ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

АНТИПОВ МИХАИЛ СЕРГЕЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ НИХРОМА И ВОЛЬФРАМА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ СВС-ЭКСТРУЗИЕЙ

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: зам. директора по научной работе д.т.н. Бажин П.М.

Черноголовка – 2025

Содержание

Введение
Глава 1 Литературный обзор 13
1.1 История создания твердых сплавов13
1.2 Твердые сплавы на основе вольфрама14
1.3 Безвольфрамовые твердые сплавы19
1.4 Металлокерамические твердые сплавы 20
1.5 Твердые сплавы на основе карбида титана
1.6 Способы получения твердых и металлокерамических сплавов 24
1.6.1 Литье
1.6.2 Спекание
1.6.3 Горячее изостатическое прессование
1.6.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез 32
1.6.5 СВС-экструзия 38
1.7 Применение СВС материалов 40
Глава 2. Объекты исследования, методы и методики 46
2.1 Исходные характеристики порошковых реагентов
2.2 Методика приготовления шихты 47
2.3 Методика холодного одноосного прессования шихтовых заготовок и
определение относительной плотности47
2.4 Методика определения температуры и скорости горения шихтовых
заготовок
2.5 Методика определения формуемости материала 51
2.6 Методика проведения СВС-экструзии 52
2.7 Методика рентгенофазового анализа 54

2.8 Методика сканирующей электронной микроскопии 55
2.9 Методика измерения механических характеристик 56
2.10 Методика определения плотности и пористости 57
2.11 Методика измерения удельного электрического сопротивления 58
2.12 Нанесение защитных покрытий методом электроискрового легирования
2.13 Методика проведения трибологических испытаний 60
Глава 3. CBC-экструзия материалов на основе Ti-C-NiCr
3.1 Определение температуры и скорости горения
3.2 Изучение формуемости синтезированного материала
3.3. Особенности СВС-экструзии длинномерных стержней 67
3.4 Изучение микроструктуры полученных стержней
3.6 Особенности измельчения структуры при СВС-экструзии
3.7 Физико-механические характеристики и сравнение с аналогами
3.8 Выводы по главе 3
Глава 4. CBC-экструзия материалов на основе Ti-C-NiCr-W 89
4.1 Определение температуры и скорости горения в зависимости от от относительной плотности
4.2 Влияние добавления вольфрама на формуемость синтезированного материала
4.3. Определение технологических параметров СВС-экструзии
4.4 Изучение микроструктуры экструдированных стержней на основе Ti-C- NiCr-W
4.5 Рентгенофазовый анализ экструдированных стержней на основе TiC-NiCr- W

4.6 Изучение физико-механических свойств полученных стержней и
сравнение с известными аналогами 102
4.7 Выводы по главе 4 103
Глава 5. Разработка и изучение защитных покрытий, полученных методом
электроискрового легирования105
5.1 Изучение влияние эрозии анода и суммарного привеса катода 105
5.2 Фазовый анализ защитных покрытий 108
5.3 Изучение микроструктуры покрытий110
5.4 Проведение трибологических испытаний защитных покрытий 112
5.5 Изучение коррозионной стойкости и микробной адгезии защитных
покрытий 118
5.6 Практическое применение экструдированных стержней 122
5.7. Выводы по главе 5 124
Общие результаты и выводы по работе126
Список использованных источников 129
Приложение

Введение

Актуальность работы

Интенсивный износ и выход из строя металлорежущего инструмента (сверла, фрезы, метчики, резцы и т.д.) и, как следствие, простой целого оборудования комплекса ДЛЯ его замены, приводят к снижению производительности и увеличению себестоимости выпускаемой продукции на предприятиях. Также актуальной проблемой является износ медицинского стоматологического инструмента (экскаваторы, зажимы, зонды и др.). При этом сегодняшний существенным образом на день сказывается нехватка высококачественного металлорежущего медицинского И инструмента Российского производства. Одним из путей решения этой проблемы является защитных покрытий на инструменте методами PVD, CVD, создание оксидированием и т. д., каждый из которых имеет свою область применимости и ограничения. Для увеличения ресурса работы металлорежущего и медицинского инструмента перспективным представляется использование электроискрового легирования (ЭИЛ). При использовании данного метода достигаются высокая адгезия формируемых покрытий без заметного термического воздействия на обрабатываемую деталь, возможность локальной обработки поверхности ответственных деталей и узлов, в том числе крупногабаритных, отсутствие необходимости вести обработку в защитной среде, относительно простая методика нанесения защитного покрытия и т.д. На сегодняшний день для нанесения защитных покрытий методом ЭИЛ используют электроды на основе карбида вольфрама марок ВК и ТК, которые дороги и дефицитны, а также не в полной мере выполняют высокие требования, предъявляемые к защитным покрытиям на инструменте. Для успешной реализации метода ЭИЛ для массового применения на предприятиях необходимо решить проблему с расходуемыми электродами.

Перспективным направлением в получении твердосплавных, керамических и композиционных электродных материалов является использование процессов самораспространяющегося высокотемпературного

(CBC) синтеза сочетании В высокотемпературным сдвиговым С деформированием, которые реализуются в условиях СВС-экструзии. Ранее лаборатории сотрудниками пластического деформирования материалов ИСМАН под руководством профессора А.М. Столина методом СВС-экструзии были получены различные по составу металлокерамические материалы на основе износостойкой составляющей (бориды, карбиды) и связующего металла (никель, кобальт, железо и др.), исследованы их структура и свойства. Отличительной особенностью было то, что используемые металлические матрицы не вступали в химическое взаимодействие с исходными компонентами или промежуточными продуктами горения и выполняли лишь функцию пластификатора. Принципиально новым направлением в продолжении развития метода СВС-экструзии является использование металлических связок, которые взаимодействуют с исходными реагентами и продуктами горения, что приводит к новым закономерностям фазо- и структурообразования при синтезе и высокотемпературном деформировании последующем сдвиговом с образованием новых упрочняющих фаз, способствующих повышению механических характеристик получаемых материалов. Поэтому изучение закономерностей формирования химического, фазового составов И микроструктуры материалов, установление влияния технологических параметров СВС-экструзии на всех стадиях формирования изделия, а также фракционного изучение влияния химического И состава структурных составляющих на физико-механические характеристики получаемых изделий при использовании металлических матриц, вступающих в химическое реагирование с исходными реагентами и продуктами горения, является актуальным направлением.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением по проектам: Конкурс УМНИК-21 договор №17414ГУ/2022 от 22.04.2022 г., грант Президента Российской Федерации № МД-2909.2021.4.

Целью работы является разработка и получение методом CBC-экструзии длинномерных стержней на основе карбида титана с металлической связкой

нихром (NiCr) и легирующей добавкой вольфрама, исследование их физикомеханических характеристик и практического применения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

Исследовать влияние состава исходных компонентов Ti, C, (5-60) масс. % NiCr (X20H80) и легирующей добавки до 10 масс. % W, исходной плотности шихтовой заготовки на температуру и скорость горения, на фазовый состав и структуру синтезированного материала, в условиях, моделирующих CBC-экструзию.

Изучить формуемость материалов на основе TiC-NiCr и TiC-NiCr-W в зависимости от содержания (5-60) масс. % NiCr, (5,10) масс. % W в условиях, сочетающих самораспространяющийся высокотемпературный синтез и высокотемпературное сдвиговое деформирование.

Исследовать формирование структуры, фазового состава и физикомеханические характеристики материалов на основе TiC-NiCr и TiC-NiCr-W в зависимости от технологических параметров CBC-экструзии (время задержки перед прессованием, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса), исходного состава и параметров шихтовой заготовки.

Исследовать практическое применение полученных металлокерамических стержней в качестве электродов для нанесения защитных покрытий на металлорежущий и медицинский инструмент методом электроискрового легирования.

Научная новизна работы

1. Установлено влияние состава исходных компонентов и доли металлических связок в количестве (5-60) масс. % NiCr и (5,10) масс. % W, исходной плотности шихтовой заготовки в интервале 0,49-0,63 на температуру и скорость горения, а также на фазовый состав и структуру синтезированных материалов на основе TiC-NiCr и TiC-NiCr-W в условиях, моделирующих CBC-экструзию.

2. Впервые установлена взаимосвязь исходного состава синтезированных материалов на основе TiC-NiCr и TiC-NiCr-W и технологических параметров

СВС-экструзии с фазовым составом, структурой и физико-механическими характеристиками экструдированных стержней. Установлено, что при СВС-экструзии за счет высоких температур горения и степени деформации в материале формируется упрочняющая фаза на основе карбида титана с небольшим содержанием хрома ($Ti_{0,97}Cr_{0,03}$)С, расположенная в нихромовой связке NiCr с локальным присутствием Cr_3C_2 . Установлено, что размер карбидных зерен уменьшается до 5,4 раза с увеличением доли нихромовой связки с 5 до 60 масс. %.

3. Впервые показано, что введение до 10 масс. % W в исходный состав материалов на основе TiC-NiCr в процессе CBC-экструзии приводит к образованию сложных карбидов ($Ti_{0,97}Cr_{0,03}$)С и ($Ti_{0,6}W_{0,4}$)С и зерен WC, расположенных в матрице NiCr. Установлено, что добавление до 10 масс. % W в исходную шихту ведет к увеличению микротвердости до 26,3 ГПа.

4. Выявлены закономерности влияния исходного состава применяемых электродов на основе TiC-NiCr и TiC-NiCr-W и энергии разряда при электроискровом легировании на формирование защитного покрытия на металлических подложках из быстрорежущей стали P6M5 и нержавеющей стали 08X17H13M2T. Установлено, что на поверхности защитного покрытия зерна упрочняющей фазы имеют размеры, схожие с размерами структурных составляющих в используемом электроде, а по мере приближения от поверхности покрытия к подложке их размер уменьшается и становится менее 100 нм. Установлены различия механических и трибологических свойств покрытий, полученных разработанными электродами и твердосплавными аналогами.

Практическая значимость работы

 Разработан новый способ изготовления электродов для электроискрового легирования и электродуговой наплавки (патент РФ на изобретение № 2792027 от 15.03.2023 г.).

2. Разработано ноу-хау на технологические режимы СВС-экструзии для получения СВС-электродов из материалов на основе ТіС-нихром № 2-2021 от 18.11.2021 г.

3. Установлено оптимальное содержание нихромовой связки 20-40 масс. % NiCr, при которой достигается максимальная степень деформации, равная 0,67-0,7 для материалов на основе TiC-NiCr, и для материалов TiC-NiCr-W равная 0,61-0,69.

4. Разработаны и оптимизированы технологические режимы CBCэкструзии для получения длинномерных стержней диаметрами 3-10 мм и длиной до 300 мм из материалов на основе TiC-NiCr и TiC-NiCr-W с повышенными механическими свойствами по сравнению с имеющимися аналогами, которые были применены в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования на металлорежущий инструмент (сверла), ножи сельскохозяйственной техники, медицинский инструмент (экскаватор).

Основные положения, выносимые на защиту

Экспериментальные закономерности исследования температуры и скорости горения материалов на основе TiC-NiCr и TiC-NiCr-W в условиях, моделирующих CBC-экструзию, при изменении состава исходных компонентов Ті и С и доли металлических связок (5-60) масс. % NiCr и до 10 масс. % W, исходной плотности шихтовой заготовки в интервале 0,49-0,63.

Результаты исследования формуемости материалов на основе TiC-NiCr и TiC-NiCr-W в зависимости от доли металлических связок в исходной шихте, времени задержки перед приложением давления.

Экспериментальные результаты влияния технологических параметров СВС-экструзии (время задержки, скорость плунжера, давление прессования) на длину и качество получаемых длинномерных стержней.

Закономерности формирования фазового состава, структуры и физикомеханических характеристик длинномерных стержней, полученных методом

CBC-экструзии, из материалов на основе TiC-(20-40) масс. % NiCr-(5,10) масс. % W.

Результаты исследования влияния состава электрода, полученного из материалов на основе TiC-NiCr и TiC-NiCr-W, энергии разряда электроискрового легирования на фазовый состав и строение защитного покрытия, его механические, трибологические и коррозионные характеристики, а также показатели микробной адгезии.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа Антипова М.С. «Влияние нихрома и вольфрама на структуру и свойства композиционных материалов на основе карбида титана, полученных CBC-экструзией» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» - формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертационной работе самораспространяющийся рассматриваются процессы горения, высокотемпературный высокотемпературное синтез И сдвиговое деформирование материалов на основе TiC-NiCr и TiC-NiCr-W, способы влияния на механизмы физико-химических превращений и на процессы фазо- и структурообразования композиционных материалов путем введения нихрома и вольфрама, приводящих физико-механических свойств К повышению получаемых стержней, представляющих практическую ценность.

Диссертационная работа соответствует областям исследования паспорту специальности:

пункт 1 «... поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в условиях статического и динамического сжатия...»;

пункт 4 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения...», «связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками горения...», «...макрокинетика процессов горения...»;

пункт 5 «...процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппретах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения».

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: научно-практической конференции стоматологов ФМБА России «Актуальные вопросы профилактики и лечения заболеваний полости рта», 18–19 апреля 2024 г., г. Москва; XXI Международная школа-конференция имени Б.А. Калина по направлению "Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования" в цикле регулярных научных конференций «Новые материалы», 17–19 октября 2023 г., г. Москва; XIX и XX Российская ежегодная конференция молодых сотрудников аспирантов «Физико-химия научных И И технология неорганических материалов», 2022-2023 гг., г. Москва; VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» (ЛаПлаз-2022), 22-25 марта 2022 г., г. Москва; XII-XIV Международная научноконференция инновационная молодежная «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», 2020-2022 гг., г. Тамбов; XVIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» 30 ноября – 03 декабря, 2021 г., г. Москва; Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии 29 ноября - 3 декабря 2021 г., г. Черноголовка; XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии 06–09 апреля 2021 г., г. Москва.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 8 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus (в т.ч. Q1), 11 тезисов в сборниках перечисленных выше конференциях, получен 1 патент РФ и 1 ноу-хау.

Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных по классификации твердых сплавов и их методам получения, автор принял участие в постановке цели и задач диссертационного исследования. Автором лично проведены экспериментальные исследования по изучению температуры и скорости горения, формуемости, СВС-экструзии длинномерных стержней, выполнен количественный и качественный анализ полученных данных, на основе которых обобщены и сделаны соответствующие выводы. Автором были представлены научные результаты в виде публикаций, патента РФ, ноу-хау и выступлений на научно-практических конференциях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность экспериментальных результатов и выводов подтверждается аттестованных использованием современных методов И методик при исследовании фазового структуры, физико-механических состава, металлокерамических композиционных материалов и трибологических свойств нанесенных защитных покрытий, а также подтверждается физически обоснованными экспериментальными результатами. Полученные научные результаты проведенных экспериментов хорошо воспроизводимы, согласуются с теоретическими данными, сопоставимы с научными результатами других исследователей.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы и список используемых источников и приложение. Общий объем работы составляет 158 страниц, включая 81 рисунок, 26 таблиц и библиографию из 167 наименований.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 История создания твердых сплавов

В истории создания твердых сплавов существенную роль сыграл X. Шретер. Ему удалось получить патент на создание твердого сплава на основе WC-Co. На ярмарке в немецком городе Лейпциге инструмент, изготовленный на основе твердого сплава карбида вольфрама и кобальта, показал возможность увеличения производительности металлообрабатывающих предприятий за счет повышения скорости резания до 20 раз по сравнению с традиционным инструментом.

Григорий Абрамович Меерсон является основоположником в области редких и тугоплавких металлов, а также их карбидов в СССР. После возвращения из Германии вместе с Леонидом Павловичем Мальковым, используя перенятый опыт, они создали твердый сплав марки «Победит» [1]. Данный твердый сплав не потерял свою актуальность, и на сегодняшний день из него изготавливают сверла, которые предназначены для высверливания отверстий в материалах повышенной твердости [2-5].

В 30-х годах XX века изготовлением твердых сплавов занимался Московский комбинат твердых сплавов. Под руководством советских ученых Малькова Л.П. и Рискина В.Я. был налажен выпуск твердых сплавов марки РЭ8, который состоял из 92% карбида вольфрама и 8% кобальта. Данный сплав послужил основой для производства широкого спектра твердых сплавов. В годы Великой Отечественной войны из этого сплава изготавливали сердечники для бронебойных снарядов [6].

Существенный вклад в развитие твердосплавной промышленности внесли советские ученые А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская и В.М. Шкиро. Группа ученых в 1967 году открыла эффект «твердого пламени», характеризующийся автоволновым процессом, во время которого исходные и конечные реагенты эффект Данный позволил находятся В твердом состоянии. открыть перспективный тугоплавких порошковых метод синтеза реагентов самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [7-12]. Методом

СВС были синтезированы материалы марки СТИМ (синтетические твердые инструментальные материалы) [13-16]. Данные сплавы нашли свое широкое применение в качестве резцов, штамповочного инструмента, жаростойких материалов и износостойких защитных покрытий [17-24].

1.2 Твердые сплавы на основе вольфрама

Твердый сплав – это материал особого класса, который за счет своих физико-механических свойств способен работать в экстремальных условиях эксплуатации [25-27]. В целях повышения пластических свойств изготавливаемых материалов и изделий принято добавлять в состав связующий металл, в качестве которого может выступать Ni, Co, Fe, NiCr, Cr и т.д.

Учитывая достоинства использования сплавов, где в все виде износостойкой составляющей выступает карбид вольфрама, также присутствуют и его недостатки. Основным недостатком использования таких твердых сплавов является высокая стоимость исходного сырья. Так, например, в среднем стоимость 1 кг порошка вольфрама составляет 21 250 рублей, когда стоимость 1 кг порошка титана составляет 12 750 рублей. Также учитывая тугоплавкость вольфрама, Т_{пл.w}=3420°С, а для титана Т_{пл.Ті}=1668°С где возникает необходимость применения большего количества выделяемого тепла для синтеза материала, тем самым способствуя увеличению себестоимости технологического процесса.

Вольфрамокобальтовые твердые сплавы

Вольфрамокобальтовый (ВК) твердый сплав является двухфазным материалом, полученным при помощи порошковой металлургии. Основной фазой является вольфрам с углеродом, при взаимодействии которых происходит образование карбида вольфрама, и металлическая связка, в качестве которой выступает кобальт, который способствующий повышению пластических свойств. Буква «К» в маркировке сплава обозначает содержание кобальта: чем его больше, тем хрупкость сплава уменьшается, тем самым твердость и

износостойкость снижаются. Данный сплав нашел свое широкое применение в качестве инструмента, способного обрабатывать труднообрабатываемые исходные заготовки (рис.1).



Рисунок 1 – Металлообрабатывающие инструменты из сплавов на основе ВК

Принято считать, что повышение физико-механических свойств (табл. 1) зависит не только от исходного состава, но и от полученной микроструктуры. Так, в работах [28, 29] было показано, что с добавление шпинели (Al, Mg, Si, O) способствует уменьшению карбидных зерен. Было определено, что шпинели магния характеризовались большим разбросом зерен: от 0,1 до 6 мкм, при добавлении SiC от 1 до 3 мкм.

