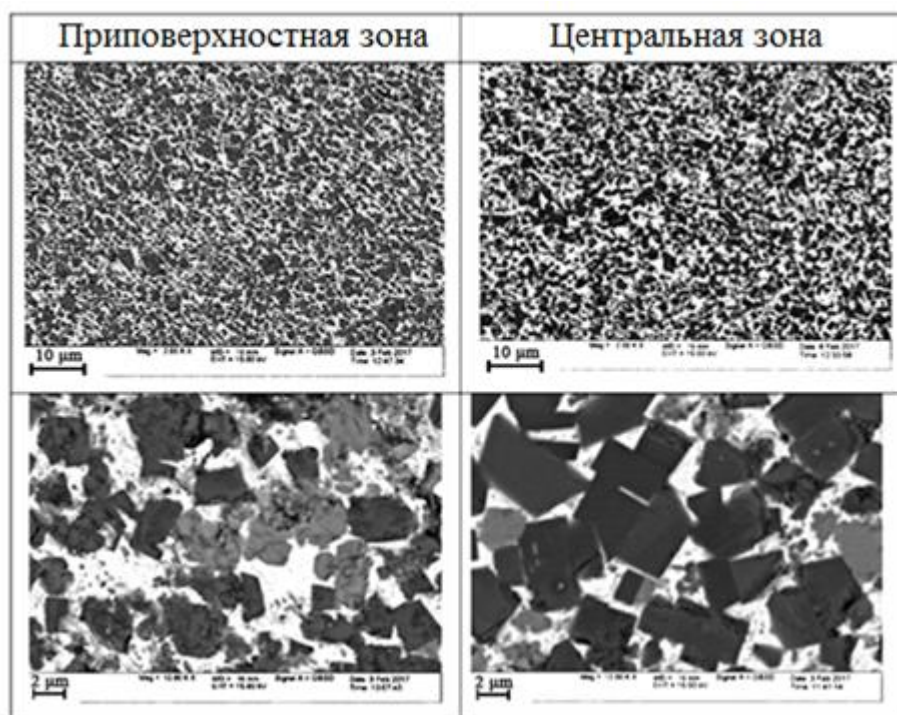


Рисунок 13 – СЭМ образца 55масс.%TiB<sub>2</sub>+(80%масс. Fe-20% Ti) при разных увеличениях

Электроды на основе состава TiB-30 масс.%Ti длиной 80-120 мм и диаметром 3 мм использовались для получения защитных покрытий методом электродуговой наплавки в атмосфере Ar и N<sub>2</sub>. На рисунке 14а приведен характерный вид поперечного шлифа наплавленного образца в атмосфере Ar. Толщина наплавленного слоя составила 2,5 мм. Следует отметить непрерывность

линии сплавления на границе покрытия с титановой подложкой, что говорит о высокой адгезионной прочности. Установлено, что микротвердость монотонно убывает от 1420 до 350 HV вдоль поперечного шлифа (от поверхности наплавки до материала подложки).