		Свойства тве	рдых сплавов	
Наименов	Массовая доля, %		Предел	
ание		Твердость, HRA	прочности	Сфера применение
сплава			на изгиб,	
			МПа	
				Чистовое точение, нарезание
BK3	97WC-3Co	89,5	1176	резьбы, развертывание
				отверстий цветных металлов
				Фрезерование, черновое
BK4	96WC-4Co	89,5	1519	точение и зенкерование,
				рассверливание
	94WC-6Co	88,5	1519	Черновое и получистовое
DKU				точение, зенкерование чугуна
				Черновое точение,
BK8	92WC-8Co	87,5	1666	фрезерование, рассверливание,
				зенкерование
ВК10	90WC-10Co	87,0	1764	Бесстружковая обработка
				материала
DI/15	85WC-15Co	86,0	1962	Режущий инструмент для
BKIS			1862	обработки дерева

Таблица 1 – Характеристики ВК сплавов, и их сфера применение

Титановольфрамовые твердые сплавы

Титановольфрамовые (ТК) твердые сплавы представляют собой комбинацию карбидов титана и вольфрама. Наличие в составе карбидов титана и вольфрама позволяет обеспечить уникальное сочетание твердости и прочности (табл. 2). Эта особенность позволяет инструментам, изготовленным из этих сплавов, меньше изнашиваться, что критически важно при работе в условиях высоких скоростей резания и температур, которые встречаются, например, в авиационной промышленности при изготовлении высокоточных деталей и узлов. На сегодняшний день известны следующие твердые сплавы данной группы: T30K6, T15K6, T14K8, T5K10, T4K12.

		Свойства тверлых			
		спла	BOB	Chang unusculation	
Наименование	Массовая		Предел		
сплава	доля, %	Твердость,	прочности	Сфера применение	
		HRA	на изгиб,		
			МПа		
Т30К6	66WC-	02.0	980	Чистовое точение, нарезание	
	30TiC-4Co	92,0		резьбы	
T15K6	79WC-	00.0	1176	Получерновое и чистовое	
	15TiC-6Co	90,0		точение, нарезание резьбы	
T14K8	78WC-	20.5	1274	Развертывание отверстий в	
	14TiC-8Co	09,5		деталях	

Таблица 2 – Характеристики ТК сплавов, и их сфера применение

Сплавы на основе ТТК также используются в высокотехнологичных отраслях. Титановольфрамовые сплавы отличаются более высокой твердостью и износостойкостью. Хотя титанотанталовольфрамовые сплавы имеют повышенные значения коррозийной стойкости и термостойкости, для многих видов обработки металлов предпочтение отдаётся именно титановольфрамовым из-за их более выраженных рабочих характеристик.

Безвольфрамовые твердые сплавы, в свою очередь, обнаруживают значительно меньшую твердость по сравнению с вольфрамсодержащими аналогами. Они часто применяются в тех случаях, когда требуется избежать негативного воздействия вольфрама на обрабатываемый материал или

окружающую среду. Но в условиях, требующих максимальной производительности и долговечности инструмента, выбор чаще всего падает на титановольфрамовые твердые сплавы.

Использование этих сплавов охватывает широкий перечень отраслей, включая не только авиационную и машиностроительную отрасли, но и медицинское производство, электронику, производство измерительной техники и многое другое. Титановольфрамовые твердые сплавы показывают свою эффективность в производстве свёрл, фрез, разверток, штампов для холодной и горячей штамповки, что делает их незаменимыми в секторах, где требования к точности и надежности особенно высоки.

Титанотанталовольфрамовые твердые сплавы

Титанотанталовольфрамовые (ТТК) твердые сплавы представляют собой уникальный материал, сочетающий в себе прочность и износостойкость (табл. 3). Использование титана, тантала и вольфрама в их составе обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики, а также широкий спектр применения. Эти сплавы занимают важное место среди прочих категорий твердых сплавов, таких как ВК, ТК и безвольфрамовые твердые сплавы, благодаря уникальному сочетанию компонентов.

1	1 1		/ 11	1
		Свойства твердых сплавов		
Наименование сплава	Массовая доля, %	Твердость, HRA	Предел прочности на изгиб, МПа	Сфера применение
ТТ7К12	81WC-4TiC-	87.0	1666	Тяжелое черновое точение
	3TaC-12Co	0.,0		стальных поковок
ТТ8К6	84WC-8TiC- 2TaC-6Co	90,5		Фрезерования и сверления
			1323	серого и ковкого чугуна, а
				также отбеленного чугуна
	82WC-3TiC- 7TaC-8Co	89,0	1617	Черновая и получистовая
TT10K8				обработка, нержавеющих
				сталей аустенитного класса
ТТ20К9	71WC-8TiC- 12TaC-9Co	91,0	1470	Фрезерования стали,
				особенно фрезерования
				глубоких пазов и других
				видов обработки

Таблица 3 – Характеристики ТТК сплавов, и их сфера применение

Ключевым отличием титанотанталовольфрамовых (ТТК) твердых сплавов является их высокая прочность и твердость, что делает их особенно привлекательными для использования в условиях интенсивного абразивного износа и высоких нагрузок. Добавление тантала, в качестве легирующей добавки в состав сплава обеспечивает повышенную коррозионную стойкость и термическую стабильность, что крайне важно для деталей, работающих в агрессивных средах и при высоких температурах.

Процесс производства ТТК твердых сплавов требует высокой точности и контроля на каждом технологическом этапе, начиная от подготовки сырьевой порошковой смеси и заканчивая спеканием. Для получения качественного продукта важным аспектом в производстве является достижение гомогенного распределения всех исходных компонентов в объеме сплава, что позволит получить равномерные эксплуатационные свойства.

Разработки в области ТТК твердых сплавов не стоят на месте. Исследователи и инженеры постоянно работают над улучшением их свойств посредством модификации состава и оптимизации процессов производства. Например, введение в состав дополнительных элементов, таких как кобальт или никель, может еще больше повысить их прочность.

Применение титанотанталовольфрамовых твердых сплавов чрезвычайно широко: от нефтегазовой промышленности, где они используются в качестве составляющих бурового оборудования, выдерживающего экстремальные условия, до авиастроения и космической отрасли, где высокая прочность и термостойкость сплавов позволяют использовать их для изготовления критически важных деталей. Также сплавы востребованы в производстве высокоточных инструментов, включая медицинские инструменты и оборудование, требующие высокой износостойкости и долговечности.

Титанотанталовольфрамовые твердые сплавы олицетворяют собой современный подход к разработке материалов, где сочетание уникальных химических элементов позволяет достигать впечатляющих результатов в плане эксплуатационных характеристик. Прогресс в области их исследования и

разработки несомненно, приведет к появлению новых составов и технологий, которые в очередной раз подтвердят значимость и необходимость этих материалов в сложных и ответственных областях инженерии и техники.

1.3 Безвольфрамовые твердые сплавы

Безвольфрамовые твердые сплавы (БВТС) представляют собой уникальный класс инструментальных материалов, отличающихся высокой износостойкостью, твердостью и прочностью при сравнительно низком коэффициенте удельного веса. В отличие от своих предшественников, таких как ВК, ТК и ТТК твердые сплавы, эти материалы обходятся без вольфрама в своем составе. Это позволяет существенно снизить стоимость производства инструментов при сохранении высоких эксплуатационных характеристик.

БВТС, как правило, основаны на использовании карбидов титана, ниобия, тантала с добавлением связующего металла кобальта, никеля, нихрома и т.д. (табл. 4). Благодаря уникальной комбинации этих компонентов, материалы получают выдающуюся стойкость к абразивному износу, обеспечивая эффективное разрушение обрабатываемого материала без значительного износа самого инструмента.

		Свойства твердых сплавов			
Наименов Массовая ание	Массовая		Предел		
		Твердость,	прочности	Сфера применение	
сплава	доля, 70	HRA	на изгиб,		
			МΠа		
TH-20	79TiC-	90,0	0,0 1050	Бесстружковая обработки металлов,	
	15Ni-6Mo			изготовления	
KTH12	88TiC- 6Mo-6Ni	92,0	1250	быстроизнашивающихся деталей	
				машин и механизмов. Обработка	
				сплавов на основе никеля.	

Таблица 4 – Характеристики ТТК сплавов, и их сфера применение

Одной из ключевых характеристик БВТС является их способность работать при высоких температурах без существенной потери твердости. Это

качество делает их особенно ценными для применения в условиях, где другие материалы быстро выходят из строя из-за термических нагрузок.

Применение БВТС находит широкое распространение в современном машиностроении, авиастроении и других отраслях промышленности, где требуется обработка твердых или абразивных материалов. Их использование позволяет значительно увеличить срок службы инструментов, сократить время на обработку деталей и повысить общую производительность труда.

Кроме того, экологическая составляющая применения БВТС также играет важную роль. Уменьшение зависимости от вольфрама, добыча которого может иметь негативное влияние на окружающую среду, делает эти материалы более предпочтительными с точки зрения устойчивого развития.

Несмотря на все преимущества, производство безвольфрамовых твердых сплавов требует высокой точности и технологической дисциплины. Контроль качества на всех этапах создания материала обеспечивает его высокие рабочие характеристики и долговечность.

Таким образом, безвольфрамовые твердые сплавы представляют собой перспективное направление развития современных инструментальных материалов, обеспечивая эффективность и надежность в самых требовательных условиях эксплуатации. Их разработка и внедрение открывают новые горизонты для индустрии обработки материалов и других сфер промышленного производства.

1.4 Металлокерамические твердые сплавы

На сегодняшний день активно развивается направление по получению и применению металлокерамических твердых сплавов, которые включают в себя износостойкие твердые частицы, внедренные в металлическую матрицу. Введение металлической матрицы в состав керамики обусловлено необходимостью: удерживать твердые частицы, повышать пластичность получаемого изделия, тем самым снижая вероятность образования трещин [30-32]. Металлокерамика сочетает в себе уникальные свойства металлов, такие

как пластичность и теплопроводность, с высокой твердостью и износостойкостью керамики. Металлокерамические твердые сплавы, или керметы, получают посредством синтеза керамического SiC, B₄C, TiC, Al₂O₃ (табл.5) [33-35] и металлических компонентов на основе Ni, Co, NiCr, Fe и т.д [36-38].

Упрочняющая	Плотность,	Температура	Твердость,	Модуль Юнга,
частица	г/см ³	плавления, °С	HV	ГПа
SiC	3,2	2800	2800	560
Al ₂ O ₃	3,8	2050	1780	460
B4C	2,5	2507	1855	472
TiC	4,7	3140	2270	450

Таблица 5 – Свойства керамических соединений

Карбид кремния (SiC) – представляет собой соединение с ковалентной связью, которая состоит из атома кремния (Si) и четырех атомов углерода (C). Частицы карбида кремния (рис. 2a) обладают повышенной твердостью по сравнению с другими керамическими соединениями. Благодаря повышенной твердости SiC способен сопротивляться абразивному износу и коррозии [39]. Частицы SiC сохраняют свои упругие свойства до температуры плавления (2800 °C), что позволяет применять их в широком спектре промышленности [40].

Оксид алюминия (Al_2O_3) – представляется в виде белых тугоплавких частиц химический состав, который включает в себя бинарное соединение атомов алюминия и атомов кислорода (рис. 26) [41]. Оксид алюминия имеет высокую температуру плавления (2050 °C) и сохраняет свою химическую стабильность. Получение оксида алюминия осуществляется из бокситов по методу Байера, сущность которого заключается в растворении бокситовой руды в гидроксиде натрия с последующим превращением в алюминат натрия [42].

Морфология соединения B+C представляется в виде частиц с низкой плотностью (2,52 г/см³) и химической формулой (B₄C) (рис. 2в). Частицы карбида бора химически инертны, термически стабильны, способствующие сохранять свой химический состав при высоких температурах [43]. За счет

высокой твердости, сравнимой с алмазом, карбид бора получил прозвище «черный алмаз». Получение керамики В₄С является сложным и для реализации которого необходимо провести карботермическое восстановление из оксида бора (B₂O₃) и углерода в электродуговой печи [44].

Карбид титана (TiC) – керамическое соединение (рис. 2г), тугоплавкое с температурой плавления T_{nn} = 3150±150°C и повышенным значением твердости, доходящим до 2300 HV [45]. Неупорядоченный карбид титана с кубической структурой входит в группу сильно нестехиометрических соединений и обладает большим спектром гомогенности карбида титана от TiC_{0,48} до TiC_{1,00} [46, 47], в которых атомы углерода и структурные вакансии образуют неметаллические решетки растворов замещения.



Рисунок 2 – Микрофотографии керамических частиц

Таким образом, получение карбида титана является сложным технологическим процессом, где за счет условий синтеза и термообработки возможно получение как упорядоченной, так и неупорядоченной стехиометрии. Говоря о применении карбида титана, следует отметить, что за счет своих механических свойств он нашел свое широкое практическое применение в качестве износостойких металлорежущих инструментов, абразивных паст, а также может выступать в качестве износостойкого покрытия, нанесённого методом PVD (Physical Vapor Deposition) методом [48-50].

1.5 Твердые сплавы на основе карбида титана

Привлекательность карбида титана заключается в его повышенной твердости, которая составляет до 30 ГПа, в то время как твердость карбида вольфрама достигает до 22 ГПа. Проведенный литературный обзор показал, что имеется множество работ, где применяется карбид титана. Однако для повышения физико-механических свойств принято вводить пластичную связку. Наиболее распространённая связка – NiCr [51-56].

был В работе [57] методом горячего прессования получен металлокерамический композиционный компакт на основе TiC-(30-50) масс. % NiCr. Авторами показано, что увеличение доли NiCr в исходном составе ведет к уменьшению пористости конечного продукта. Установлено, что с увеличением карбидной фазы твердость возрастает с 25 до 55 HRA, микротвердость с 350 до 1000 HV₃₀₀. В кандидатской диссертации Чеснокова А.Е. [58] был использован метод СВС в целях получения порошков состава TiC-n.%об. NiCr (n=30, 40, 50), которые в дальнейшем были использованы как компоненты для защитных покрытий, нанесенных методом плазменного напыления. Автором было замечено, что твердость нанесенного покрытия имеет значения до 67 HRC. Группой авторов [59] была исследована эволюция микроструктуры в процессе получения металлокерамики TiC-NiCr с помощью селективной лазерной плавки. Авторами был предложен механизм затвердевания металлокерамического состава. Таким образом, среди двух возможных явлений затвердевания (гетерогенное зародышеобразование и эпитаксиальный рост) предполагается, что гетерогенное зародышеобразование играет доминирующую роль в процессе затвердевания. Для синтеза кермета на основе TiC-NiCr в работе [60] был реализован метод частичного жидкофазного спекания при температуре 1440°С и временем 30 минут. В качестве объектов исследования были выбраны составы

со следующим содержанием TiC: 46%, 60%, 67% и 74%, остальное NiCr соответственно. Полученные спеки в дальнейшем были подвергнуты трибологическим испытаниям, которые показали, что содержание 67% TiC является оптимальным.

1.6 Способы получения твердых и металлокерамических сплавов

На сегодняшний день современные твердые и металлокерамические сплавы, способные выдержать высокие условия эксплуатации, занимают особое место в промышленности. Особенности каждого сплава делают процесс синтеза уникальным. При соблюдении всех технологических операций полученные изделия способны иметь повышенную твердость, износостойкость и способность работать при высоких температурах и в агрессинах средах.

1.6.1 Литье

Литье является самым древнейшим процессом в производстве изделий самой разнообразной геометрии из металлов и сплавов, пластика и других материалов [61-64]. Сущность данного процесса заключается в расплавлении металла до жидкого состояния с последующей заливкой в подготовленную литьевую форму (рис. 3). Литье получило широкое применение в самых различных отраслях промышленности: от автомобиле- и машиностроения до потребительских товаров и искусства. Существуют также разновидности литья: литье в кокиль, центробежное литье, литье под давлением.



Рисунок 3 – Литье расплавленного металла в форму

Литье в кокиль

Литье в кокиль [65, 66] является наиболее распространённым методом получения металлических изделий посредством заливки расплавленного металла в металлическую форму – кокиль (рис. 4). Применяя литье в кокиль, возможно достичь высокой геометрической и поверхностной точности. Кокиль обеспечивает быстрое охлаждение за счет теплоотвода и кристаллизацию расплавленного металла, таким образом, возможно достичь улучшенной микроструктуры и, как следствие, повышения физико-механических свойств.

Процесс залива расплавленного металла в кокиль требует особого внимания и контроля. Расплавленный материал должен заливаться в кокиль с определенной скоростью и температурой, чтобы избежать образования воздушных пузырей, или с применением систем охлаждения для ускорения кристаллизации и последующего равномерного образования микроструктуры.



Рисунок 4 – Процесс литья в кокиль

Преимуществом использования литья в кокиль является его повторяемость, что позволяет получать большое количество изделий высокого качества и точных размеров. Данный метод подходит для серийного и массового производства деталей в таких отраслях промышленности как машиностроение, авиация, строительство и т.д. Высокая стоимость изготовления кокилей и сложность отливки деталей одни из главных минусов этого метода.

Центробежное литье

Один из самых эффективных и привлекательных методов литья – центробежное литье (рис. 5) [67-69]. За счет центробежных сил удается достичь высокой степени однородности и плотности материала. Стоит отметить, что методика центробежного литья применяется не только для производства традиционных изделий, например, труб, колец, колес и т.д., но и для создания изделий сложной геометрии.

Технологический процесс центробежного литья заслуживает особого внимания. Для реализации данного процесса необходимо подготовить форму, которую размещают в центробежной литейной машине. После выполнения технологических операций, заливается расплавленный металл, и машина начинает вращаться. За счет действия центробежной силы металл равномерно распределяется по всей внутренней поверхности формы.



Рисунок 5 – Процесс центробежного литья

Достоинствами центробежного литья можно выделить принципиальную возможность изготовления деталей с высоким классом точности и сложной внутренней структурой. Это достигается благодаря контролю скорости вращения, температуры расплавленного металла и высокому качеству формы. Стоит также отметить, что представленная методика позволяет сократить количество получаемых отходов. Однако, несмотря на все преимущества, процесс центробежного литья требует значительных инвестиций в оборудование и подготовку квалифицированного персонала. Поддержание оптимальных условий производства и контроль качества готовой продукции – ключевые аспекты, обеспечивающие успешное применение этого метода.

Литье под давлением

Литье под давлением [70-72] является отличным методом ДЛЯ производства изделий с высокой точностью и сложной формой (рис.6). Технологический процесс заключается в заливке расплавленного металла в закрытую форму под давлением, которое поддерживается до полной кристаллизации. Применяемое давление может достигать до 300 МПа, что способствует быстрому заполнению литьевой формы с последующим формированием деталей с тонкими стенками и сложной геометрией. К преимуществам под давлением можно отнести ЛИТЬЯ высокую производительность, повторяемость форм и размеров, минимальные затраты на обработку поверхности. Стоит также учесть, что данный метод позволяет работать с широким спектром металлов и сплавов, таких как, алюминий, цинк, магний, медь и их сплавы, что позволяет изготавливать изделия для разных отраслей промышленности: от машино- и автостроения до бытовой техники.