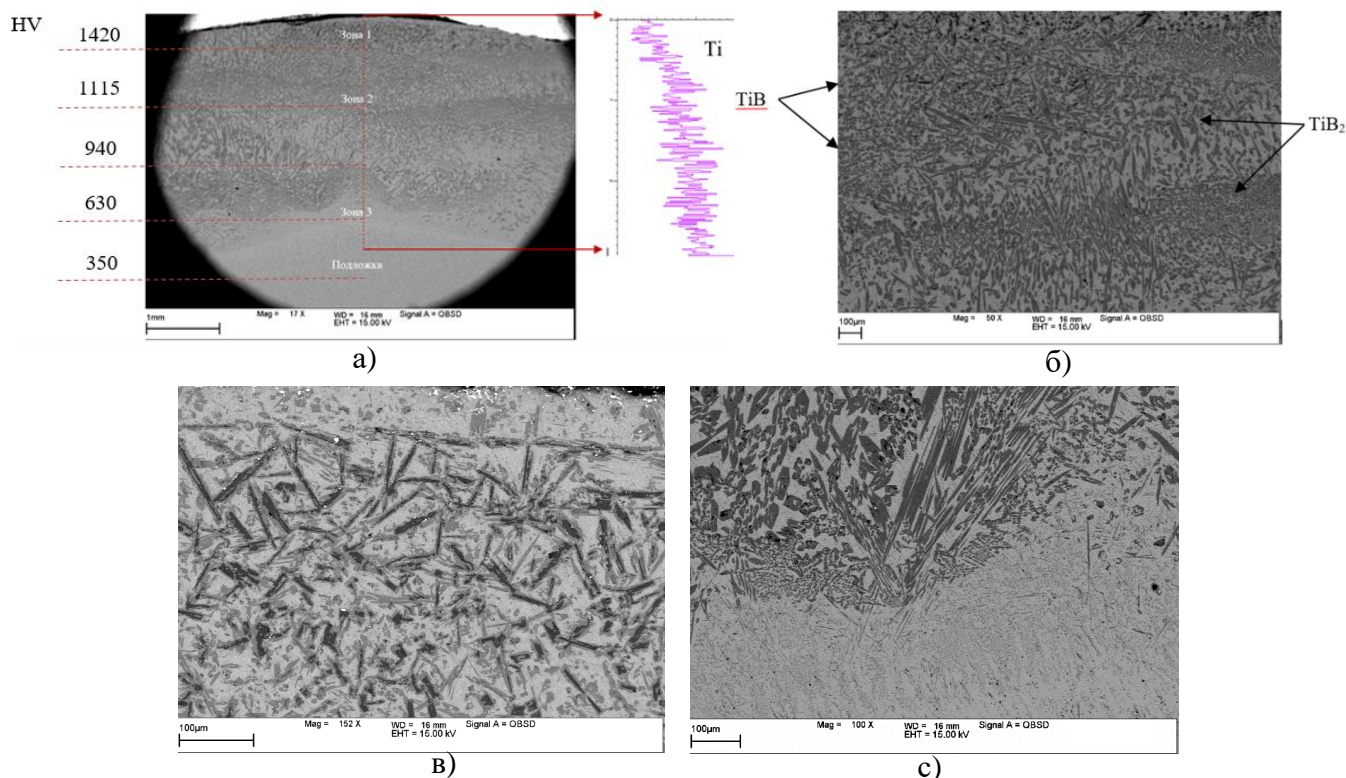


Рисунок 14 – Микроструктура покрытия, полученного в атмосфере Ar: а) поперечный шлиф и кривая распределения титана в поперечном сечении; б) зоны 1; в) зона 2; с) зона 3

Содержание титана в наплавленном образце по мере приближения к подложке монотонно увеличивается. Микроструктура наплавленного покрытия (зона 2) схожа с микроструктурой используемых электродов и состоит из вискероов TiB, распределенных в матрице твердого раствора Ti[B]<sub>x</sub> (рисунок 10). Рост вискероов в результате охлаждения наплавки происходит преимущественно вдоль продольной оси образца, что связано с направленным теплоотводом в подложку, и что приводит к формированию столбчатой структуры. Максимальный размер боридных частиц в наплавленном слое достигает 500 мкм. В приповерхностной зоне 1, толщиной ~300 мкм, присутствует избыток бора, в результате чего в структуре материала, помимо моноборида титана TiB, сформировался диборид титана TiB<sub>2</sub> (рисунок 14б). Это подтверждается результатами РФА (рисунок 15а).

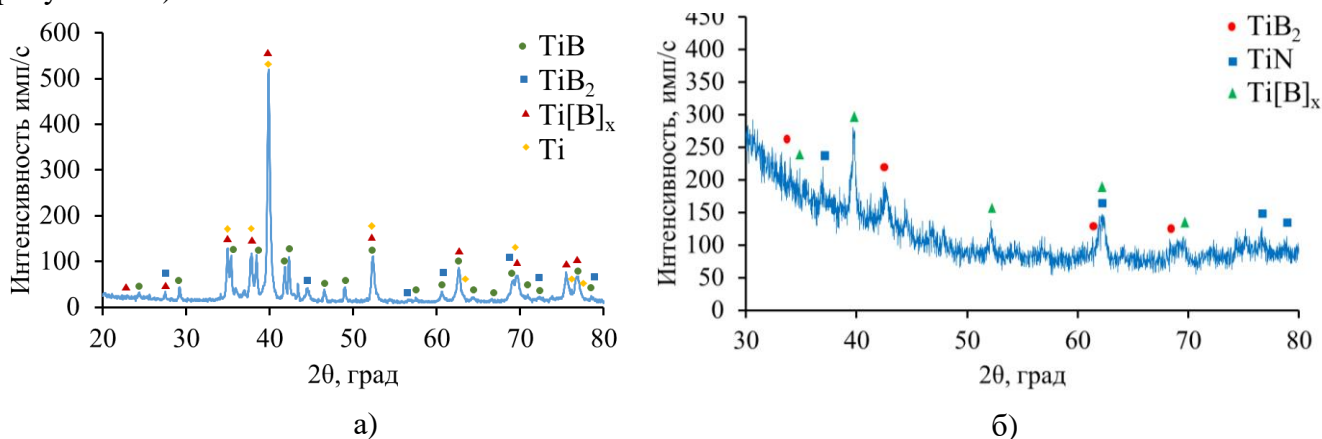


Рисунок 15 – РФА поверхностного слоя наплавленного покрытия: а) в среде Ar; б) в среде N<sub>2</sub>