Рисунок 6 – Процесс литья под давлением: 1 – стержень, 2 – неподвижная часть пресс-формы, 3 – полость пресс-формы, 4 – расплавленный металл, 5 – ковш, 6 – камера прессования, 7 – поршень, 8 – подвижная половина пресс-формы, 9 –

толкатель

1.6.2 Спекание

На сегодняшний день процесс спекания широко применяется в порошковой металлургии [73-76]. Данный термодинамический процесс включает в себя нагрев материала до температуры ниже точки плавления ($\approx 0,75 \cdot T_{nn.}$) в целях устранения пористости и, как следствие, улучшения физикомеханических свойств конечного изделия. Процесс спекания осуществляется за счет диффузии атомов материала (рис. 7) с последующим образованием плотного и прочного соединения. Контролируя температуру, атмосферу, в которой происходит спекание, и время, можно получать конечные изделия с заданными характеристиками. Спеканием получают керамику, металлические изделия, а также изделия, применяемые в электронике и т.п. Существуют также и разновидности спекания: спекание под давлением, искровое плазменное спекание (ИПС), горячее изостатическое прессование (ГИП).



Рисунок 7 – Процесс спекания порошка: а – движение частиц при комнатной температуре, б – движение частиц при температуре спекания

Спекание под давлением

Спекание под давлением является одним из основных технологических процессов в порошковой металлургии. Данный процесс сочетает в себе нагрев материала до температуры, при которой начинается спекание, с одновременным приложением давления. Спеканием под давлением возможно получать материалы с повышенной плотностью и повышенными физико-механическими свойствами по сравнению с материалами, полученными традиционным спеканием [77-80].

Сущность технологического процесса спекания под давлением заключается в загрузке исходных компонентов в камеру и приложении заданного давления. Регулируя время выдержки возможно достижение необходимой степени спекания. На качество получаемого изделия и физико-механические свойства влияют температура, давление и время спекания.

Преимуществом данного процесса перед традиционным спеканием является возможность получения изделий с высокой плотностью и гомогенной структурой. Данные характеристики достигаются за счет приложения давления, которое уменьшает пористость и увеличивает диффузию между частицами спекаемого порошка. Стоит также отметить, что давление ускоряет процесс спекания, что позволяет уменьшить время и температуру, таким образом, минимизировать рост зерен и уменьшить электропотребление. Каждый технологический процесс, имеет как свои плюсы, так и минусы. В первую очередь данный процесс требует существенных денежных вложений в требующееся оборудование, высококвалифицированных специалистов и строгое соблюдение технологических параметров.

Представленный метод все чаще находит свое практическое применение в изготовлении различных деталей и изделий, включая высокопрочные керамические детали, износостойкие и термостойкие материалы, а также изделия для авиационной и космической техники.

Искровое плазменное спекание

Искровое плазменное спекание (ИПС) представляет собой (рис. 8). уникальный процесс для спекания порошковых материалов за счет искровых разрядов в плазме, что позволяет получать изделия с уникальными физикомеханическими свойствами. ИПС является одним из наиболее перспективных методов в получении композиционных материалов [81-84].



Рисунок 8 – Процесс искрового плазменного спекания

Сущность ИПС заключается в использовании искровых разрядов в плазме, образуются которые между частицами порошкового материала под воздействием В высокого напряжения. результате кратковременного воздействия высокотемпературной плазмы происходит мгновенное плавление поверхности частиц с последующим спеканием, что приводит к формированию прочного сцепления между частицами без значительного повышения температуры всего объема материала.

Среди особенностей ИПС можно выделить эффективность и экологичность, поскольку процесс спекания реализуется при относительно низких температурах и коротком временном интервале по сравнению с традиционными методами спекания. За счет перечисленных особенностей возможно снижение электропотребления и минимизация потери материала при спекании, тем самым обеспечивая высокую производительность процесса.

Достоинством данного процесса является возможность обработки тугоплавких порошков, а также способность контролировать микроструктуру конечного продукта синтеза. Например, данным методом возможно получать изделия с повышенной твёрдостью и износостойкостью, тем самым позволяя применять их в различных отраслях промышленности, включая авиационную и машиностроительную отрасли, а также медицину. Недостатками можно

выделить необходимость в высокочастотных источниках питания, способных обеспечивать короткие и достаточно мощные искровые разряды, и специальные камеры, которые способны выдерживать экспериментальные условия технологического процесса. Также данный процесс требует тщательного подбора и подготовки исходных порошковых материалов, в которую входят такие операции, как классификация и определение дисперсности порошка.

1.6.3 Горячее изостатическое прессование

Горячее изостатическое прессование (ГИП) является передовой технологией получения изделий с высокой плотностью и, как следствие, с минимальной пористостью (рис. 9) [85-90]. Реализуя ГИП, возможно устранение пор и дефектов внутри получаемого материала, что позволяет применять его в ответственных деталях и механизмах. С помощью ГИП возможно получение изделий с однородной микроструктурой, что также важно для таких отраслей как аэрокосмическая, машиностроение, медицина и т.д.



Рисунок 9 – Схема горячего изостатического прессования

Принцип ГИП заключается в одновременном воздействии высокого давления и температуры на материал, что позволяет улучшать его физикомеханические характеристики. Технологический процесс ГИП можно разделить на четыре ключевых этапа: 1. Порошковый материал предварительно спрессовывают в заданную геометрическую форму. Выбор исходного материала зависит от требуемых свойств конечного продукта.

2. Спрессованную заготовку помещают в герметичную камеру, чтобы предотвратить контакт с окружающей средой.

3. На спекаемый образец воздействуют высокой температурой и давлением в течение определенного времени. Условия, включая максимальную температуру и давление, а также продолжительность их применения, строго контролируются и могут значительно варьироваться в зависимости от типа и свойств обрабатываемого материала.

4. После достижения необходимого состояния материал остывает под давлением до температуры.

Реализуя процесс горячего изостатического прессования, возможно достичь улучшенных физико-механических свойств, которые способствуют увеличению устойчивости к усталости, прочности и жаропрочности. Данные характеристики можно получить только уменьшением пор и микротрещин по объему получаемого материала, тем самым делая его плотным и однородным. Благодаря равномерному приложению давления в процессе ГИП можно эффективно обрабатывать детали сложной геометрии, минимизируя риск появления дефектов на поверхности и внутри материала. Реализуя ГИП, возможно получать не только материалы на основе металла, но и сочетание металла и керамики. Несмотря на представленные достоинства данного технологического процесса, начальные затраты на оборудование для ГИП и острая необходимость в подборе высококвалифицированных кадров являются ключевыми недостатками этого процесса.

1.6.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) как один из перспективных методов синтеза тугоплавких порошковых реагентов был открыт в 1967 году учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро

в ходе изучения процессов безгазового горения смесей порошков металлов и неметаллов [91-100].

СВС представляет собой такой технологический процесс получения новых материалов из порошковых реагентов, который основан на экзотермической (выделяющей тепло) химической (взаимодействующей с реагентами) реакции исходных реагентов во фронте горения. Традиционно для проведения процесса СВС в качестве исходных реагентов используют порошки. Чаще всего в качестве синтезированного материала выступают тугоплавкие порошковые неорганические соединения, например, карбиды, нитриды, бориды и т.п., которые имеют повышенную температуру плавления (T_{пл}. ≈ 3300 K). Принято считать, что традиционной реакцией СВС является реакция между титаном и углеродом, которая описана формулой 1.

$$Ti + C \to TiC + Q \tag{1}$$

Для реализации экзотермической химической реакции готовят смесь порошков титана и углерода, которую инициируют вольфрамовой спиралью. За счет высокой температуры спирали происходит реакция между порошками титана и углерода. В конечном итоге продуктом синтеза является карбид титана. За счет высокого тепловыделения (Q=3480 кДж/кг) достигается повышенная температура горения (T_{гор.}=3300 K). Инициированный порошок за счет высокого теплового импульса прогревает соседний слой с последующей инициацией (рис. 10).



Рисунок 10 – Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: 1 – вольфрамовая спираль, 2 – шихтовая заготовка Ti+C, 3 – фронт горения, 4 – раскаленный продукт синтеза, 5 – фронт остывания

На сегодняшний день процесс СВС можно разделить на три класса реакции: первый класс - это реакция между металлом и неметаллом, второй металлом и металлом, и третий неметаллом и неметаллом. Реакция между металлом и неметаллом представляется в виде готовых смесей, которые инициируются, и в результате получаются соединения разных классов: карбиды (TiC), бориды (TiB), силициды (TiSi). Реакция между металлом и металлом представляется в виде тугоплавких интерметаллидных соединений, например, взаимодействие между Ni+Al=NiAl. Третий класс реакции CBC можно характеризовать так: что один неметалл выступает в качестве горючего материала, а другой неметалл в качестве окислителя, например, B+N=BN.

Представленный метод CBC имеет существенный ряд достоинств по сравнению с традиционными методами синтеза тугоплавких соединений. Запуск процесса CBC требует небольшого количества энергии для инициирования реакции, за счет экзотермичности и тепловыделения системы происходит саморазогрев. Реализация процесса CBC не требует габаритного оборудования. Методом CBC возможно достичь высокой степени чистоты продуктов синтеза, а также минимизации отходов. CBC позволяет получать не только порошки и компакты, но и функциональные материалы, наплавки и покрытия. Главным недостатком CBC является требование высокой экзотермичности реакции взаимодействия исходных порошковых реагентов.

В работах Б.С. Сеплярского [101-103] в качестве объектов исследования были выбраны порошки TiC-NiCr с разным содержанием нихрома. Методом СВС были синтезированы порошки в виде гранул на основе TiC-NiCr. Авторами предлагается использовать синтезированные порошки в качестве материала для защитных покрытий [104].

Стоит также отметить и работы Шкиро Валентина Михайловича. В 1996 году было опубликовано два патента на изобретение, где в качестве исходных реагентов был взят карбид хрома и карбид титана в качестве твердого раствора карбида хрома в карбиде титана или твердого раствора указанных карбидов с карбидом хрома при содержании компонентов в масс. %: Cr₃C₂ от 3 до 60, TiC –

от 19 до 81 и Ni от 15 до 35 [105]. Представленная работа посвящена решению задачи по созданию композиционных порошковых материалов, которые в дальнейшем могут использоваться в качестве защитных покрытий. Аналогичная работа посвящена также получению порошковых материалов на основе реагентов Ti, C, Cr и Ni. За счет образования износостойких карбидных составляющих TiC и Cr_3C_2 возможно достичь высоких эксплуатационных характеристик, благодаря которым становится актуальным их применение в качестве защитных покрытий на поверхности стали. Испытания показали, что нанесенные покрытия из материалов на основе титана, сажи, хрома и никеля способны выдерживать температуру до 1000 °C [106]. Стоит отметить, что Шкиро В.М. также принимал участие в создании материалов на основе марки СТИМ, номенклатура которых представлена в книге [107].

СВС-технология порошков заключается в проведении процесса горения в реакторах. Традиционно в качестве конечного продукта синтеза получаются пористые спеки. В дальнейшем полученные спеки диспергируются и могут применяться в качестве абразивных частиц. СВС-спекание представляет собой процесс, при котором шихта принимает форму конечного изделия. В качестве конечного продукта получают спеки с пористостью до 50 %, которые могут быть использованы в качестве фильтров и пропиток. Процесс СВС-компактирования заключается в том, чтобы, не дав охладиться горячему материалу, приложить давление на него и уплотнить до беспористого состояния. Данный процесс можно классифицировать на несколько способов уплотнения, например, одноосное прессование, всестороннее сжатие, экструзия, прокатка. Для реализации СВС-металлургии применяется высококалорийная шихта, которая позволяет получать продукты синтеза в виде высокотемпературного сплава. Полученный сплав предлагается использовать в металлургических литейных процессах: кристаллизация слитков, отливка по форме, центробежное литье труб. Процесс СВС-сварки заключается в проведении экзотермической реакции между зазором свариваемых деталей. Данный процесс позволяет сваривать самые тугоплавкие материалы. Газотранспортная СВС-технология применяется

для нанесения защитных покрытий толщиной до 150 мкм. В качестве объектов, на которые наносятся защитные покрытия, выступают металлорежущие инструменты, фильеры и другие детали, подвергающиеся абразивному износу.

СВС-компактирование

Первые эксперименты по получению изделий с минимальным значением пористости (до 5 %) путем приложения давления на горячий продукт синтеза были проведены в 1975 году. Синтез исходных реагентов и формирование структуры проходил в одну технологическую стадию. Реализуя процесс СВС-компактирования, исключается необходимость диспергирования порошков до необходимой дисперсности с последующим синтезом. Первые результаты были упомянуты в 1981 году [108].

Процесс СВС-компактирования заключается в одноосном холодном прессовании исходных порошковых реагентов в брикет. Спрессованный брикет помещают в специальную среду – теплоизолятор, в качестве которого используют речной песок. В процессе горения песок хорошо отводит выделяющиеся газы в процессе горения, а также равномерно распределяет давление на прессуемый брикет. Инициация процесса синтеза происходит за счет подачи электрического тока на вольфрамовую спираль, которая инициирует стационарный процесс горения от слоя к слою с последующим отсчетам времени задержки, после чего прикладывается давление до 100 МПа. В результате реализации СВС-компактирования получается изделие с минимальным значением пористости (0,5-1 %). Схема процесса СВС-компактирования представлена на рисунке 11.


Рисунок 11 – Процесс СВС-компактирования

Реализуя CBC-компактирование, впервые были получены материалы марки CTUM, которые включают в себя карбиды TiC, Cr_3C_2 , бориды, например, TiB₂, TiB, и металлическую матрицу (Co, Ni) [109-111]. Первые упоминания, посвященные работам по CBC-компактированию, были проведены в ОИХФ AH CCCP во второй половине 70-х годов [112, 113]. Группой авторов [114] были исследованы закономерности формирования структуры и свойств ряда сплавов на основе карбидов и боридов. За счет своей экзотермичности и повышенных физико-механических свойств составы на основе TiC-Ni (СТИМ-2/30H) и TiC-Cr₃C₂-Ni (СТИМ-3Б) получили большое внимание. В работе [115] методом электротеплового взрыва были получены тугоплавкие материалы на основе TiC-30 вес. % Ni.

Стоит отметить, что особенностью процесса CBC-компактирования является синтез многослойных изделий. Так, в работах [116, 117] показана принципиальная возможность синтеза керамического материала на основе TiB на титановой подложке BT6 (Ti₆Al₄V). Особенность данного материала заключается в синтезе, который возможен в условиях, сочетающих процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и

высокотемпературного пластического деформирования. Методом свободного СВС-сжатия в работе [118] впервые был получен композиционный материал, состоящий из слоев TiB₂-TiAl-Ti₆Al₄. За счет реализации условий эксперимента, где температура синтеза составила выше 1900 °C, и сдвигового деформирования, образовались диффузионные зоны, которые, в свою очередь способствуют упрочнению сцепления слоев друг с другом. Авторами также удалось повысить твердость многослойного керамического изделия на поверхности, которая стала выше в 6,3 раза. Полученные значения твердости показали, что при приближении к титановой подложке (Ti₆Al₄) твердость плавно снижается, тем самым создавая сбалансированный конструкционный слоистый материал. В работе [119] методом СВС были получены изделия состава Ti-W-C. Проведенные исследования показали, что твердость и модуль упругости бинарных карбидов Ti-W-C увеличиваются с содержанием Ti. В работе были получены 3 карбидных соединения: $(Ti_{0,4}W_{0,6})C$, $(Ti_{0,5}W_{0,5})C$ и $(Ti_{0,6}W_{0,4})C$, среди которых соединение с большим содержанием титана (Ti_{0.6}W_{0.4})С демонстрирует повышенные значения нанотвердости (35,74 ГПа) и модуля упругости (593 ± 35 ГПа), что делает его потенциально применимым в приложениях с высокими требованиями к твердости и износостойкости.

1.6.5 СВС-экструзия

По инициативе академика Александра Григорьевича Мержанова в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения в 1982 году начались первые работы по созданию технологического процесса CBCэкструзии. Под руководством профессора Александра Моисеевича Столина в 1987 году была основана лаборатория пластического деформирования материала, с помощью которой стало возможным расширить технологические возможности с последующим созданием многофункциональных изделий, основанных на тугоплавких порошковых реагентах, реализуя процесс CBC в сочетании с пластическим деформированием [120-125]. Под руководством д.т.н. Л.С. Стельмах в целях сокращения предварительных экспериментальных работ

были разработаны математические модели, описывающие двухмерную тепловую задачу с двумя подвижными границами и соответствующими граничными условиями СВС-экструзии [126-130]. На сегодняшний день продолжаются работы в области математического моделирования СВС-экструзии с учетом разных исходных составов [131-135].

Метод СВС-экструзии решает задачу получения конечного продукта синтеза с заданными геометрическими формами и размерами за счет продавливания материала через формующую зону (матрицу). Сущность представленного метода заключается в горении экзотермических исходных реагентов в сочетании со сдвиговым деформированием. В кандидатской Подлесова Вадима Вениаминовича диссертации впервые проводились исследования по реализации CBC-экструзии на модельном составе TiC-Ni [136]. В работе [137] представлены технологические основы СВС-экструзии, включающие создание нового технологического оборудования, влияние технологических режимов на качество получаемого конечного изделия. В работе [138] в качестве модельных составов были выбраны сплавы СТИМ-2/20Н и СТИМ-2/30Н, где в качестве износостойкой составляющей выступал карбид титана, было установлено, что плотность повышается с 5,56 до 5,8 г/см³ с увеличением количества никеля с 20 до 30 масс. % в составе, при этом твердость составляет 79-80,5 HRA. Средний размер карбидных зерен для сплава СТИМ-2/20Н 5-6 составляет МКМ, a ДЛЯ СТИМ-2/30Н 3-3,5 мкм. Полученные изделия нашли свое широкое применение в качестве электродных материалов для нанесения защитных покрытий.

Докторская диссертация [139] Бажина Павла Михайловича посвящена исследованию и получению изделий из тугоплавких порошковых реагентов в режиме СВС, сочетающемся с пластическим деформированием. В качестве объектов исследования были выбраны материалы на основе Ti-Al-C, Ti-B, СТИМ, Ni-Al и др. Реализуя процесс CBC-экструзии, были получены и изучены материалы на основе Al₂O₃-ZrO₂-TiC-TiB₂, TiC-Co и TiC-Cr₃C₂-Fe и др.

В работе [140] было показано, что при экструдировании материала Ni₃Al происходит изменение размера интерметаллидной фазы за счет увеличения времени задержки перед приложением давления. В работе [141] было показано, что процесс СВС-экструзии способствует измельчению зёренной структуры TiC-Co. Установлено, что размер частиц синтезированного материала без приложения давления составил 4,9 мкм, а после прохождения формующей зоны размер изменился до 2 мкм. В работе [142] авторы показали возможность получения керамических полых стержней методом СВС-экструзии из материала 2B₂O₃-6Al-2Cr₂O₃. Получение полых стержней из керамики удалось за счет использования направляющего кварцевого калибра. После того как синтезированный материал проходит формующую матрицу, он под действием упругих напряжений прижимается к направляющему калибру. Прижим синтезированного материала происходит из-за нехватки материала до полного заполнения направляющего калибра, тем самым образуя полый стержень. Описанный эффект получил название «разбухание струи». В ходе СВСэкструзии группе авторов удалось экструдировать стержни следующей геометрии: диаметр 6 мм, длина 100 мм, внутренний диаметр экструдированного стержня 3 мм. В работе [143] были получены материалы на основе металлокерамики методом СВС-экструзии. Экспериментальным путем определены технологические параметры, которые существенным образом влияют на качество и длину экструдированных стержней. Также была исследована роль теплоизоляционной оболочки, которая позволяет уменьшить теплопотери с окружающей средой и повысить температуру горения до 300°С. Было установлено, что микроструктура полученных изделий методом СВСэкструзии имеет кольцевидную структуру.

1.7 Применение СВС материалов

Представленный метод CBC позволяет получать множество конечных изделий, которые могут применяться в различных отраслях промышленности. Например, получение CBC-порошков отличается от традиционных методов

печной или плазмохимической технологии. Преимущество CBC-порошков заключается в том, что содержание основного вещества достигает до 99,5 %. CBC-порошки можно использовать в качестве исходных материалов для холодного газодинамического напыления, сырья для 3D-принтеров, в качестве покрытий и т.п.

Метод СВС позволяет получать оксидные огнеупорные изделия. В качестве исходных компонентов выступают щелочноземельные металлы MgCrO₄, CaCro₄ и хроматы, в качестве восстановителя – металлы Al и Mg и огнеупорные оксиды MgO, Al₂O₃, CaO. В таблице 6 представлены характеристики огнеупорных CBC-материалов.

ruomina o Rapakiepherinki orneynophink ene marephanon						
Соединение	Пористость, %	Прочность при сжатии, МПа	Огнеупорность, °С			
CaCrO ₄ +Al+Al ₂ O ₃	18	31,0	1900			
BaCrO ₄ +Al+Al ₂ O ₃	20	18,5	1800			
MgCrO ₄ +Al+Al ₂ O ₃	17	28,5	1900			
CaCrO ₄ +Al+CaO	15	30,5	1900			

Таблица 6 – Характеристики огнеупорных СВС-материалов

Оксидные огнеупорные изделия могут применяться в качестве изделий, выдерживающих и работающих при высоких температурах, например, кожухи для термопар, футеровки и т.п. Реализуя метод СВС-компактирования, возможно получать керамические и металлокерамические изделия в виде плит, которые могут применяться в качестве огнеупорных изделий, шиберных затворов и т.п. Также методом СВС-компактирования можно получать градиентные плиты, применяемые в военной промышленности, например, в виде индивидуальной бронезащиты.

Ранее в ИСМАН были разработаны твердые сплавы инструментального и конструкционного характера марок СТИМ, некоторые из них представлены в таблице 7. На сегодняшний день известно более 25 марок СТИМ.

Сплав СТИМ-1Б нашел свое практическое применение в качестве неперетачиваемых режущих пластин. Микроструктура сплава представляется в

виде упрочняющих частиц карбида титана TiC и боридных вискеров TiB₂. Термообработка при 2000°C не показала изменений в структуре. Отжиг при 1100°C на воздухе в течение 50 ч показал привес 8,5 г/см², что меньше в несколько раз, чем при термообработке традиционных вольфрамовых сплавов.

Сплав СТИМ-2А состоит из упрочняющих частиц карбида титана, который расположен в металлической связке никеля с добавкой молибдена и меди. Температура горения составляет 2000°С, что не дает вырасти зернам TiC до больших размеров. Стоит отметить, что содержание 50 % металлической связки ведет к повышению предела прочности на изгиб, который составляет до 2000 МПа.

Сплав СТИМ-3Б является трехфазным продуктом, состоящим из TiC, Cr_3C_2 и Ni. В качестве исходных порошковых реагентов используют титан, сажу, никель и хром. Представленный сплав нашел свое практическое применение в качестве режущих инструментов. Инструмент, изготовленный из данного сплава, может обрабатывать конструкционные и инструментальные стали в режимах черновой и чистовой обработки.

Сплав СТИМ-4 состоит из упрочняющих боридных включений игольчатой формы TiB, которые расположены в Ti матрице. Данный сплав был разработан для изготовления изделий, которые способны выдерживать частые и резкие смены температуры, что характерно для прокатного и режущего инструмента. Циклический нагрев до 1000°С и охлаждение воде температурой 20°С показали, что СТИМ-4 способен выдержать 100 циклов, нежели традиционный твердый сплав ВК8, где число циклов составило 8.

Для синтеза сплава СТИМ-5 в качестве исходных компонентов применяются порошки Ti, C, TiN, NbC, Ni, Co, Mo, Cr. В процессе синтеза происходит образование карбидных зерен TiC, а дополнительные элементы являются легирующими. За счет высокой температуры синтеза нитридная частица успевает раствориться в TiC с образованием карбонитрида и размером 1-2 мкм. Данный сплав нашел свое практическое применение в качестве

режущего инструмента, который способен обрабатывать углеродистые конструкционные стали и чугун.

Сплав	Химический состав, масс. %	Плотност ь, г/см ³	Средний размер зерна, мкм	Твердо сть, HRA	Предел прочности на изгиб, МПа	Область применени я
СТИМ-1Б	76TiC+19TiB ₂ +5Cu	4,93	5-7	93,5	700-800	Режущие пластины
СТИМ-2А	50TiC+50(Ni-Mo- Cu)	6,40	1-2	87,0	1600-1800	Штампы
СТИМ-3Б	90(TiC- Cr ₃ C ₂)+10Ni	5,37	3-4	92,5	800-1000	Режущие пластины
СТИМ-4	60TiB ₂ +40Ti	4,20	1-2	86,0	700-800	Огнеупорн ые изделия
СТИМ-5	57(Ti- C)+4TiN+2AlN+Nb C+16Mo+13Ni+5C o+1Cr	5,70	1-2	90,0	1000-1200	Режущие пластины

Таблица 7 – Материалы на основе СТИМ

Процесс CBC-компактирования, включающий в себя метод CBCэкструзии, считается безотходной технологией. В процессе CBC-экструзии остается материал, который был синтезирован, но потерял свои пластические свойства (пресс-остаток). В работе [144] пресс-остаток был диспергирован до размера частиц <160 мкм и засыпан в нержавеющую трубку. В дальнейшем полученный электрод использовался для нанесения защитного покрытия методом электродуговой наплавки (ЭДН), где твердость достигается до 68 HRC. При сравнении значений твердости поверхностей, полученных CBC-электродом, и промышленных аналогов, установлено ее повышение до 3,8 раза.

Реализуя процесс СВС-экструзии, возможно получать стержни, длина которых может достигать до 300 мм, и использовать их в качестве электродного материала для нанесения износостойких защитных покрытий методом электроискрового легирования (ЭИЛ) [145-148] В зависимости от исходного состава СВС-электроды могут применяться в различных отраслях промышленности [149-151].

Таким образом, проведенный литературный обзор показал, что на сегодняшний день существует множество перспективных методов для синтеза новых композиционных материалов и изделий из твердосплавных реагентов. Учитывая. должен обладать эффективностью что метод получения И производительностью изделий, самораспространяющийся конечных высокотемпературный сочетании высокотемпературным синтез В с пластическим деформированием (СВС-экструзия) является оптимальным выбором. Ранее свою популярность получили сплавы марки СТИМ, например, СТИМ-2, где исходный состав включал в себя карбидные зерна карбида титана, расположенные в никелевой матрице. Данные сплавы нашли свое широкое практическое применение в качестве электродов для нанесения защитных покрытий. Учитывая рост требований к современным материалам и защитным покрытиям, в данной диссертационной работе предлагается заменить никелевую металлическую связку на нихром марки Х20Н80. За счет реализации особенностей процесса СВС-экструзии, где достигается максимальная степень деформации (0,99), и пластическая деформация синтезированного материала ведет к образованию новых упрочняющих фаз, которые способствуют повышению эксплуатационных характеристик наносимого покрытия. На рисунке 12 представлена схема актуальности диссертационного исследования.



В настоящей диссертационной работе

Рисунок 12 – Схема актуальности диссертационной работы

Замена никелевой связки, у которой $T_{nn}=1455^{\circ}$ С, на нихром, где $T_{nn}=1400^{\circ}$ С, ведет к повышению формуемости синтезированного материала и, как следствие, к увеличению длины экструдированного стержня, тем самым повышая эффективность метода CBC-экструзии. В целях повышения механических характеристик электрода предлагается вводить легирующую добавку вольфрама в количестве 5 и 10 масс. %. Добавление вольфрама ведет к образованию новых упрочняющих фаз, например, титановольфрамового карбида и карбида вольфрама, которые, в свою очередь, ведут к увеличению механических характеристик. Также за счет тугоплавкости вольфрама повышается жаростойкость.

Глава 2. Объекты исследования, методы и методики

2.1 Исходные характеристики порошковых реагентов

Шихтовые заготовки цилиндрической формы были спрессованы из коммерческих порошков титана, углерода, нихрома и вольфрама (табл. 8), морфология которых представлена на рисунке 13 и их массовое соотношение в шихтовых заготовок (табл. 9).

Таолица о	Choneina Kow	мер неских порошков		
Порошок	Марка	FOCT TV	Чистота	Размер частиц
порошок	порошка	1001, 19	реагента, %	до, мкм
Ti	ПТС-1	ТУ-14-22-57-92	99,0	45
C	П-803	ГОСТ 7885-86	99,1	1
NiCr	ПХ20Н80	ГОСТ 13084-88	99,5	56-160
W	ПВ2	ТУ 14-22-143-2000	99,9	3,8-6,0

Таблица 8 – Свойства коммерческих порошков



Рисунок 13 – Морфология исходных смешанных порошков

5

10

5

10

5

10

Таблица У	Wideeoboe coornomeniae maxiobbix surorobok							
No		Содержание исходных реагентов, масс. %						
JNG	Обозначение состава	Ti	C	NiCr	W			
1	TiC-5NiCr	76	19	5				
2	TiC-10NiCr	72	18	10	-			
3	TiC-20NiCr	64	16	20	-			
4	TiC-30NiCr	56	14	30	-			
5	TiC-40NiCr	48	12	40	-			
6	TiC-50NiCr	40	10	50	-			
7	TiC-60NiCr	32	8	60				

	Т	аблиц	a 9 –	- Массовое	соотношение	шихтовых	заготовок
--	---	-------	-------	------------	-------------	----------	-----------

TiC-20NiCr-5W

TiC-20NiCr-10W

TiC-30NiCr-5W

TiC-30NiCr-10W

TiC-40NiCr-5W

TiC-40NiCr-10W

8

9

10

11

12

13

60,8

57,6

53,2

50,4

45,6

43,2

15.2

14,4

13,3

12,6

11,4

10,8

19

18

28,5

27

38

2.2 Методика приготовления шихты

Приготовление шихты начинается с просушки исходных порошковых реагентов в целях устранения избыточной влаги. Так, данный процесс проходил в сушильном шкафу Climcontrol ШС 30/250-500-П Standard при температуре 50±2°С и длительностью 24 часа. Дозирование каждого исходного реагента производилось на лабораторных весах CAS MWP-1500 с точностью 0,1 % с последующей загрузкой реагентов В смесительный барабан. Процесс смешивания происходил в течение 24 часов в шаровой мельнице. В качестве мелющих тел были выбраны цилиндры из нержавеющей стали 12X18H10T. Геометрия мелющих тел выбрана из расчета того, что при смешивании контакт между двумя цилиндрами будет больше, чем у шариков, тем самым смешивание произойдет равномернее. По истечении заданного времени смешанный порошок извлекался из смесительного барабана и помещался в сушильный шкаф.

2.3 Методика холодного одноосного прессования шихтовых заготовок и определение относительной плотности

Процесс прессования шихтовых заготовок является одним из ключевых технологических проведении СВС-процессов. В этапов В качестве гидравлического оборудования, с помощью которого реализовался процесс прессования выступал пресс марки шихтовых заготовок, Геркулес-40. Смешанный порошок засыпался в пресс-форму и сверху прижимался штоком. После придания необходимого давления плунжером пресса происходит выдержка в течение 5 с в целях лучшей прессовки шихтовой заготовки. После снятия давления пресс-форма извлекалась из-под плунжера пресса и разбиралась. Шихтовая заготовка не должна иметь визуальных дефектов. Она изолируется асбестовой тканью в целях уменьшения теплопотерь при горении.

Шихтовая заготовка имеет свою относительную плотность относительно беспористого компакта. Для определения относительной плотности необходимо провести расчет теоретической плотности для каждого исследуемого состава, где плотность исходных компонентов, следующая: Ті - 4,54 г/см³, С – 2 г/см³,

NiCr - 8,3 г/см³, W - 19,25 г/см3. Расчет теоретической плотности шихтовой заготовки осуществлялся по формуле (2):

$$\rho_{\text{теор.}} = \frac{1}{\frac{\sum X_i}{\sum \rho_i}}, \, \text{где}$$
(2)

 $\sum X_i$ - і масса шихты, масс. %;

 $\sum P_{i}$, – і плотность реагентов, г/см³.

Расчет геометрической плотности шихтовой заготовки определялся как частное от деления массы заготовки на объем. После расчета теоретической и геометрической плотностей рассчитывается относительная плотность, которая также является частным от деления геометрической плотности на теоретическую.

Для составов TiC-(5-60)NiCr в таблице 10 представлены характеристики шихтовых заготовок без добавления вольфрама. Масса шихтовой заготовки составила 80 г, а диаметр 30 мм. Прессование происходило в диапазоне давлений 30 кH, 60 кH, 90 кH, 120 кH.

Обозначение состава	Р, кН	h, мм	ротн.
	30	51,0	0,60
TIC 5NIC	60	50,0	0,61
TIC-JINICI	90	49,0	0,62
	120	48,5	0,63
	30	50,0	0,59
TC 10NC	60	49,0	0,60
TIC-TUNICI	90	48,0	0,61
	120	47,5	0,62
	30	48,0	0,58
TIC 20NICr	60	47,0	0,59
TIC-20INICI	90	46,0	0,60
	120	45,5	0,61
	30	47,0	0,55
TiC-30NiCr	60	46,0	0,56
TIC-JUNICI	90	45,0	0,58
	120	44,5	0,59
TiC 40NiCr	30	44,0	0,55
11C-401N1Cf	60	43,5	0,56

Таблица 10 – Характеристики шихтовых заготовок без добавления вольфрама

	90	43,0	0,57
	120	42,5	0,58
	30	43,0	0,52
TIC 50NIC	60	42,0	0,53
TIC-JUNICI	90	41,0	0,54
	120	40,5	0,55
TiC-60NiCr	30	42,0	0,49
	60	41,0	0,50
	90	40,5	0,51
	120	39,0	0,53

В таблице 11 представлены характеристики для шихтовых заготовок составов TiC-(20-40)NiCr-(5,10)W.

Таблица 11 – Характеристики шихтовых заготовок с добавлением вольфрама

Обозначение состава	Р, кН	h, мм	р _{отн.}
	30	49,0	0,54
TIC 20NIC: 5W	60	47,0	0,57
TIC-20INICI-5 W	90	46,0	0,58
	120	45,5	0,59
	30	48,0	0,53
TIC 20NICr 10W	60	46,0	0,56
11C-201NICI-10 W	90	45,0	0,57
	120	44,5	0,57
	30	45,0	0,56
TIC 20NICr 5W	60	44,0	0,57
TIC-SUINICI-SW	90	43,0	0,58
	120	42,5	0,59
	30	44,5	0,54
TiC 30NiCr 10W	60	43,5	0,55
11C-30111C1-10 W	90	42,5	0,56
	120	42,0	0,57
	30	48,0	0,49
TiC 40NiCr 5W	60	44,0	0,53
11C-40101C1-5 W	90	43,0	0,54
	120	42,0	0,55
	30	46,0	0,49
TiC 40NiCr 10W	60	44,0	0,51
11C-40INICI-10W	90	42,0	0,53
	120	41,5	0,54

2.4 Методика определения температуры и скорости горения шихтовых заготовок

Экспериментальным путем исследовались температура и скорость горения шихтовых заготовок, представленных в таблицах 10 и 11, с использованием специального испытательного стенда с оборудованием, моделирующим процесс СВС-экструзии (рис. 14).



Рисунок 14 – Фото и схема испытательного стенда: 1 – инициирующее устройство 2 – шихтовая заготовка, 3 – цилиндрическая камера и ее ответная часть, 4 – шток, 5 –термопары BP5-BP20, 6 – теплоизолятор

Определение температуры и скорости горения играет важнейшую роль в получении конечного изделия. В целях определения температуры горения заготовку изолируют асбестовой изолированную шихтовую тканью И размещают в цилиндрической камере, моделирующей пресс-форму в процессе СВС-экструзии. После размещения заготовки одному К ИЗ торцов прикладывается вольфрамовая спираль с инициирующим устройством. В центр заготовки помещают вольфрам-рениевую термопару BP5-BP20 с последующим инициированием СВС-реакции. Вся конструкция накрывается крышкой. После прохождения фронта горения через термопару происходит регистрация данных, и отправка на АЦП QMBox. Для расчета скорости горения используются данные о расстоянии между двумя термопарами, а также о времени прохождения фронта горения [152]. Стоит отметить, что скорость горения шихтовой заготовки может

зависеть от множества факторов, таких как качество исходного состава, морфология и относительная плотность шихтовой заготовки. Для расчета скорости горения А.Г. Мержанов предложил формулу, определяемую как частное расстояния между термопарами и времени горения заготовки. В данной формуле также присутствует коэффициент ΔL , характеризующий изменение геометрии шихтовой заготовки после прохождения волны горения. В данном поскольку CBC шихтовая случае, после заготовка сохраняла свою геометрическую форму без изменения высоты и диаметра, этот данный параметр не учитывался.

2.5 Методика определения формуемости материала

Определение формуемости материала осуществляется на основе метода свободного CBC-сжатия (рис. 15). Методика проведения эксперимента заключается в размещении устройства, которое за счет подачи тока инициирует послойный режим горения. После того как фронт горения проходит через весь объем шихтовой заготовки, выдерживается время Δt , по истечении которого прикладывается давление плунжером пресса (рис. 16).



материал





Рисунок 16 – Определение времени задержки

Для оценки формуемости синтезированного материала выбирается степень деформации, которая описывается формулой (3):

$$\psi = \frac{S_{\rm K} - S_{\rm H}}{S_{\rm K}}$$
, где (3)

 $S_{\rm H}-$ площадь поперечного сечения исходной шихтовой заготовки, мм²;

S_к – площадь поперечного сечения деформированного материала, мм².

2.6 Методика проведения СВС-экструзии

Процесс CBC-экструзии является одним из перспективных методов для создания изделий из тугоплавких порошковых реагентов. Технологический процесс проведения CBC-экструзии показан на рисунке 17.



Рисунок 17 – Технологический процесс СВС-экструзии

На рисунке 18а представлена схема СВС-экструзии, сущность которой заключается в том, что спрессованная шихтовая заготовка (3) изолируется асбестовой тканью (4) с целью уменьшения теплопотерь при горении и помещается в пресс-форму (2). В верхней части шихтовой заготовки размещается инициирующее устройство (1) в виде вольфрамовой проволоки, к которой подавался электрический ток. Тепловой импульс от вольфрамовой спирали инициирует процесс послойного горения в режиме СВС. После прохождения волны горения через всю заготовку по истечении заданного

времени синтезированный материал плунжером пресса экструдируется через формующую матрицу (5), где материал подвергается сдвиговой деформации, после чего попадает в канал для экструдированного стержня (6). В качестве неподвижной части выступает пуансон (7). В ходе СВС-экструзии были получены цилиндрические стержни диаметрами 3-10 мм длиной до 300 мм. На 18б фото экструзионных стержней. Основными рисунке представлено технологическими параметрами, отвечающими за качество И длину экструдированных стержней являются время задержки, скорость перемещения плунжера пресса и давление прессования.