Образование переходной зоны 3 обусловлено взаимной диффузией расплавленного материала электрода и подложки, где при кристаллизации образуются вытянутые и тонкие вискеры TiB (рисунок 14с), которые в свою очередь могут являться центрами кристаллизации крупных вискерообразов моноборида в зоне 2, растущих вглубь наплавки, размером до 500 мкм. Толщину переходной зоны можно приближенно оценить в 0,5 мм.

При проведении наплавки в атмосфере N<sub>2</sub>, образовались фазы: TiB<sub>2</sub>, TiN и Ti[B]<sub>x</sub> (рисунок 15б). Плавление вискерообразов TiB в атмосфере азота приводит к тому, что высвободившийся титан служит центром кристаллизации TiN, в результате чего в этой области возникает избыток бора, который взаимодействует с моноборидом титана с образованием частиц TiB<sub>2</sub>. При кристаллизации фазы TiN и TiB<sub>2</sub> продолжают расти без изменений фазового состава даже при их соприкосновении. В результате охлаждения в матрице титана образуется эвтектика TiB<sub>2</sub>-TiN, сохранившая при этом форму исходных вискерообразов TiB (рисунок 17). Ширина эвтектических колонн составила менее 200 нм. Таким образом в результате проведения экспериментальных работ была впервые получена эвтектика TiB<sub>2</sub>-TiN в результате наплавки СВС-электродами состава TiB-30масс.%Ti в атмосфере азота.

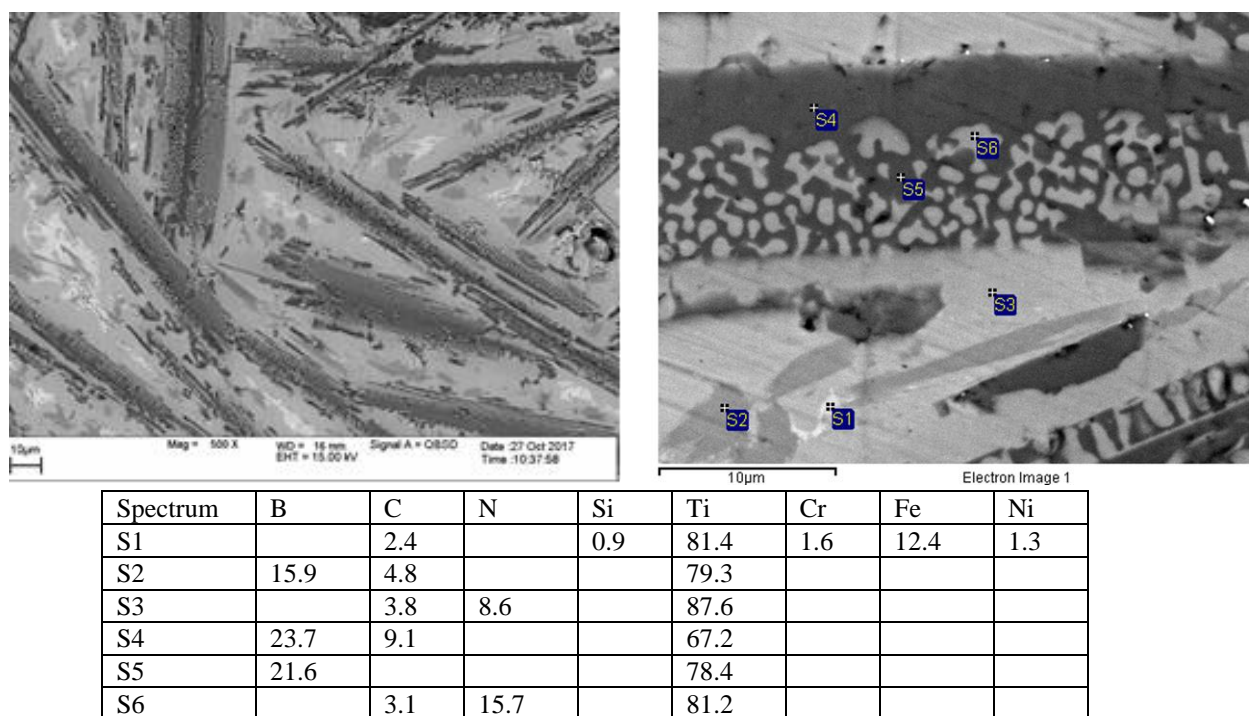


Рисунок 17 – Микроструктура и ЭДА наплавленного покрытия в атмосфере N<sub>2</sub>

Также в данной главе представлены результаты получения методом свободного СВС-сжатия компактных пластин из материалов на основе TiB-xTi (20 ≤ x ≤ 40 масс.%) размерами до 55x100x8 мм (рисунок 18). При получении варьировались давление прессования (10-80 МПа), время задержки (0-20 с), скорость перемещения плунжера пресса (60-90 мм/с). Установлено, что с увеличением времени задержки синтезированный материал на основе боридов титана теряет свои пластичные свойства, что приводит к накоплению внутренних напряжений при приложении давления, а также к повышенной пористости продукта. Для каждого состава было экспериментально определено оптимальное время задержки, давление прессования и скорость перемещения плунжера пресса. Установлено, что для получения материалов с минимальными остаточными напряжениями, необходимо невысокое давление прессования (порядка 50 МПа) и скорость плунжера пресса 60

мм/с. Таким образом, необходим гидравлический пресс усилием 120 кН, что в 166 раз меньше усилия используемого ранее пресса в 20 МН при СВС-прессовании крупногабаритных изделий.

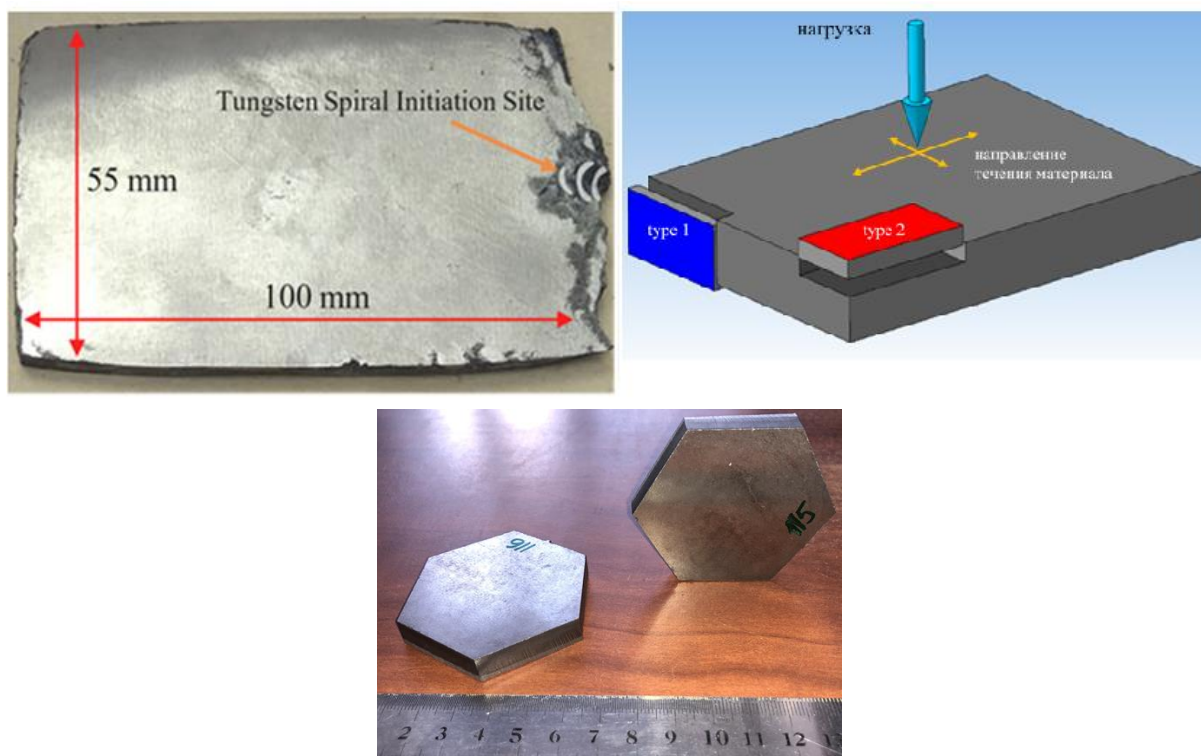


Рисунок 18 – Пластины из материалов на основе TiB-xTi ( $20 \leq x \leq 40$  масс.%), полученные методом свободного СВС-сжатия

На рисунке 19 представлены результаты РФА полученных материалов на основе TiB-xTi, где  $x = 20-40$  масс.% Ti. Для изучения физико-механических характеристик были изготовлены образцы двух типов размерами 8x8x20 мм, вырезанные из компактного материала на расстоянии от края: 10, 20 и 30 мм соответственно. Структура материала состава TiB-40масс.%Ti (образец типа 1, рисунок 18) состоит из слоев макрообъемов, ориентированных перпендикулярно приложенной нагрузке (рис. 21а). Можно выделить макрослой, состоящие из моноборида титана, которые расположены в матрице титана.