Рисунок 18 – (а) схема СВС-экструзии, (б) фото экструзионных стержней

Данный технологический процесс можно разделить на 5 стадий (рис. 19). Первая стадия – инициация шихтовой заготовки. При помощи инициирующего устройства и вольфрамовой спирали тепловой импульс распространяет волну горения по всему объему заготовки. Горение заготовки происходит за считанные секунды и зависит как от исходного состава, так и от плотности. На первой стадии происходит препроцесс структуро- и фазообразования. На второй стадии происходит удаление абсорбированных газов, которые образуются при горении. Третья стадия включает в себя прессование синтезированного материала, который должен иметь температуру (0,7-0,9) Т_{пл} металлической связки. Под действием плунжера происходит деформирование продуктов синтеза, при котором происходит закрытие макро- и микропор с последующим фазообразованием. Четвертой стадией является прохождение синтезированного материала через формующую зону, где происходит окончательное уплотнение материала и его экструдирование. Стоит отметить, что экструдирование прекращается при потере синтезированным материалом пластических свойств. Геометрические размеры и форма получаемого изделия зависят от сечения формующей зоны. Пятая стадия – финальная, происходит охлаждение готового изделия.



Рисунок 19 – Стадии СВС-экструзии

Синтез и формирование изделий из тугоплавких порошковых реагентов заданной геометрии реализуется за счет выделения химической энергии как источника тепла вместо электрической, что делает данную технологию перспективнее по сравнению с порошковой металлургией.

2.7 Методика рентгенофазового анализа

Методика рентгенофазового анализа (РФА) позволяет проводить как качественный, так и количественный анализ порошка. В данной работе для проведения РФА использовалось оборудование ДРОН-3. В качестве анода применялась медь со средней длиной волны λ =1,5418 Å, угловое разрешение составило 20=25°-140° и 20=20°-80° с шагом 0,02°. Проведение РФА заключается в том, что рентгеновские лучи фокусируются на исследуемом образце, и за счет отражения от кристаллической структуры происходит регистрация на

дифрактометре (рис. 20), в результате чего на мониторе появляется изображение с дифракционной картиной. Интенсивность дифракционных пиков указывает на высокую концентрацию того или иного соединения. Также в качестве эталонного компонента принято добавлять Si, за счет его высокой интенсивности линии флуоресцентного излучения, что позволяет проводить расчеты параметров элементарной кристаллической ячейки.



Рисунок 20 – Схема дифрактрометра

Получение дифракционной картины осуществляется при соблюдении условий Вульфра-Брегга (4):

$$2dsin\theta = k\lambda$$
, где (4)

d – межатомное расстояние, Å;

 θ – угол, град;

λ – средняя длина волны;

k – порядок отражения.

2.8 Методика сканирующей электронной микроскопии

В настоящей диссертационной работе микроструктура, полученная в CBC результате проведения CBC И В сочетании пластическим с деформированием, исследовалась с помощью сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии LEO 1450 VP (Германия). Сущность работы представленного микроскопа заключается во взаимодействии электронного

фронта с поверхностью исследуемого образца. При помощи электронной пушки происходит генерация электронного фронта, размерность которого может достигать от 1 до 5 нм, который фокусируется электромагнитной линзой с последующим сканированием поверхности образца площадью 100х100 мкм и минимальным разрешением 4х4 нм. При падении электронного пучка на поверхность образца происходит отражение нескольких видов излучений. Так, например, отраженные вторичные электроны используются для оценки топографии поверхности образца, а обратно отраженные электроны для исследования фазового контраста. Схема СЭМ представлена на рисунке 21.



Рисунок 21 – Схема СЭМ

2.9 Методика измерения механических характеристик

Измерение механических характеристик полученных образцов определяли с помощью динамического нанотвердомера «Наноскан-4Д» (рис.22). В качестве механических характеристик были исследованы микротвердость и модуль упругости.



Рисунок 22 – Нанотвердомер «Наноскан-4Д»

В соответствии с международным стандартом ISO № 14577-1:2002 проводилось индентирование в целях измерения микротвердости и модуля Юнга. Одним из важных критериев является наличие полированной поверхности исследуемого образца [153]. В процессе индентирования происходит вдавливание алмазного наконечника типа Берковича, где геометрия индентора представляется в виде трехсторонней пирамиды. В данной работе нагрузка индентирования составила 500 мН, время выдержки 20 с, расстояние между отпечатками составляет 200 мкм. Размер отпечатка зависит от исследуемого материала.

2.10 Методика определения плотности и пористости

Определение физических параметров, таких как плотность и пористость, в данной работе проводилось методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 20018-74 [154]. В качестве жидкости была выбрана дистиллированная вода, так как ее плотность достигает 1000 кг/м³. Методика гидростатического взвешивания включает в себя несколько этапов, которые заключаются в поочередном взвешивании изделия. Первое измерение происходит на воздухе, без погружения в жидкость. Второе измерение изделия происходит тогда, когда

оно полностью погружено в жидкость. Определение плотности исследуемого изделия определялось согласно формуле (5):

$$\rho = \frac{m_1 * \rho_{\rm B}}{m_1 - m_2},$$
 где (5)

 $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, г/см³;

m₁ – масса образца без погружения в жидкость, г;

m₂ – масса образца в жидкости, г.

Определение пористости рассчитывалось формулой (6):

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{комп.}}}{\rho_{\text{гидр.}}}\right) * 100, где$$
(6)

 $\rho_{\text{комп.}}$ – плотность компакта, г/см³;

р_{гидр.} – гидростатическая плотность образца, г/см³.

2.11 Методика измерения удельного электрического сопротивления

Полученные в данной работе изделия должны проводить электрический ток, так как их практическое применение будет в качестве электрода. Измерение удельного электрического сопротивления проводилось при помощи четырехзондового метода (рис. 23).



Рисунок 23 – Схема измерения удельного электрического сопротивления

На поверхности исследуемого образца размещают четыре металлических зонда, которые расположены друг от друга на одинаковом расстоянии. Через

зонды 1 и 4 происходит подача электрического тока, а зонды 2 и 3 измеряют разность потенциалов. Расчет удельного электрического сопротивления проводился согласно ГОСТ 23776-79 и формуле (7) [155]:

$$\rho = \frac{U*S}{I*l},$$
где (7)

U – напряжения между зондами, В;

I – сила тока, А;

S – площадь поперечного сечения исследуемого образца, м²;

1 – расстояние между потенциальными зондами, м.

2.12 Нанесение защитных покрытий методом электроискрового легирования

Были нанесены покрытия защитного функционала на поверхность исходных подложек, изготовленных из быстрорежущей инструментальной стали P6M5 диаметром 30 мм и толщиной 5 мм, а также на медицинскую сталь 08X17H13M2T диаметром 6 мм и толщиной 3 мм, с применением установки (рис. 24) для электроискрового легирования SE-5.01 (г. Томск).



Рисунок 24 – Технологическое оборудование марки SE-5.01

В зависимости от характеристик представленной установки возможно наносить защитные покрытия, максимальная толщина которых может достигать 200 мкм. Данная установка работает от сети 220 В, емкость конденсатора 310 мкФ, напряжение 70 В. Принцип работы установки SE-5.01 заключается в полярном переносе материала электрода на обрабатываемую поверхность за счет кратковременных электрических разрядов, длительность которых достигает 1·10⁻⁶ с. В процессе нанесения покрытий материал электрода находится в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Жидкое и газообразное состояние достигается за счет высокой температуры импульса, которая может достигать до 4500 К в зависимости от режима нанесения. Схема нанесения защитного покрытия на поверхность представлена на рисунке 25.



Рисунок 25 – Схема нанесения защитного покрытия

2.13 Методика проведения трибологических испытаний

Изучение трибологических характеристик нанесенных покрытий в данной диссертационной работе проводили на «УМТ-200» (рис. 26а) по схеме, представленной на рисунке 266. В качестве контртела был взят шарик WC диаметром 5 мм, который фиксируется в специальной технологической державке. Частота оборотов контртела составила 420 об/мин при нагрузке 30 Н.



Рисунок 26 – Трибологические испытания: а – «УМТ-200», б – схема «шарикдиск»

Для определения ширины бороздки износа поверхности использовался металлографический цифровой микроскоп «Альтами МЕТ 1С». В качестве меры износа защитных покрытий применялась формула приведенного износа (8):

Приведенный износ =
$$\frac{V_{\text{удельный}} = S \cdot \pi \cdot D}{\frac{P}{L}}$$
, где (8)

S – площадь сегмента, мм²;

D – ширина бороздки износа, мм;

Р – усилие прижатия, Н;

L – пробег, м.

Глава 3. CBC-экструзия материалов на основе Ti-C-NiCr

3.1 Определение температуры и скорости горения

Изучение температуры и скорости горения шихтовых заготовок дает понимание о температурно-временном интервале, в котором синтезированный материал способен подвергаться пластическому деформированию. Относительная плотность является основным фактором, влияющим на значения температуры и скорости горения.

Обработка экспериментальных результатов заключается в построении температурных профилей, определении максимальной температуры горения и расчет скорости горения шихтовых заготовок для составов TiC-(5-60)NiCr, которые представлены на рисунке 27. На термограмме представлены две кривые: красного и синего цветов. Кривая красного цвета обозначает термопару, которая была размещена в центре шихтовой заготовки, а кривая синего цвета термопару, которая была размещена на расстоянии 10 мм от нее. Также на рисунке 27 представлено время регистрации температуры термопарами. Визуально на термограммах видно, как изменялась скорость горения шихтовых заготовок с увеличением массовой доли нихрома в исходном составе. В процессе горения по всему объему шихтовых заготовок наблюдается стационарный фронт горения вне зависимости от исследуемого состава.

Проведенные исследования показали, что с увеличением относительной плотности шихтовых заготовок происходит рост температуры и скорости горения (рис. 28). Было установлено, что при малых значениях относительной плотности шихтовой заготовки достигается малый контакт между частицами, вследствие чего горении затрудняется. После прохождения экстремума относительной плотности значения температуры и скорости горения снижаются за счет того, что контакт частиц велик, что ведет за собой существенный теплоотвод из зоны реакции.



Рисунок 27 – Температурные профили для составов TiC-(5-60) NiCr



Рисунок 28 – Зависимости температуры и скорости горения от относительной плотности шихтовых заготовок для составов TiC-(5-60)NiCr

Из рисунка 28 установлено, что построенные зависимости температуры и скорости горения от относительной плотности носят экстремальный характер.

Учитывая, что горение стехиометрического соотношения компонентов (1:4) Ti+C способствует выделению тепла в размере 55,3 ккал/моль, то при введении инертного компонента до 60 масс. %, который не дает тепловой вклад в химическую реакцию, происходит снижение как температуры (с 2450°C до 1610°C), так и скорости горения (с 50,0 мм/с до 3,8 мм/с). Оптимальные параметры шихтовых заготовок, при которых достигается максимальная температура и скорость горения, отображены в таблице 12.

Номер состава	Обозначен ие состава	Ротн.	T, ℃	U, мм/с	m, г	h, мм
1	TiC-5NiCr	0,62	2450	50		49
2	TiC-10NiCr	0,60	2170	25		49
3	TiC-20NiCr	0,59	2095	16,6		47
4	TiC-30NiCr	0,58	2080	12,5	80	45
5	TiC-40NiCr	0,56	1945	10		43,5
6	TiC-50NiCr	0,55	1680	4,5		41
7	TiC-60NiCr	0,50	1610	3,8		41

Таблица 12 – Оптимальные параметры для составов TiC-(5-60)NiCr

3.2 Изучение формуемости синтезированного материала

Для изучения способности материала к высокотемпературному сдвиговому деформированию были приготовлены шихтовые заготовки с оптимальной относительной плотностью, которые представлены в таблице 13.

№ состава	Обозначение состава	ρотн.	h, мм	m, г	d, мм
1	TiC-5NiCr	0,62	49		
2	TiC-10NiCr	0,60	49		
3	TiC-20NiCr	0,59	47		
4	TiC-30NiCr	0,58	45	80	30
5	TiC-40NiCr	0,56	43,5		
6	TiC-50NiCr	0,55	41		
7	TiC-60NiCr	0,50	41		

Таблица 13 – Характеристики шихтовых заготовок для составов TiC-(5-60)NiCr

По полученным экспериментальным зависимостям массового содержания NiCr установлено, что увеличение доли металлической связки с 5 до 30 масс. % ведет к повышению степени деформации с 0,64 до 0,70. Из рисунка 29 видно, что прохождения экстремума (0,70) происходит после снижение степени деформации до 0,63. Такую зависимость можно объяснить следующим образом. С одной стороны, увеличение доли металлической связки приводит к повышению способности синтезированного материала к пластическому деформированию. С другой стороны, чем больше металлической связки в материале, тем в большей степени она забирает тепло, выделенное из ведущей реакции Ti+C, которое уходит на ее нагрев и расплавление, тем самым снижая формуемость синтезированного материала [156]. Экспериментальным путем было установлено, что максимальная степень деформации синтезированного материала лежит в диапазоне 0,67-0,70 и достигается при содержании от 20 до 40 масс. %. NiCr. Экспериментально было установлено, что для составов TiC-5NiCr и TiC-10NiCr недостаточно металлической матрицы для достижения требуемой степени деформации.



Рисунок 29 – Влияние содержания металлической связки (Ni и NiCr) на степень деформации

Установлено, что для состава TiC-40Ni максимальная степень деформации равняется 0,61. Таким образом, снижение температуры плавления металлической матрицы на 55 °C ведет к повышению формуемости

синтезированного материала. В таблице 14 представлены экспериментальные данные зависимости массового содержания нихрома и никеля на степень деформации.

Таблица 14 – Экспериментальные данные зависимости влияния массового содержания нихрома и никеля на степень деформации

Обозначение состава	NiCr, масс. %	Степень деформации t _{задержки} =0	Обозначение		Степень
TiC-5NiCr	5	0,64	состава	N1, Macc. %	дсформации
TiC-10NiCr	10	0,65			
TiC-20NiCr	20	0,67			t _{задержки} =0
TiC-30NiCr	30	0,70	TiC-20Ni	20	0,55
TiC-40NiCr	40	0,68	TiC-30Ni	30	0,60
TiC-50NiCr	50	0,65	TiC-40Ni	40	0,61
TiC-60NiCr	60	0,63	TiC-50Ni	50	0,56

3.3. Особенности СВС-экструзии длинномерных стержней

Для получения компактных металлокерамических изделий в настоящей диссертационной работе была реализована CBC-экструзия. Метод CBC-экструзии является чувствительным технологическим процессом, который требует особого понимания. Так, для реализации CBC-экструзии необходимо учитывать такие технологические режимы, как время задержки, скорость плунжера пресса и давление прессования. В качестве формующего элемента использовались матрицы с углом заходной части 120°, высотой 15-20 мм и диаметрами выходного отверстия 3-10 мм. В работах [157, 158] были получены стержни из материала на основе TiC-NiCr. По экспериментальным результатам температур, скорости горения и формуемости для проведения CBC-экструзии были выбраны составы TiC-(20-60)NiCr.

Важным фактором, определяющим способность синтезированного материала к пластическому деформированию и СВС-экструзии, является время задержки (t_{задержки}). Экспериментальным путем были определены оптимальные

интервалы времени задержки для составов TiC-(20-60)NiCr, при которых возможна CBC-экструзия и, как следствие, экструдирование стержней с максимальной длиной (рис. 30). Изучая зависимость длины экструдированного стержня от времени задержи, при неизменных остальные технологических параметрах, для диаметра 3 мм скорость плунжера пресса составила 60 мм/с, давление прессования 60 МПа, а для 5 мм скорость плунжера пресса составила 50 мм/с, давление прессования 65 МПа. За счет малого времени задержки наблюдается температура больше, чем температура плавления металлической матрицы, и, как следствие, консолидация синтезированного материала происходит дольше, тем самым синтезированный материал экструдируется в виде отдельных частей. Применяя большее время задержки, чем время живучести металлической матрицы, которое лежит в диапазоне 0,7-0,9 Т_{пл.нихром}, синтезированный материал теряет свои пластичные свойства, оставаясь при этом внутри формующей матрицы с последующей остановкой экструзии.



Рисунок 30 – Зависимость длины стержня от времени задержки для составов

TiC-(20-60)NiCr

Влияние скорости плунжера пресса (U_{плунжера}) на длину экструдированного стержня также является экстремальным (рис. 31). Для диаметра 3 мм время задержки составило до 10 с, давление прессования - 60 МПа, а для диаметра 5 мм время задержки составило до 10 с, давление прессования - 65 МПа. По экспериментальным зависимостям было установлено, что при меньшей скорости пресса наблюдается большее перемещения плунжера остывание синтезированного материала в большей степени и, как следствие, потеря его пластических свойств. Следует отметить, что существует предельное значение скорости плунжера пресса, при повышении которого длина экструдированного стержня существенно снижается. Это заметно при экструдировании стержней с диаметром 3 мм. Также стоит отметить, что скорость плунжера пресса равна скорости экструдирования стержня.



Рисунок 31 – Зависимость длины стержня от скорости плунжера пресса для составов TiC-(20-60)NiCr

Давление прессования (Р) имеет пороговое значение и изменяется линейно (рис. 32). Для диаметра 3 мм время задержки составило до 10 с, а скорость плунжера пресса - 60 мм/с; для диаметра 5 мм время задержки для составило до 10 с, а скорость плунжера пресса - 50 мм/с. При давлении менее 50 МПа значение длины экструдированного стержня изменяется линейно. С увеличением давления прессования более 60 МПа оно не влияет на длину получаемого стержня. Это связано с тем, что синтезированный материал способен к пластическому деформированию в определенном температурном интервале. Таким образом, для экструдирования достаточно применять небольшие давления (менее 60 МПа).



Рисунок 32 – Зависимость длины стержня от давления прессования для составов TiC-(20-60)NiCr

Таким образом, экспериментально были получены оптимальные технологические параметры (табл. 15) (время задержки, скорость плунжера пресса и давление прессования) СВС-экструзии для составов TiC-(20-60)NiCr, при которых достигаются максимальные значения длины экструдированного стержня. При оптимальных технологических режимах были получены стержни без видимых дефектов и трещин, с низким значением пористости (до 1%), повышенными физико-механическими свойствами и определенным набором фаз (рис. 33).

Обозначение состава	D, мм	t _{задержки} , с	U _{плунжера} , мм/с	Р, МПа
TC 20NEC	3	8,4-9	50-75	55
IIC-20INIC	5	8,3-8,9	35-70	60
TIC 20NIC	3	9,6-11,6	45-70	60
TIC-SUNICI	5	9,5-11,4	45-65	65
TIC 40NIC	3	10-11,4	45-70	45
IIC-40MICI	5	9,1-9,9	50-65	60
TiC-50NiCr	3	11,1-12,3	50-85	50
	5	11,3-12,5	50-65	55
TiC-60NiCr	3	11,6-12,1	45-70	40
	5	11,7-12,3	50-65	45

Таблица 15 – Оптимальные технологические режимы СВС-экструзии



Рисунок 33 – Фото экструдированных стержней

3.4 Изучение микроструктуры полученных стержней

Была изучена микроструктура материала, полученного методом CBC без пластического деформирования из состава TiC-30NiCr. Установлено, что синтезированный материал состоит из округлых зерен карбида титана расположенных в металлической матрице нихрома (рис. 34). По результатам энергодисперсионного анализа можно утверждать, что без пластического деформирования образование новых упрочняющих фаз не происходит.