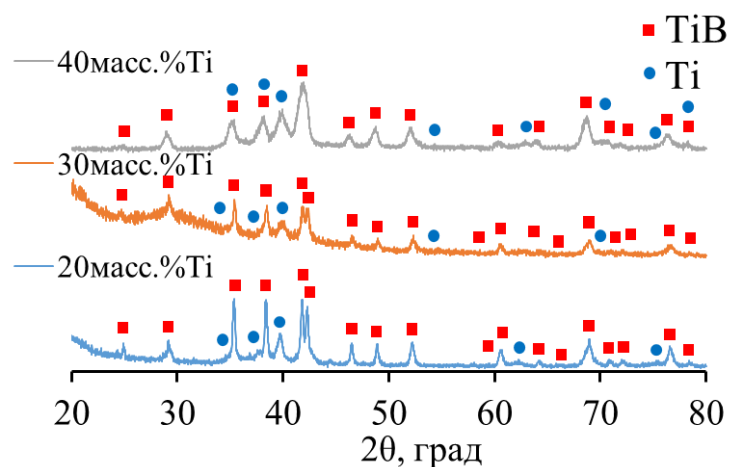


Рисунок 19 – Результаты РФА пластин из материалов на основе: TiB-20 масс.%Ti; TiB-30 масс.%Ti; TiB-40 масс.%Ti

На поверхности композиционного материала (образец типа 2, рисунок 19) вискеры TiB ориентированы преимущественно в направлении течения материала и имеют следующие размеры: ширина - 60-100 нм, длина - до 3 мкм (рисунок 20б). В связи с тем, что поверхность синтезированного материала охлаждается более интенсивно, чем нижние слои, размер вискеро TiB увеличивается до 2 мкм в ширину и до 20 мкм в длину по мере углубления в композиционный материал. При этом большую часть объема материала занимают вискеры TiB шириной менее 1–3 мкм и длиной менее 300 мкм. В образцах типа 1, как и в образцах типа 2, вискеры ориентированы преимущественно вдоль направления течения материала при сжатии (рисунок 20в).

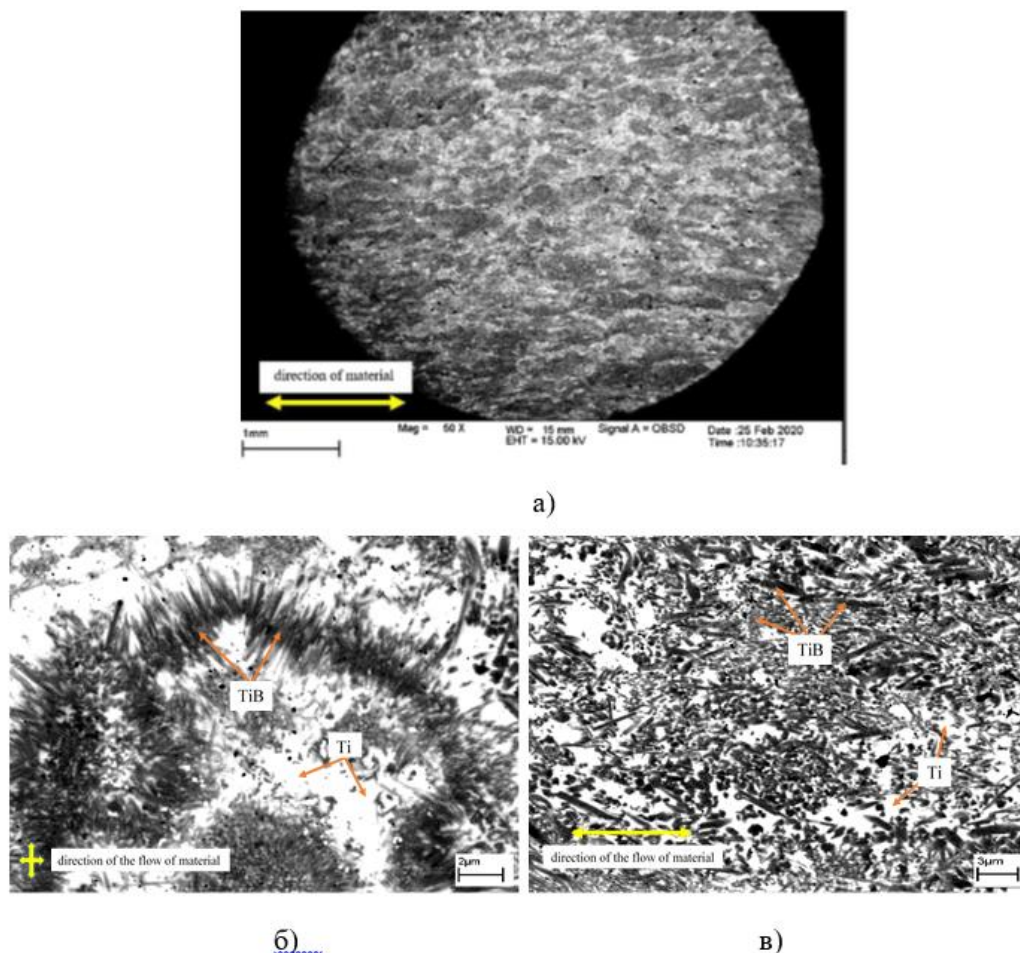


Рисунок 20 – Микроструктура композиционного материала TiB-40 масс.%Ti: а) макрообъемы; б) образец тип 1; в) образец тип 2

Излом композиционного материала имеет характерный вид хрупкого разрушения. При рассмотрении характера излома установлено, что разрушение композиционного материала произошло на межфазной границе между титаном и вискерами TiB (рисунок 21). На поверхности вискера TiB видна часть оставшегося титана (указана стрелками), при этом излом самих вискеро не наблюдается. Это говорит о том, что прочность сцепления титана с вискерами TiB меньше, чем прочность самих вискеро. Таким образом направленная ориентация вискеро TiB повышает прочностные характеристики материала при сравнении с характеристиками материалов, полученных СВС-прессованием (таблица 2).

Ориентация вискеро в двух направлениях перпендикулярных нагрузке (образец тип 2) позволяет повысить прочностные характеристики за счет того, что при деформировании появляющиеся трещины тормозятся в большей степени о вискеры и им необходимо затрачивать

дополнительную энергию на их разрушение или огибание. При деформировании образцов тип 1, одно из направлений вискеро́в совпадает с нагрузкой при деформировании, что позволяет трещинам, распространяться параллельно вискерам ТВ по межфазной границе, прочность которой ниже.

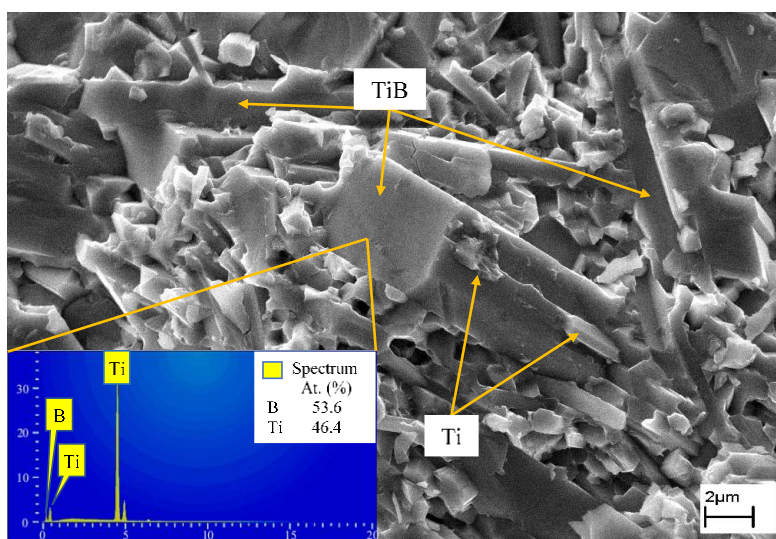


Рисунок 21 – СЭМ и ЭДА места излома

Таблица 2 – Механические свойства материала состава TiB-40масс.%Ti

TiB-40масс.%Ti		$\rho_{отн}$	Твердость (HRA)	Прочность на изгиб (МПа)	Прочность на сжатие $\sigma_b$ (МПа)	Модуль Юнга E (ГПа)	Ударная вязкость КСУ, кДж/мм <sup>2</sup>
Свободное СВС-сжатие	Тип 1	99,7	86±1,5	540±12	2134±43	371±30	4,5±1,2
	Тип 2	99,7	86±1,5	600±12	2495±202	541±23	5,3±0,1
СВС-прессование		97,0	84	515	2410	271	6,2

### Основные результаты и выводы:

1. Впервые изучены реологические характеристики порошковых смесей Ti-B и Ti-B-Fe в широком диапазоне соотношений массовых компонентов при их одноосном холодном уплотнении в режиме постоянной скорости плунжера пресса. Для составов TiB-xTi ( $20 \leq x \leq 40$  масс.%), TiB<sub>2</sub>-xTi ( $20 \leq x \leq 50$  масс.%) и TiB<sub>2</sub>-x(Fe-Ti) ( $30 \leq x \leq 50$  масс.%) экспериментально определены реологические характеристики и выявлены интервалы давлений прессования, обеспечивающие оптимальную относительную плотность шихтовых заготовок для проведения СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия.