Рисунок 34 – Микроструктура и энергодисперсионный анализ состава на основе TiC-30NiCr

В результате проведения сканирующей электронной микроскопии были получены СЭМ-изображения экструдированных стержней следующих составов TiC-(20-60)NiCr диаметрами 3 и 5 мм. На рисунке 35 представлен общий вид стержня, где отмечены зоны, в которых проводился анализ. Данные зоны выбраны из расчета того, что Z1 является самой горячей, где наблюдается максимальная температура при горении и размер карбидного зерна, Z2 промежуточная зона, а Z3 является холодной по отношению к Z1, так как
экструдированный стержень в большей степени взаимодействует с прессформой и последующим теплообменом, в результате чего происходит уменьшение размера карбидного зерна. Для выбранных составов был проведен энергодисперсионный анализ и рассчитан средний размер карбидной фазы.



Рисунок 35 – Общий вид экструдированного стержня

На рисунке 36 представлен характерный вид микроструктуры материала стержней для составов TiC-(20-60)NiCr диаметром 3 мм. Микроструктура (рис. 37) представляет собой округлые серые карбидные зерна (Ti_{0,97}Cr_{0,03})C, расположенные в металлической матрице нихрома NiCr.



Рисунок 36 – Характерный вид микроструктуры

Проведенный энергодисперсионный анализ (ЭДА) на поверхности шлифа (локальность 100х100 мкм, диаметр пучка 4х4 мкм) показал, что в зернах, характерных для карбида титана, присутствует небольшое содержание хрома, что подтверждает образование карбида титана с небольшим содержанием хрома.

Локально присутствуют области, обогащенные хромом, характерные для карбида хрома. Получение карбида хрома Cr_3C_2 происходит при 1200 °C через формирование низших карбидов $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 . Повышение температуры до температуры плавления нихрома (T_{nn} =1400 °C) приводит его в состояние ликвидуса с последующим расщеплением на атомы никеля и хрома. При этом атомы углерода взаимодействуют с хромом с последующей кристаллизацией и формированием наивысшего карбида хрома Cr_3C_2 . На рисунке 37 представлен характерный вид ЭДА для состава TiC-30NiCr после CBC-экструзии.



Рисунок 37 – Характерный вид ЭДА для состава TiC-30NiCr после CBCэкструзии

Установлено, что средний размер карбидных зерен напрямую зависит как от температуры шихтовой заготовки, так и от скорости горения. На гистограмме (рис. 38) представлено среднее значение размера карбидных зерен. Для состава TiC-60NiCr наблюдается образование субмикронной структуры с размерностью 0,8 мкм за счет понижения температуры (1610 °C) и скорости горения (3,8 мм/с). Установлено, что за счет снижения температуры и скорости горения карбидные зерна не успевают вырасти. Также, за счет реализации высоких степеней деформации при CBC-экструзии, возможно измельчение зеренной структуры

при прохождении синтезированного материала через формующую матрицу. Общий вид микроструктуры представлен на рисунке 39.



Рисунок 38 – Зависимость среднего размера карбидных зерен



Рисунок 39 – Влияние температуры и скорости горения на размер карбидных зерен для составов TiC-(20-60)NiCr

3.5 Изучение фазового состава экструдированных стержней

Проведенный рентгенофазовый анализ спека на основе TiC-30NiCr после CBC без приложения давления показал наличие фазы карбида титана и нихрома (рис. 40). Образование новых упрочняющих фаз не обнаружено.



Рисунок 40 – Рентгенофазовый анализ спека после СВС

Рентгенофазовый анализ экструдированных стержней проводился с добавлением кремния. Для расчета параметров кристаллической решетки TiC в исследуемый порошок был добавлен Si, а также для исключения аппаратной ошибки. В качестве объектов исследования были выбраны составы TiC-(20-60)NiCr. Для определения равномерности распределения фаз по всему объёму экструдированного стержня, он делился на 3 части. На рисунках 41 и 42 представлены дифрактограммы для экструдированных стержней диаметром 3 и 5 мм. Установлено, что, независимо от места съемки и диаметра стержня, материал состоит из карбидной фазы на основе TiC с небольшим содержанием Cr, имея стехиометрию (Ti_{0,97}Cr_{0,03})C, также наблюдается небольшое содержание карбида хрома C_3C_2 и металлическая матрица NiCr. Образование фазы (Ti_{0,97}Cr_{0,03})C возможно за счет реализации процесса CBC-экструзии и высоких степеней деформации (до 0,99), при которых происходит замещение атомов титана атомами хрома с последующим образованием двойного карбида.



Рисунок 41 – Дифрактограмма экструдированного стержня диаметром 3 мм



Рисунок 42 – Дифрактограмма экструдированного стержня диаметром 5 мм 77

Для определения количества замещенного титана атомами хрома была построена линейная зависимость Вегарда (рис. 43), которая показала, что максимальная доля Cr в зерне TiC может составлять до 5 ат. %.



Рисунок 43 – Линейная зависимость Вегарда

Была также проведена съемка при меньшей скорости и при растяжении диапазона 35°-62° (рис. 44). Полученные углового дифрактограммы подтверждают присутствие упрочняющей карбидной фазы Cr₃C₂ в небольшом количестве.



Рисунок 44 – Дифрактограмма экструдированного стержня с растяжением

углового диапазона 78

Характеристики элементарных кристаллических ячеек представлены в таблице 16. Так как в базе данных PDF-2 не существует фазы (Ti_{0,97}Cr_{0,03})C, наиболее близкой фазой была взята фаза (Ti_{0,8}Cr_{0,2})C.

<u>'</u>	1 1	1	
Фаза	Тип решетки (space group)	PDF-2	Размер решетки, Å
TiC		65-8808	a=4,316
$(Ti_{0,8}Cr_{0,2})C$	Vuonna (Em 2m)	70-2903	a=4,299
$(Ti_{0,97}Cr_{0,03})C$	Кубическая (ГШ-ЭШ)	-	-
NiCr		65-5559	a=3,54
Cr C	Орторомбическая	47 1424	a=5,532, b=2,829,
CI_3C_2	(Pnma)	4/-1424	c=11,471

Таблица 16 – Характеристики элементарных кристаллических ячеек

3.6 Особенности измельчения структуры при СВС-экструзии

В работе [159] проведено изучение особенностей процесса измельчения зеренной структуры, полученной методом СВС-экструзии. В работе представлены исходные данные для материала 70 масс. % TiC- 30 масс. % NiCr. исследуется Численно система дифференциальных уравнений для теплоизолятора (9), в качестве которого была выбрана асбестовая ткань, и для материала образца, который находится в пресс-форме и экструдированном стержне. Согласно формуле 10, вычисляется температура в образце и экструдированном стержне во время всего процесса СВС-экструзии:

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = a_1 \nabla^2 T_1 = a_1 \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_1}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \right)$$
(9)

$$c\left(\frac{\partial(\rho T_2)}{\partial t} + f(\rho, z)\frac{\partial T_2}{\partial z}\right) = \lambda_2(\rho)\nabla^2 T_2$$
(10)

В зависимости от стадии процесса функции f(ρ,z), λ₂(ρ), входящие в дифференциальные уравнения 11 и 12, имеют следующие значения:

$$f(\rho, z) = \begin{cases} 0 \ (горение, задержка) \\ \frac{\rho U_n z}{H_0} \ (компактирование) \\ \frac{Q}{\pi R^2(z)} \ (экструзия) \end{cases}$$
(11)

$$\lambda_{2}(\rho) = \begin{cases} \lambda_{0}(\text{горение, задержка}) \\ \lambda_{0}\left(\frac{\rho_{0}(1 - U_{n}t/H_{0})}{\rho_{0}}\right)^{k} (\text{компактирование}) \\ \lambda_{k}(\text{экструзия}) \end{cases}$$
(12)

Известно, что рост зерна экспоненциально зависит от температуры [160], поэтому информация о температурных полях в ходе синтеза, прессования и формования материала использовалась для исследования кинетики роста зерен в конечном продукте синтеза в зависимости от температуры, которая описывается уравнением (13):

ſ

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_0 \exp(-E/RT)}{D^{\rm h}}, \ \Gamma \text{дe}$$
(13)

D = D(r,z,t)-текущий диаметр зерна продукта горения, 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 формующую зону матрицы происходит уменьшение размера зерна в зависимости от степени деформации [161], которое вычисляется по формуле (14):

$$D_{\varepsilon} = \frac{D}{A^{1/3} (\varepsilon / \varepsilon_{\kappa p})^{2/3}}, \, \Gamma \mathrm{Дe}$$
(14)

 ε -степень деформации, r₀, r₁ - радиус образца и стержня после экструзии, соответственно, $\varepsilon_{\kappa p}$ - критическая деформация, ($\varepsilon_{\kappa p}$ =0.1), А - коэффициент формы площади границ исходного зерна, находится в интервале от $4\pi/3$ до 6.

Распределения среднего размера карбидного зерна по длине и радиусу экструдированного стержня представлено на рисунке 45. Установлено, что

наибольшая разнородность по распределению размера зерна TiC имеется в начале стержня (длиной до 30 мм от формующей матрицы), когда он проходит формующую зону. В дальнейшем, после 30 мм экструдированного CBCстержня, наблюдается стабилизация среднего размера зерна TiC как по радиусу, так и по длине, и его величина равняется 2,1 мкм. На рисунке 45 также нанесены значения среднего размера карбидного зерна, полученные экспериментальным путем.



Рисунок 45 – Результаты теоретических расчетов распределения среднего размера карбидного зерна по длине и радиусу экструдированного стержня

Для установления реального распределения размеров зерен карбида титана по длине и радиусу экструдированных стержней были изучены пять областей, а также проведены исследования размеров карбидных зерен для материалов, полученных методом СВС без деформирования и СВС-прессованием, реализующим объемное деформирование. В качестве модельного был взят стержень диаметром 3 мм. Область 1 (рис. 46) была взята там, где синтезированный материал не претерпел сдвиговое деформирование, а был лишь объемно спрессован. Область 2 – там, где материал претерпел сдвиговое деформирование, но еще находится на границе выхода из формующей матрицы, то есть контакта с направляющим калибром нет. Другие три области (3, 4 и 5) были взяты в экструдированном стержне на расстоянии 30, 140 и 200 мм от формующей матрицы. Микроструктура синтезированного материала во всех пяти областях в основном представляется в виде округлых зерен карбида титана, расположенных в нихромовой матрице. Для области 1 средний размер зерна карбида титана составил 4,056 мкм. После того, как материал претерпел сдвиговое деформирование, дефекты и поры не были обнаружены. Установлено, что после прохождения синтезированного материала через формующую матрицу резкое уменьшение среднего размера карбидного происходит зерна. Уменьшение среднего размера зерна происходит за счет достижения высоких степеней деформации непосредственно в формующей области матрицы и резкого перепада температур после экструдирования стержня.

Для установления среднего размера карбидного зерна по радиусу экструдированного стержня были выбраны три зоны Z₁, Z₂, Z₃ (рис. 46). Зона 1 характеризуется как центр экструдированного стержня. В данной области наблюдается максимальное значение размера карбидного зерна, связанное с тем, что в данной области дольше сохраняется температура по сравнению с поверхностью стержня.



Рисунок 46 – Микроструктура материала и размер карбидных зерен в различных областях

За счет контакта поверхности экструдированного стержня с калибром происходит ее более интенсивное остывание по сравнению с центральной частью, что приводит к некоторому снижению размера карбидного зерна. Это также подтверждает то, что для области 2 средний размер зерна практически не изменяется, так как материал находится в формующей матрице и не контактирует с калибром.

Таким образом, установлено, что средний размер карбидного зерна TiC по длине экструдированного стержня изменяется от 2,5 до 3,6 мкм. При этом максимальный размер зерна наблюдается в области 2. По мере удаления от формующей зоны на расстоянии более 30 мм средний размер зерна практически не изменяется и находится в диапазоне 2,5 – 2,8 мкм. Для областей 3-5 средний размер зерна уменьшается примерно в 1,3 раза.

В работе было установлено влияние степени деформации (ψ), которая описывается в п. 2.5, синтезированного материала на средний размер карбидного зерна (рис. 47). Были взяты диаметры 3 ($\psi = 0,99$) и 10 ($\psi = 0,89$) мм, а в качестве промежуточных значений диаметров экструдированных стержней были выбраны диаметры 5 ($\psi = 0,97$) и 8 ($\psi = 0,93$) мм.



Рисунок 47 – Зависимости среднего размера карбидного зерна от степени деформации (диаметра) экструдированного стержня: 1 – теория, максимальное значение; 2 – теория, минимальное значение; 3 – эксперимент, максимальное значение; 4 – эксперимент, минимальное значение; 5 – средний размер зерна; 6 – размер зерна после СВС без деформирования

Установлено, что с увеличением степени деформации синтезированного материала с 0,89 до 0,99, средний размер карбидного зерна практически линейно уменьшается от 2,7-3,6 до 2-2,5 мкм в зависимости от изучаемой зоны. Установлено, что экспериментальные кривые (рис. 47, кривые 3 и 4) находятся в диапазоне, полученных теоретических значений изменения среднего размера зерна, тем самым подтверждая хорошую качественную сходимость теории и практики.

На основе математического моделирования установлено, что размер карбидных зерен при CBC-экструзии существенным образом зависит и от условий теплоотвода. Так, при экструдировании в металлический калибр (рис. 48) наблюдается снижение среднего размера зерна TiC с 3,3 мкм до 2,1 мкм по сравнению с экструдированием в кварцевую трубку, где размер зерна уменьшается с 4,7 мкм до 2,1 мкм. Это связано с тем, что при использовании кварцевой трубки (теплоемкость 670 Дж/(кг.°С)), синтезированный материал

находится при повышенной температуре более длительное время по сравнению с использованием металлической (теплоемкость 486 Дж/(кг·°С)). При этом установлено, что существенное изменение размера зерна наблюдается в областях 1 и 2. В областях 3-5 размер зерна составил 2,1 мкм, который не зависит от используемого материала калибра.



Рисунок 48 – Результаты математического моделирования зависимости размера зерна от условий СВС-экструзии

3.7 Физико-механические характеристики и сравнение с аналогами

Изучение физико-механических свойств полученных материалов в данной работе является одной из ключевых задач. В качестве объектов исследования были выбраны составы TiC-(20-60)NiCr диаметром 3 мм. Исследованные физико-механические характеристики были сравнены со свойствами сплавов марки СТИМ и твердых сплавов ВК8 и T15K6, которые представлены в таблице 17.

Обозначен ие состава	Микротв ердость, ГПа	Среднее значение микротве рдости, ГПа, ГПа	Модул ь Юнга, ГПа	Среднее значение модуля Юнга, ГПа	Плотнос ть, г/см ³	Пористос ть, %	Удельное электросопр отивление, мкОм·см
TiC-20NiCr	11,9-19,1	15,5	275-355	315	5,51		149
TiC-30NiCr	11,5-17,4	14,5	215-300	258	5,66		155
TiC-40NiCr	11,3-15,6	13,5	340-380	360	5,71		165
TiC-50NiCr	8,5-11,2	9,9	260-315	288	6,05	0.5-1	173
TiC-60NiCr	9,1-10,4	9,7	300-325	313	6,43		191
СТИМ- 2/30Н	8,5-9,5	9	-	-	5,8		57,7
СТИМ-3Б	9,6-12,5	11,1	-	-	5,37		47,5
BK8	6,4-18,9	12,7	240-600	420	14,8	< 5	27,6
Т15К6	11,7-25,6	18,7	450-520	485	11,5		64,3

Таблица 17 – Физико-механические свойства и сравнение с аналогами

Изученные физико-механические свойства экструдированных стержней представляются в виде зависимости. Увеличение содержания нихрома в исходной шихте ведет к снижению среднего значения микротвердости с 15,5 ГПа до 9,7 ГПа. Для каждого состава приведены минимальное и максимальное значения модуля упругости, которые изменяются незначительно, но для состава BK8 наблюдается существенный разброс минимального (240 ГПа) и максимального (600 ГПа) значений. Такую разницу можно охарактеризовать как неоднородность структуры по всему объему. Установлено, что плотность экструдированных образцов в 2,6 раза меньше по сравнению с традиционными твёрдыми сплавами. Измеренные значения удельного электрического сопротивления повышаются с содержанием нихрома с 149 до 191 мкОм см.

Проводя сравнительный анализ с материалами на основе СТИМ и с традиционными твердыми сплавами марок ВК и ТК, стоит отметить, что физико-

механические свойства изделий, полученных в данной диссертационной работе, находятся на уровне или выше представленных аналогов.

3.8 Выводы по главе 3

1. Были определены оптимальные относительные плотности шихтовых заготовок, при которых достигается максимальная температура и скорость горения изучаемых составов. Установлено, что увеличение доли NiCr с 5 до 60 масс. % в исходном составе ведет к снижению температуры горения с 2450°C до 1610°C и скорости горения с 50 мм/с до 3,8 мм/с.

2. Изучена формуемость составов TiC-(5-60)NiCr в условиях свободного CBC-сжатия. Установлено оптимальное содержание металлической матрицы 20-40 масс. % NiCr, при котором достигается максимальная степень деформации 0,67-0,7.

3. Экспериментально были определены оптимальные технологические параметры CBC-экструзии для составов TiC-(5-60)NiCr: время задержки, скорость плунжера пресса и давление прессования, и получены длинномерные стержни диметрами 3-10 мм и длиной до 300 мм.

4. Установлено, что полученные материалы состоят из трех фаз: (Ti_{0,97}Cr_{0,03})C, Cr₃C₂ и NiCr. Показано, что в результате CBC-экструзии происходит образование двойного карбида (Ti_{0,97}Cr_{0,03})C. Установлено, что вне зависимости от диаметра стержня фазовый состав не изменяется.

5. Установлено, что микроструктура, полученных CBC-стержней, состоит из округлых зерен карбидной фазы ($Ti_{0,97}Cr_{0,03}$)С, которые расположены в нихромовой связке NiCr. Локально присутствуют следы фазы Cr_3C_2 . Установлено, что размер карбидных зерен уменьшается более чем в 5 раз с увеличением нихромовой связки с 5 до 60 масс. % с 4,3 до 0,8 мкм.

6. Установлено влияние степени деформации при CBC-экструзии на размер карбидных зерен на примере TiC-30NiCr. Показано, что с увеличением степени деформации с 0,89 до 0,99 при CBC-экструзии происходит измельчение размера карбидного зерна. Установлено, что экспериментальные кривые

находятся в диапазоне, полученных теоретических значений изменения среднего размера зерна, тем самым подтверждая хорошую качественную сходимость теории и практики.

7. Определены физико-механические свойства полученных СВСстержней, значения которых находятся на уровне известных твердых сплавов на основе ВК и ТК, при этом плотность ниже до 2,6 раза.

Глава 4. CBC-экструзия материалов на основе Ti-C-NiCr-W 4.1 Определение температуры и скорости горения в зависимости от относительной плотности

Глава 4 настоящей диссертационной работы посвящена влиянию относительной плотности и количества вольфрама на температуру и скорость горения, на процессы фазо- и структурообразования, а также физикомеханические свойства полученных материалов.

На рисунке 49 представлены температурные профили для составов на основе TiC-(20-40)NiCr-(5,10)W [162]. В процессе горения по всему объему шихтовых заготовок наблюдается стационарный фронт горения вне зависимости от исследуемого состава.



Рисунок 49 – Температурные профили для составов на основе TiC-(20-40)NiCr-

(5,10)W

Экспериментальные зависимости температуры и скорости горения шихтовых заготовок для составов TiC-(20-40)NiCr-(5,10)W представлены на рисунке 50.