2. Показано влияние массового соотношения исходных компонентов, дисперсности и плотности шихтовой заготовки на температуру и скорость горения порошковых материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связками. Впервые экспериментально определены закономерности формовости материалов на основе систем Ti-B и Ti-B-Fe. Доказано, что способность материала к формованию определяется не только количеством жидкой фазы, но и пластичностью самой связки. Установлено, что формование моноборидов титана возможно без наличия свободного титана в конечном продукте синтеза, а для диборидов титана минимальное содержание составляет 5 масс.%. Показано, что формование происходит за счет образования промежуточной пластичной матрицы, которая выполняет две функции – пластификатора и реагента для образования упрочняющей фазы.

3. Изучены технологические аспекты получения длинномерных стержней цилиндрической формы (диаметром 2-10 мм и длиной до 350 мм) из композиционных материалов на основе боридов титана, с наличием как однофазной, так и комплексной связками. Экспериментально найдены оптимальные сочетания технологических режимов СВС-экструзии (время задержки, скорость плунжера пресса и величина прикладываемого давления) и массового соотношения компонентов однофазной и комплексной связки, которые позволили увеличить длину стержней до 50 %.

4. Изучен фазовый состав и микроструктура стержней из материалов на основе TiB-xTi ( $20 \leq x \leq 40$  масс.%) и TiB<sub>2</sub>+x(80масс.%Fe-20масс.%Ti) ( $30 \leq x \leq 50$  масс.%). Показана равномерность распределения структурных и фазовых составляющих по всей длине и объему полученных стержней. Выявлено, что за счет сдвиговых напряжений, направленных вдоль течения материала, и трения о стенки пресс-формы, вискеры в материале преимущественно имеют продольную ориентацию вдоль направления приложения нагрузки.

5. Впервые стержни на основе системы TiB-xTi ( $20 \leq x \leq 40$  масс.%) были применены в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электродуговой наплавки. Впервые в наплавленном слое была получена эвтектика TiB<sub>2</sub>-TiN с шириной эвтектических колонн менее 200 нм. Установлено, что защитное покрытие повысило твердость материала в 4 раза.

6. Впервые для составов TiB<sub>2</sub>-xTi ( $20 \leq x \leq 50$  масс.%) были экспериментально определены оптимальные технологические режимы свободного СВС-сжатия и получены компактные пластины размерами до 80x120x8 мм. Установлено, что сдвиговое деформирование синтезированного материала при сжатии приводит к образованию текстурированности, что подтверждается смещением дифракционных пиков относительно стандартных положений при РФА и результатами СЭМ.

7. Изучен комплекс физико-механических свойств (плотность, электропроводность, микро- и макротвердость, предел прочности на разрыв, предел прочности на изгиб и ударная вязкость) полученных пластин и проведены испытания на жаростойкость. Доказано, что ориентация вискеро TiB вдоль направления течения материала позволила повысить механические характеристики композиционных материалов по сравнению с материалами, полученными без деформации сдвига до 2 раз. Показано, что разрушение композиционного материала происходит по межфазной границе «TiB - титан».

#### **Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:**

**Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы данных Web of Science, Scopus:**

1. Ковалев, Д.Ю. Фазообразование при СВС смеси Ti-B с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Д.Ю. Ковалев, **А.С. Константинов**, С.В. Коновалихин, А.В. Болоцкая // Физика горения и взрыва. – 2020. – Т.56. – №6. – С.33-39;

Kovalev, D.Yu. Phase Formation in the SHS of a Ti-B Mixture with the Addition of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / D.Yu. Kovalev, **A.S. Konstantinov**, S.V. Konovalikhin, and A.V. Bolotskaya // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2020. – Vol. 56. – №. 6. – pp. 648-654. DOI: 10.1134/S0010508220060040

2. **Konstantinov, A.S.** Regularities of the Effect of Process Parameters of SHS-Extrusion on the Structure and Properties of Long-Dimensional Rods from TiB/30 wt. % Ti Materials / A.S. Konstantinov, M.S. Antipov, P.M. Bazhin, A.M. Stolin // Advanced Materials and Technologies. – 2020. – V. 19. – № 3. – P. 64-67. DOI: 10.17277/amt.2020.03.pp.064-067;