Рисунок 50 – Экспериментальные зависимости влияния относительной плотности на температуру и скорость горения

Полученные зависимости имеют следующий характер: с увеличением относительной плотности происходит увеличение температуры и скорости горения. Дойдя до экстремума температуры и скорости горения, происходит снижение из-за плотного контакта частиц между собой, вследствие чего происходит существенный теплоотвод из зоны реакции. Стоит также отметить, что введение в исходный состав небольшого количества вольфрама ведет к снижению температуры и скорости горения. Выделенное тепло из ведущей реакции Ti+C уходит как на плавление металлической матрицы, так и на плавление частиц вольфрама. В таблице 18 представлены оптимальные относительные плотности шихтовых заготовок.

Обозначение	р _{отн.}	h, мм	T, ℃	U, мм/с
TiC-20NiCr-5W	0,57	47	2180	16,6
TiC-20NiCr-10W	0,56	46	2150	14,3
TiC-30NiCr-5W	0,56	45	2110	14,3
TiC-30NiCr-10W	0,54	44,5	2090	12,5
TiC-40NiCr-5W	0,53	44	2070	9
TiC-40NiCr-10W	0,51	44	1950	8,3

Таблица 18 – Характеристики горения шихтовых заготовок

Таким образом, установлено, что добавление вольфрама в количестве 5 и 10 масс. % в исходную шихту TiC-(20-40)NiCr ведет к снижению температуры с 2180 до 1950 °C и скорости горения с 16,6 до 8,3 мм/с.

4.2 Влияние добавления вольфрама на формуемость синтезированного материала

Ранее в п. 3.2 были проведены экспериментальные исследования по определению способности синтезированного материала к пластическому деформированию материалов на основе TiC-NiCr. Экспериментально установлено, что оптимальным содержанием NiCr является от 20 до 40 масс. %, при котором достигается максимальная степень деформации. В исходный состав шихтовых заготовок было добавлено 5 и 10 масс. % W для изучения способности материала к высокотемпературному сдвиговому деформированию. На рисунке

51 представлено влияние содержания нихрома и вольфрама на степень деформации.



Рисунок 51 – Зависимость степени деформации от содержания нихрома и вольфрама в исходной смеси

Представленная зависимость имеет экстремальный характер. Установлено, что для составов TiC-20NiCr-5W и TiC-20NiCr-10W наблюдается максимальная температура горения и, как следствие, увеличение времени живучести, когда материал способен к пластическому деформированию, но, учитывая небольшое содержание пластической матрицы в исходном составе, степень деформации достигает минимальных значений 0.64 0.61 И Так, TiC-30NiCr-5W наблюдается соответственно. для состава степень деформации 0,69, а для TiC-30NiCr-10W – 0,68. После прохождения экстремума значений наблюдается резкое снижение степени деформации синтезированного материала до 0,65 и 0,63 для составов TiC-40NiCr-5W и TiC-40NiCr-10W соответственно.

По полученным экспериментальным зависимостям видно, что максимальная степень деформации для состава TiC-30NiCr незначительно выше по сравнению с составами, в которые добавляется 5 и 10 масс. % W. Установлено, что полученные максимальные значения степени деформации для изучаемых составов находятся в доверительных интервалах, тем самым позволяя вводить

тугоплавкий элемент, такой как вольфрам, без существенной потери пластичности синтезированного материала.

4.3. Определение технологических параметров СВС-экструзии

В данном разделе была реализована CBC-экструзия для составов TiC-(20-40)NiCr-(5,10)W. На основе экспериментальных зависимостей длины экструдированных стержней от времени задержки (t_{задержки}) (рис.52) были установлены оптимальные интервалы, при которых длина достигала максимума, а стержни не имели видимых дефектов. При CBC-экструзии диаметром 3 мм скорость плунжера пресса составила 65 мм/с, давление прессования 35 МПа, а для 5 мм скорость плунжера пресса составила 55 мм/с, а давление прессования 40 МПа.





Эти зависимости носят экстремальный характер. При малых временах задержки синтезированный материал не успевает консолидироваться и выдавливается в виде отдельных частей, а при больших временах задержки материал остывает, теряя свои пластичные свойства, и полностью закупоривает выходное сечение матрицы, вследствие чего выдавливание прекращается.

Установленная зависимость длины экструдированного стержня от скорости плунжера пресса ($U_{плунжера}$) также является экстремальной (рис. 53). При малых скоростях плунжера пресса материал остывает в большей степени и, тем самым, теряет свои пластичные свойства, чем при больших. При этом следует отметить, что существует предельное значение скорости плунжера пресса, при превышении которой длина экструдированного стержня резко падает. При CBC-экструзии диаметром 3 мм время задержки составило до 9,5 с, давление прессования 35 МПа, а для 5 мм время задержки составило до 9 с, а давление прессования 40 МПа.



Рисунок 53 – Зависимость длины стержня от скорости плунжера пресса для составов TiC-(20-40)NiCr-(5,10)W

В отличие от предыдущих экспериментальных зависимостей, влияние длины экструдированного стержня от давления прессования (Р) имеет пороговое значение (рис. 54). Для диаметра 3 мм время задержки составило до 9,5 с, скорость плунжера пресса 65 мм/с, а для диаметра 5 мм время задержки составило до 9 с, скорость плунжера пресса 55 мм/с. При давлении до 50 МПа зависимость имеет линейный характер: с увеличением давления прессования увеличивается длина экструдированного стержня. При повышении давления прессования более 60 МПа оно уже не оказывает влияния на длину экструдированного стержня, так как синтезированный материал имеет пластичные свойства в определенном температурном диапазоне, и для его деформирования достаточно относительно невысокое давление.



Рисунок 54 – Зависимость длины стержня от давления прессования для составов TiC-(20-40)NiCr-(5,10)W

Экспериментальным путем были определены оптимальные технологические параметры экструдированных стержней диаметром 3 и 5 мм. Стоит также отметить, что наличие оптимальных технологических режимов позволяет получать стержни с минимальным значением пористости и повышенной твердостью. Фото экструдированных стержней, представлено на рисунке 55. В таблице 19 представлены оптимальные технологические параметры.

Обозначение состава	D, мм	t _{задержки} , с	U _{плунжера} , мм/с	Р, МПа
TIC 20NIC 5W	3	10,4-10,8	60-70	30
TIC-20INICI-5 W	5	10,6-11,1	60-70	35
T:C 20N:C 10W	3	10,3-10,7	75-90	50
TIC-20INICI-10W	5	10,2-10,6	80-90	55
TiC-30NiCr-5W	3	9,3-9,6	55-60	35
	5	8,8-9,2	52-58	40
TiC-30NiCr-10W	3	8,9-9,7	58-63	50
	5	9,2-9,7	60-66	55
TiC-40NiCr-5W	3	8,5-8,9	75-85	40
	5	8,1-8,5	65-75	45
T:C 40NI:C = 10W	3	8,8-9,2	75-85	40
TIC-40INICI-10W	5	8,6-9	75-85	50

Таблица 19 – Оптимальные технологические параметры



Рисунок 55 – Фото экструдированных стержней на основе Ti-C-NiCr-W

4.4 Изучение микроструктуры экструдированных стержней на основе Ti-C-NiCr-W

Микроструктура спека после СВС представляется в виде округлых тугоплавких карбидных зерен с небольшим содержанием W, расположенных в матрице ИЗ NiCr. Ha рисунке 56 представлена микроструктура И анализ. энергодисперсионный Установлено, что образование новых упрочняющих фаз не обнаружено.



Рисунок 56 – Микроструктура и энергодисперсионный анализ после СВС

1.5

1.3

0,6

0.7

0,7

1.8

44,1

45,9

3

4

53,1

50,3

Микроструктура полученных материалов после CBC-экструзии (рис. 57) представлена в виде твердосплавных сферических карбидных частиц с небольшим содержанием хрома ($Ti_{0,97}Cr_{0,03}$)С, расположенных в матрице NiCr [163]. Образование карбида титана с небольшим содержанием хрома ($Ti_{0,97}Cr_{0,03}$)С произошло за счет высоких степеней сдвиговой деформации при CBC-экструзии. Образование двойного карбида в материале приводит к повышению его механических характеристик. Добавление в исходную шихту небольшого количества легирующей примеси W (5 и 10 масс. %) приводит к образованию вольфрамсодержащих фаз: титано-вольфрамового карбида ($Ti_{0,6}W_{0,4}$)С и карбида вольфрама WC, которые, в свою очередь, также

способствуют повышению физико-механических характеристик полученных материалов.



Рисунок 57 – Микроструктура и энергодисперсионный анализ экструдированного стержня на основе TiC-NiCr-W

Для фазы ($Ti_{0,6}W_{0,4}$)С наблюдается кольцевая микроструктура. В качестве ядра выступает TiC (на рис. 58, серая область), далее следует чередование зон, одна из которых обогащена вольфрамом вследствие растворимости WC в кристаллической структуре TiC за счет реакции замещения (на рис. 58 светлая область).



Рисунок 58 – Микроструктура и энергодисперсионный анализ фазы (Ti,W)С

4.5 Рентгенофазовый анализ экструдированных стержней на основе TiC-NiCr-W

Проведенные рентгенофазовый анализ полученного спека после CBC без приложения давления показал, что фазовый состав состоит из фазы карбида титана с небольшим содержанием вольфрама и металлической матрицы нихром. Образование новых упрочняющих фаз не обнаружено. На рисунке 59 представлен рентгенофазовый анализ для состава на основе TiC-30NiCr-5W.



Рисунок 59 – Рентгенофазовый анализ спека после CBC на основе TiC-30NiCr-5W

В целях определения равномерности распределения фаз по всей длине экструдированных стержней (3 и 5 мм) было выбрано несколько зон, выделенных красным цветом. Для уточнения параметров элементарных кристаллических ячеек синтезированного изделия и избежания аппаратной ошибки был добавлен порошок Si. На основе поведенного РФА (рис. 60 и 61) было установлено, что в зависимости от массовой доли 5 и 10 масс. % легирующего элемента W, происходит изменение фазового состава, но параметры элементарных кристаллических ячеек остаются неизменными (табл. 20). Установлено, что с добавлением 5 и 10 масс. % W экструдированные стержни имеют фазовый состав: (Ti_{0,97}Cr_{0,03})C, (Ti_{0,6}W_{0,4})C, NiCr, WC.



Рисунок 60 – Дифрактограмма стержней диаметром 3 мм на основе TiC-30NiCr-5W после CBC-экструзии



Рисунок 61 – Дифрактограмма стержней диаметром 5 мм на основе TiC-30NiCr-5W после CBC-экструзии

Для фазы (Ti_{0,6}W_{0,4})C, как и для (Ti_{0,97}Cr_{0,03})C, в базе данных PDF-2 не существует карточки. Таким образом, наиболее близкая карточка для фазы (Ti_{0,6}W_{0,4})C была взята TiWC₂. Предполагается, что кинетика образования соединения (Ti_{0,6}W_{0,4})C происходит следующим образом: TiC \rightarrow WC \rightarrow (Ti_{0,6}W_{0,4})C. На рисунке 62 приведена диаграмма состояния растворимости WC в TiC по Я. С. Уманскому и С. С. Хидекелю.



Рисунок 62 – Диаграмма состояния растворимости WC в TiC по Я. С. Уманскому и С. С. Хидекелю [164, 165]

В работах [164, 165] было показано, что максимальная растворимость карбида вольфрама в карбиде титана достигает 90 масс. % при температуре более 2500°С. В настоящей диссертационной работе температура горения достигает до 2100 °С растворимость вольфрама достигает 82 масс. % с последующим образованием фазы (Ti_{0,6}W_{0,4})С.

Фаза	Тип решетки (space group)	PDF-2	Размер решетки, Å
TiC		65-8808	a=4,316
(Ti _{0,8} Cr _{0,2})C		70-2903	a=4,299
$(Ti_{0,97}Cr_{0,03})C$	Кубическая (Fm-3m)	-	-
TiWC ₂		65-8811	a=4,306
(Ti _{0,6} W _{0,4})C		-	-
NiCr		65-5559	a=3,54
WC	Гексагональная (Р-6m2)	65-4539	a=2,9, c=2,831

Таблица 20 – Параметры кристаллических решеток

4.6 Изучение физико-механических свойств полученных стержней и сравнение с известными аналогами

В качестве объектов исследования были выбраны составы TiC-30NiCr, TiC-30NiCr-(5,10)W. Полученные физико-механические свойства были сравнены со сплавами СТИМ и традиционными твердыми сплавами ВК и ТК, которые представлены в таблице 21.

Исследованы физико-механические свойства полученных стержней на основе TiC-(20-40)NiCr и (5,10)W, которые показали, что добавление 5 и 10 масс. % W в исходную шихту ведет к увеличению среднего значения микротвердости до 2,2 раза по сравнению с материалами группы CTUM-2/30H и до 1,4 раза по сравнению с полученными материалами на основе TiC-30NiCr, при этом их микротвердость в 1,6 раза выше по сравнению с твердыми сплавами ВК8, а плотность ниже до 2,5 раза. С увеличением микротвердости наблюдается и увеличение значений модуля Юнга для исследуемых составов. Так, для состава TiC-30NiCr достигается до 300 ГПа, а для состава TiC-30NiCr-10W – 540 ГПа. Для твердого сплава ВК8 наблюдается повышенное значение модуля Юнга, однако, сравнивая минимальное (240 ГПа) и максимальное (600 ГПа) значения, можно говорить о неоднородности материала, чего нельзя сказать о материалах, полученных в данной работе.

Обозначени е состава	Микротв ердость, ГПа	Среднее значение микротвер дости, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Среднее значение модуля Юнга, ГПа	Плотнос ть, г/см ³	Порист ость, %	Удельное электросоп ротивление , мкОм·см
TiC-30NiCr	11,5- 17,4	14,5	215-300	258	5,66		155
TiC-30NiCr- 5W	13,9- 18,8	16,4	360-430	395	5,81		165
TiC-30NiCr- 10W	14,1- 26,3	20,2	410-540	475	6,01	0,5-1	173
СТИМ- 2/30Н	8,5-9,5	9,0	-	-	5,8		57,7
СТИМ-3Б	9,6-12,5	11,1	-	-	5,37		47,5
BK8	6,4-18,9	12,7	240-600	420	14,8	<5	27,6
Т15К6	11,7-25,6	18,7	450-520	485	11,5		64,3

Таблица 21 – Физико-механические свойства полученных материалов

Таким образом, оптимальным содержанием W в экструдированных стержнях на основе Ti-C-NiCr является 5 и 10 масс. %. В дальнейшем для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования были выбраны составы TiC-30NiCr и TiC-30NiCr-(5,10)W.

4.7 Выводы по главе 4

1. Установлено, что за счет введения вольфрама в исходную смесь TiC-NiCr происходит снижение температуры горения составов на основе TiC-(20-40)NiCr-(5,10)W с 2180 до 1950°C и скорости горения с 16,6 до 8,3 мм/с.

2. Установлено, что при добавлении 5 и 10 масс. % вольфрама для составов TiC-(20-40)NiCr максимальная степень деформации 0,69 и 0,68 достигается для составов TiC-30NiCr-5W и TiC-30NiCr-10W соответственно.

3. Были определены оптимальные технологические параметры CBC-экструзии для составов TiC-(20-40)NiCr-(5,10)W: время задержки, скорость плунжера пресса и давление прессования. В результате были получены стержни диаметрами 3 и 5 мм и длиной до 260 мм без видимых дефектов.

4. Установлено, что полученные стержни состоят из четырех фаз: $(Ti_{0,97}Cr_{0,03})C$, $(Ti_{0,6}W_{0,4})C$, NiCr и WC. Установлено, что вне зависимости от диаметра стержня фазовый состав не изменяется.

5. Установлено, что микроструктура полученных стержней, состоит из округлых зерен карбидной фазы (Ti_{0,97}Cr_{0,03})C, которые расположены в нихромовой связке NiCr. Также в объеме наблюдаются зерна (Ti_{0,6}W_{0,4})C, представленные в виде кольцевой микроструктуры. Локально присутствуют следы фазы WC.

6. Установлено, что добавление 5 и 10 масс. % W в исходную шихту Ti-C-NiCr ведет к увеличению среднего значения микротвердости до 2,2 раза по сравнению со СТИМ-2/30H и до 1,4 раза по сравнению с полученными материалами TiC-NiCr, при этом их микротвердость в 1,6 раза выше по сравнению с твердыми сплавами BK8, а их плотность уменьшается до 2,5 раза. С увеличением доли упрочняющих фаз в полученных материалах наблюдается повышение модуля Юнга до 540 ГПа.

Глава 5. Разработка и изучение защитных покрытий, полученных методом электроискрового легирования

В п. 2.12 описана методика по нанесения защитных покрытий методом ЭИЛ с использованием экструдированных СВС-электродов. В таблице 22 представлены технологические режимы нанесения защитных покрытий на образцы из быстрорежущей стали Р6М5 диаметром 30 мм и толщиной 5 мм. Выбор технологических режимов ЭИЛ основывался на качестве поверхностей нанесенных защитных покрытий, не имеющих прижогов, характеризующих перегрев электрода. В работе [145] методом электроискрового легирования были нанесены защитные покрытия на образцы из быстрорежущей стали Р6М5.

ruomidu 22 roxitostorn teekne perkinisi haneeetinn suumittisix tiokpistinn						
№ образца	Частота колебаний э/м вибратора, Гц	С, мкФ	U, B	Энергия разряда, Дж		
1		180	50	0,2		
2	160 ± 10	200	50	0,3		
3	100-10	250	70	0,6		
4		300	80	1,0		
5		Металлическая	подложка Р6М5			

Таблица 22 – Технологические режимы нанесения защитных покрытий

5.1 Изучение влияние эрозии анода и суммарного привеса катода

Экспериментальные зависимости суммарной эрозии анода (СВС-электрода) и суммарного привеса катода (металлическая подложка P6M5) от времени легирования составов TiC-30NiCr, TiC-30NiCr-5W и TiC-30NiCr-10W, приведенных к единице площади обрабатываемой поверхности подложки при четырех режимах ЭИЛ, представлены на рисунке 63.









```
30NiCr, б – TiC-30NiCr-5W, в – TiC-30NiCr-10W
```

Полученные зависимости имеют классический вид для процессов ЭИЛ, то есть суммарная эрозия анода и суммарный привес катода изменяются симбатно. На кривых привеса катода вначале наблюдается привес, далее присутствуют перегибы, которые соответствуют максимальному привесу катода и максимальной убыли анода. После прохождения экстремума происходит процесс обратной эрозии материала покрытия на CBC-электрод. Точка перегиба характеризует порог хрупкого разрушения материала формируемого покрытия с последующим переносом материала покрытия на электрод.

Экспериментально установлено, что с увеличением энергии разряда происходит увеличение коэффициента переноса (рис. 64) СВС-электрода с 63 до 92 масс. %, тем самым увеличивая производительность процесса ЭИЛ и существенно снижая себестоимость формируемого защитного покрытия. К примеру, при ЭИЛ при энергии разряда 0,7 Дж СВС-электродами марки СТИМ-2/30 (упрочняющая фаза ТіС, расположенная в металлической матрице никеля) коэффициент переноса составляет более 70 масс. %, а для промышленных аналогов электродов марки T15K6 он составляет 45-55 масс. %, для BK8 - 60-65 масс. %. Снижение коэффициента переноса наносимого материала можно связать с тугоплавкостью компонентов в электроде. Следовательно, можно контролировать процесс нанесения защитных покрытий и регулировать технологические режимы под разные задачи.