3. Zhidovich, A.O. Making ceramic protective coatings on titanium boride base by electric arc surfacing with SHS electrodes in an argon atmosphere / A.O. Zhidovich, A.M. Stolin, P.M. Bazhin, **A.S.**

**Konstantinov, A.P.** Chizhikov // *Advanced Materials & Technologies*. – 2020. – V. 20. – №. 4. – P. 12-16. DOI: 10.17277/amt.2020.04.pp.012-016;

4. Bazhin, P.M. Structure, physical and mechanical properties of TiB-40 wt.%Ti composite materials obtained by unrestricted SHS compression / P.M. Bazhin, P.M., **A.S. Konstantinov**, A.P. Chizhikov, A.D. Prokopets, A.V. Bolotskaia // *Materials today communications*. – 2020. – Vol. 25. №101484. DOI 10.1016/j.mtcomm.2020.101484;

5. Chizhikov, A.P. Features of Molding and Structure of Composite Materials Based on TiB/Ti, Obtained by Free SHS Compression Method / A.P. Chizhikov, **A.S. Konstantinov**, P.M. Bazhin, A.M. Stolin // *Materials Science Forum*. – 2020. – Vol. 1009. - pp. 37-42;

6. Бажин, П.М. Особенности строения слоистых композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом свободного СВС-сжатия / П.М. Бажин, А.М. Столин, **А.С. Константинов**, А.П. Чижииков, А.Д. Прокопец, М.И. Алымов // *Доклады академии наук*. – 2019. – Т. 488. – № 3. – С. 34-37;

Bazhin, P.M. Structural Features of Titanium Boride-Based Layered Composite Materials Produced by Free SHS Compression / P.M. Bazhin, A.M. Stolin, **A.S. Konstantinov**, A.P. Chizhikov, A.D. Prokopets, and Corresponding Member of the RAS M.I. Alymov // *Doklady Chemistry*. – 2019. – Vol. 488. – № 1. – pp. 246-248. DOI:10.1134/S0012500819090039;

7. Богатов, Ю.В. Особенности структурообразования СВС-сплава TiB-Ti при свободном СВС-сжатии / Ю.В. Богатов, А.П. Чижииков, **А.С. Константинов**, Н.В. Сачкова, А.Е. Сычев // *Технология металлов*. – 2019. – № 10. – С. 28-32. DOI: 10.31044/1684\_2499-2019-10-0-28-32;

8. Столин, А.М. Метод свободного СВС-сжатия для получения крупногабаритных плит из керамических материалов / А.М. Столин, П.М. Бажин, **А.С. Константинов**, П.А. Столин, А.Д. Прокопец, И.Д. Ковалев // *Новые огнеупоры*. – 2019. – №.5. – С.100-103;

Stolin, A.M. Free SHS-compression method for producing large-sized plates from ceramic materials / A.M. Stolin, P.M. Bazhin, **A.S. Konstantinov**, P.A. Stolin, A.D. Prokopets, I.D. Kovalev // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. – Vol. 60. – pp. 261-263. DOI:10.17073/1683-4518-2019-5-100-103;

9. **Konstantinov, A.S.** TiB-based composite materials: Properties, basic fabrication methods, and fields of application (review) / **A.S. Konstantinov**, P.M. Bazhin, A.M. Stolin, E.V. Kostitsyna, A.S. Ignatov // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – Vol. 108. – P. 79-88. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.02.027;

10. А.М. Столин, П.М. Бажин, **А.С. Константинов**, М.И. Алымов. Получение крупногабаритных компактных плит из керамических порошковых материалов методом свободного СВС-сжатия / *Доклады академии наук. Химическая технология*. 2018. Т. 480. №6. с. 681-683;

Stolin, A.M. Production of Large Compact Plates from Ceramic Powder Materials by Unconfined SHS Compaction / A.M. Stolin, P.M. Bazhin, **A.S. Konstantinov**, M.I. Alymov // *Doklady Chemistry*. – 2018. – Vol. 480. – pp. 136-138. DOI: 10.1134/S0012500818060083.

#### Патенты:

- Бажин П.М., **Константинов А.С.**, Прокопец А.Д., Столин А.М. Заявка на патент № 2020135081, «Способ получения слоистых металлокерамических композиционных материалов» от 26.10.2020;

- **Константинов А.С.** Заявка на патент № 2020138561, «Способ получения мишеней из твердосплавных материалов» от 24.11.2020.