Рисунок 64 – Зависимости количества зерен, перенесенных в твердой фазе, и коэффициента переноса материала СВС-электрода от энергии разряда 107

Для каждого режима ЭИЛ было рассчитано количество перенесенных карбидных зерен в твердой фазе (рис. 64) на подложку, которые не претерпели плавления, сохранив свои исходные размеры. Установлено, что с увеличением энергии разряда количество перенесенных карбидных зерен частиц в твердой фазе увеличивается до 9 раз.

5.2 Фазовый анализ защитных покрытий

Проведенный рентгенофазовый анализ (рис. 65) при четырех режимах ЭИЛ показал, что нанесенные защитные покрытия электродом на основе TiC-30NiCr, независимо от энергии разряда состоят из трех фаз: твердого раствора Cr-Ni-Fe-C, интерметаллидной матрицы Fe_{0,7}Ni_{0,3} и износостойкой карбидной составляющей (Ti_{0,97}Cr_{0,03})C.



Рисунок 65 – Рентгенофазовый анализ покрытий для состава TiC-30NiCr

По базе PDF-2 результатам поиска В ланных (70-0989) параметр элементарной кристаллической ячейки Ni составляет а = 3,5170 Å, а для твердого раствора Cr-Ni-Fe-C этот параметр составил a = 3,6 Å. Таким образом, сравнивая параметры элементарных кристаллических ячеек, можно предположить, что в процессе ЭИЛ NiCr и Cr₃C₂ плавятся и находятся В жидком состоянии с последующим взаимодействием С
поверхностью подложки (железом). Образование интерметаллидной матрицы Fe_{0,7}Ni_{0,3} происходит за счет химического взаимодействия расплавленных компонентов материалов CBC-электрода и подложки, что обусловливает высокую адгезионную прочность полученного защитного покрытия с подложкой.

Рентгенофазовый анализ нанесенных защитных покрытий электродами на основе TiC-30NiCr-(5,10)W показал (рис. 66 и 67), что они состоят из четырех фаз: (Ti_{0,97}Cr_{0,03})C, (Ti_{0,6}W_{0,4})C, Fe_{0,7}Ni_{0,3} и Cr-Ni-Fe-C. В таблице 23 представлены параметры элементарной ячейки структурных составляющих защитных покрытий.



Рисунок 66 – Рентгенофазовый анализ нанесенных защитных покрытий на





Рисунок 67 – Рентгенофазовый анализ нанесенных защитных покрытий на

основе TiC-30NiCr-10W

Место съемки	Фаза	Тип решетки (Space group)	PDF-2	Размер решетки, Å
Защитное покрытие	Cr-Ni-Fe-C		31-0619	a=3,600
	Fe _{0,7} Ni _{0,3}		10-71-8326	a=2,865
	TiC		65-8808	a=4,316
	(Ti _{0,8} Cr _{0,2})C	Кубическая	70-2903	a=4,299
	(Ti _{0,97} Cr _{0,03})C	(Fm-3m)	-	-
	TiWC ₂		65-8811	a=4,306
	(Ti _{0,6} W _{0,4})C		-	-
Подложка	Fe		06-0696	a=2,8664

Таблица 23 – Параметры элементарной ячейки

5.3 Изучение микроструктуры покрытий

Микроструктура полученного покрытия представлена преимущественно в виде округлых зерен ($Ti_{0,97}Cr_{0,03}$)C, расположенных в интерметаллидной матрице $Fe_{0,7}Ni_{0,3}$ (рис. 68). C добавлением 5 и 10 масс. % W наблюдается образование фазы ($Ti_{0,6}W_{0,4}$)C (рис. 69 и 70).



Рисунок 68 – Микроструктура защитных покрытий в зависимости от режима ЭИЛ для состава TiC-30NiCr: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) и концентрационные кривые распределения химических элементов по выделенной линии



Рисунок 69 – Микроструктура защитных покрытий в зависимости от режима ЭИЛ для состава TiC-30NiCr-5W: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) и концентрационные кривые распределения химических элементов по выделенной линии



Рисунок 70 – Микроструктура защитных покрытий в зависимости от режима ЭИЛ для состава TiC-30NiCr-10W: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) и концентрационные кривые распределения химических элементов по выделенной линии

Как видно из рисунков 68-70, сформированные округлые зерна, помимо микронных размеров, имеют размеры менее 100 нм, которые характерны по мере приближения к подложке. Представлены концентрационные кривые распределения химических элементов в поперечном сечении на границе покрытие–подложка. Установлено, что во время процесса нанесения покрытия структурные составляющие материала СВС-электрода диффундируют в подложку, а железо - в покрытие, при этом железо наблюдается по всей высоте

покрытия. Учитывая, что средний размер исходных зерен (Ti_{0,97}Cr_{0,03})С в CBCэлектроде составил 2,5 мкм, это говорит об их плавлении при ЭИЛ и последующей кристаллизации. Таким образом, в условиях проведения ЭИЛ при использовании CBC-электродов исходные зерна карбида титана с небольшим содержанием хрома (Ti_{0,97}Cr_{0,03})С из многокомпонентного расплава Ti-Cr-Ni-Fe после кристаллизации вновь приобретают исходную стехиометрию, что говорит о создании термодинамически выгодных условий для образования данного соединения.

5.4 Проведение трибологических испытаний защитных покрытий

В данном разделе были проведены трибологические испытания нанесенных защитных покрытий коммерческими электродами марок BK8, T15K6, CTИМ-2/30H и электродами на основе TiC-NiCr и TiC-NiCr-W, полученными в данной диссертационной работе. Было исследовано влияние энергии разряда на шероховатость, толщину наносимого покрытия, износостойкость и коэффициент трения.

Нанесенные защитные покрытия при разном значении энергии разряда от 0,2 до 1 Дж показали, что с увеличением данного параметра происходит увеличение шероховатости наносимого покрытия для состава на основе TiC-30NiCr с 4,39 до 6,44 мкм, TiC-30NiCr-5W с 4,60 до 6,42 мкм и для состава TiC-30NiCr-10W с 4,44 до 6,52 мкм. Значения шероховатости нанесенных защитных покрытий коммерческими электродами BK8 и T15K6 составили 8,21 мкм и 7,54 мкм соответственно. Шероховатость наносимого покрытия электродом СТИМ-2/30H достигает 5,20 мкм. Рост значений шероховатости происходит за счет увеличения длительности импульса энергии разряда, высокой скорости охлаждения и более интенсивного перемешивания материала электрода и исходной подложки. Шероховатость для исходной подложки P6M5 составила 0,39 мкм. На рисунке 71 представлены зависимости шероховатости от энергии разряда.



Рисунок 71 – Зависимость значений шероховатости от энергии разряда: a – TiC-30NiCr, б - TiC-30NiCr-5W, в – TiC-30NiCr-10W, г – коммерческие электроды

Также было установлено, что с увеличением энергии разряда с 0,2 до 1,0 Дж происходит увеличение толщины наносимого покрытия (рис. 72). Так, для покрытий на основе TiC-30NiCr толщина наносимых покрытий увеличивается с 24 до 73 мкм, для TiC-30NiCr-5W с 23 до 76 мкм и для TiC-30NiCr-10W с 23 до 79 мкм. Толщина защитных покрытий, нанесенных электродом СТИМ-2/30H, достигает 54 мкм, а для BK8 и T15K6 - 55 мкм соответственно.



Рисунок 72 –Зависимость толщины покрытия от энергии разряда: a – TiC-30NiCr, б - TiC-30NiCr-5W, в – TiC-30NiCr-10W

Проведенные трибологические испытания проводились согласно п. 2.13. В процессе изучения коэффициента трения нанесенных защитных покрытий наблюдается абразивный механизм износа. За счет прижимного усилия в процессе трения происходит выкрашивание карбидных зерен из металлической матрицы, которые, в свою очередь, также вносят вклад в процесс трения.

Ha рисунке 73 представлены экспериментальные зависимости коэффициента трения времени пробега контртела. Для исходной ОТ металлической подложки P6M5 вначале наблюдается стабилизация коэффициента трения за счет того, что поверхность имеет минимальное значение шероховатости Ra 0,39 мкм, а после 30 с наблюдается скачок коэффициента трения до 0,25, связанный с повышением шероховатости в зоне трения за счет образования продуктов износа как в самой бороздке износа, так и на контртеле.



Рисунок 73 – Зависимости коэффициента трения от времени пробега контртела для исходной подложки P6M5

Проводя трибологические испытания, нанесенных защитных покрытий коммерческими электродами СТИМ-2/30Н, ВК8 и Т15К6, было установлено, что средний коэффициент трения равняется 0,21 (рис. 74).



Рисунок 74 – Зависимости коэффициента трения от времени пробега контртела для СТИМ-2/30Н, ВК8 и Т15К6

Покрытия, нанесенные экструдированными электродами на основе TiC-30NiCr, TiC-30NiCr-5W и TiC-30NiCr-10W, имеют такой же средний коэффициент трения, как и покрытия, нанесённые коммерческими электродами, и равняются 0,21. На рисунке 75 представлены графики зависимости коэффициента трения от времени пробега.



Рисунок 75 – Зависимости коэффициента трения от времени пробега контртела для TiC-30NiCr, TiC-30NiCr-5W и TiC-30NiCr-10W

Приведённый износ (рис. 76), как критерий износостойкости защитных покрытий, показал, что максимальный износ наблюдается у исходной подложки P6M5 - 26,2·10⁻⁵ мм³/Н·м, а минимальный достигается у покрытия, нанесенного электродом на основе TiC-30NiCr-10W - 4,86·10⁻⁵ мм³/Н·м. Значения приведенного износа покрытий, нанесенных коммерческими электродами BK8 и T15K6, равны 7,3·10⁻⁵ мм³/Н·м и 7,97·10⁻⁵ мм³/Н·м соответственно. Износ покрытий на основе CTИМ-2/30H составил 6,49·10⁻⁵ мм³/Н·м. В таблице 24 представлены значения приведенного износа.



Рисунок 76 – Значения приведенного износа

Обозначение состава	Энергия Толщина покрытия, разряда, Дж мкм		Износ, мм ³ /Н·м	
P6M5	-	-	26,2.10-5	
BK8	0,2	55	7,3.10-5	
T15K6	0,2	55	7,97·10 ⁻⁵	
СТИМ-2/30Н	0,6	54	6,49·10 ⁻⁵	
TiC-30NiCr	0,6	55	6,22·10 ⁻⁵	
TiC-30NiCr-5W	0,6	54	5,38·10 ⁻⁵	
TiC-30NiCr-10W	0,6	55	4,86.10-5	

Габлица 24	– Значения п	риведенного	износа
------------	--------------	-------------	--------

На рисунке 77 представлены изображения бороздок износа, по которым можно определить величину приведенного износа и то, насколько сильно произошел износ поверхности. Из рисунка видно, что максимальная ширина бороздки износа достигается для исходной подложки P6M5 и равняется 0,735 мм, а минимальное значение ширины бороздки износа достигается для нанесенного защитного покрытия электродом на основе TiC-30NiCr-10W равное 0,392 мкм. Таким образом, ширина бороздки износа для защитного покрытия на

основе TiC-30NiCr-10W примерно в 2 раза меньше, чем у исходной подложки P6M5.



Рисунок 77 – Изображения бороздок износа после трибологии: a – P6M5, б – BK8, в – T15K6, г – СТИМ-2/30H, д – TiC-30NiCr, е – TiC-30NiCr-5W, ж – TiC-30NiCr-10W

5.5 Изучение коррозионной стойкости и микробной адгезии защитных покрытий

В настоящей диссертационной работе была проведена сравнительная коррозионной стойкости образцов с нанесенными оценка защитными покрытиями исходной подложки. Установлено И влияние щелочных дезинфектантов с учетом оценки применения оригинальной методики микробной адгезии и конфокальной электронной микроскопии в эксперименте in vitro [166]. Защитные покрытия на основе TiC-NiCr были получены при трех режимах, которые представлены в таблице 25. На рисунке 78 представлены конфокальные изображения поверхности образцов. Исходные подложки были из стоматологического инструмента – изготовлены экскаватора, сталь 08Х17Н13М2Т. Для изучения коррозионной стойкости защитных покрытий были выбраны щелочные дезинфектанты «Венделин», «Трилокс», «Мегадез Орто», провоцирующие деструкцию поверхности [167].

№ образца	Частота колебаний э/м вибратора, Гц	С, мкФ	U, B	Энергия разряда, Дж	Толщина покрытия, мкм	Шероховатость Ra, мкм
1	Исходная подложка (08Х17Н13М2Т)				0,47	
2		125	40	0,1	5	2,55
3	160±10	200	50	0,3	20	3,26
4		280	80	0,9	40	3,73

Таблица 25 – Режимы нанесения защитных покрытий



Рисунок 78 – Конфокальное изображение поверхности образцов: 1 – Исходная подложка, 2 – 0,2 Дж, 3 – 0,3 Дж, 4 – 0,9 Дж

На рисунке 78 представлены конфокальные изображения поверхности образцов без и с защитными металлокерамическими покрытиями. Установлено, что поверхность образцов без защитного покрытия имеет поры размером до 50 мкм по всей площади, выраженные в виде темных круглых областей. Образцы представляют собой металлокерамическими покрытиями слои с кристаллизованных капель, наложенных друг на друга. С ростом энергии разряда средняя шероховатость поверхности увеличивается Ra от 2,55 до 3,73 мкм, так как увеличивается размер расплавленных капель. При этом исходная шероховатость поверхности образцов без защитных покрытий составляла Ra 0,47 мкм. Таким образом, контролируя режимы электроискрового регулировать обрабатываемой легирования, возможно шероховатость поверхности. Например, для снижения шероховатости формируемых покрытий необходимо уменьшить энергию разряда менее 0,1 Дж либо прибегнуть к дополнительной полировке поверхности после нанесения защитного покрытия. Проведенные коррозионные испытания по соответствующим протоколам при комнатной температуре 20°С и времени выдержки 120 часов не показали изменения массы образцов, что свидетельствует об отсутствии деградации покрытия.

Изучена микробная адгезия на образцах без и с защитным покрытием. В качестве микроорганизмов были выбраны Staphylococcus aureus - золотистый стафилококк и Candida albicans - диплоидный грибок (форма дрожжеподобных) грибов). Как известно, микробная адгезия зависит от ряда факторов, среди которых ведущее место занимают межмолекулярные взаимодействия, определяемые химическим составом материала (в данном случае — защитного покрытия), и шероховатость поверхности исследуемого образца, наличие полостей и впадин, в которых могут задерживаться микроорганизмы. Увеличение энергии разряда с 0,1 до 0,9 Дж ведет к увеличению шероховатости с 2,55 до 3,73 мкм. Установлено, что на исходных образцах наблюдается рост микробной адгезии за счет наличия впадин и каверн, где представленные микроорганизмы могут задерживаться. Оптимальные результаты по показателям

микробной адгезии S. aureus и C. albicans были получены на образцах с защитным покрытием, полученном при 0,3 Дж и имеющих шероховатость Ra 3,26 мкм. В таблице 26 представлены значения индекса адгезии возбудителей к образцам после обработки растворами дезинфицирующих средств.

Таблица 26 – Значения индекса адгезии возбудителей к образцам после обработки растворами

Дезинфицирующее средство	Трилокс					
Микроорганизм	Исходный образец	0,1 Дж	0,3Дж	0,9Дж		
Золотистый стафилококк	0,50±0,03	0,38±0,04	0,38±0,04	0,56±0,03		
Диплоидный грибок	$0,74{\pm}0,04$	0,69±0,04	0,55±0,04	$0,72{\pm}0,04$		
Дезинфицирующее средство	Венделин					
Микроорганизм	Исходный образец	0,1 Дж	0,3Дж	0,9Дж		
Золотистый стафилококк	0,48±0,05	0,38±0,05	0,33±0,04	$0,45\pm0,04$		
Диплоидный грибок	0,71±0,04	0,65±0,04	0,60±0,04	0,72±0,04		
Дезинфицирующее средство	Мегадез Орто					
Микроорганизм	Исходный образец	0,1 Дж	0,3Дж	0,9Дж		
Золотистый стафилококк	0,33±0,03	0,33±0,03	0,33±0,04	0,43±0,04		
Диплоидный грибок	0,69±0,04	0,61±0,04	0,62±0,04	0,72±0,04		

Таким образом, показана принципиальная возможность снижения микробной адгезии путем нанесения защитного покрытия методом ЭИЛ на медицинский инструмент при использовании разработанных электродных материалов.

5.6 Практическое применение экструдированных стержней

На сверла из быстрорежущей инструментальной стали P6M5 диаметром 8 и 10 мм нанесены защитные покрытия электродами на основе составов TiC-(20-40)NiCr. Сверла были переданы для проведения испытаний в производственных условиях на АО ВПО «ТОЧМАШ». Установлено, что за счет нанесенных защитных покрытий получилось повысить износостойкость сверл до 11,6 раза (рис. 79), а также установлено, что в процессе сверления отсутствует существенный нагрев в зоне резания и наблюдается хорошее стружкообразование.



Рисунок 79 – Опытная партия сверл диаметром 8 и 10 мм с нанесенными износостойкими покрытиями

Также были нанесены защитные покрытия электродами на основе TiC-30NiCr и TiC-30NiCr - (5,10) W на ножи соломоизмельчителя и были установлены на зерноуборочный комбайн «TUCANO» (рис. 80). Ножи с защитными покрытиями были переданы в ООО Агротехнологии «Русагро», где были проведены их полевые испытания, показавшие увеличение ресурса работы до 2,3 раза по сравнению с используемыми.



Рисунок 80 – Ножи соломоизмельчителя с защитными покрытиями на основе TiC-30NiCr и TiC-30NiCr - (5,10)W

Были изготовлены и переданы для эксплуатации ножи с защитным покрытием в МБУ «Служба благоустройства» г.о. Черноголовка. Ножи были установлены на сдвижные косилки фирмы ORSI на трактор МТЗ 82. На рисунке 81 представлены ножи после отработки и ножи с нанесенными защитными покрытиями.



Рисунок 81 – Фото ножей: а - после отработки, б- ножи с нанесенными

защитными покрытиями

Применение упрочнённого косильного оборудования привело к увеличению стойкости режущих кромок ножей. Благодаря этому значительно увеличился период между заменой ножей и уменьшились объёмы их приобретения. Упрочнение режущей кромки ножей положительно сказывается на производственных процессах, обеспечивая стабильно высокое качество покоса.

5.7. Выводы по главе 5

1. Установлено, что увеличение энергии разряда с 0,2 до 1,0 Дж при ЭИЛ способствует увеличению толщины наносимого покрытия с 23 мкм до 79 мкм, увеличению коэффициента переноса СВС-электрода с 63 до 92 масс. %, что увеличивает производительность процесса ЭИЛ и существенно снижает себестоимость формируемого защитного покрытия.

2. Установлено, что нанесенные защитные покрытия состоят преимущественно из упрочняющей фазы ($Ti_{0,97}Cr_{0,03}$)С, расположенной в интерметаллидной матрице $Fe_{0,7}Ni_{0,3}$ и Cr-Ni-Fe-C. С добавлением 5 и 10 масс. % W защитное покрытие состоит из упрочняющих фаз ($Ti_{0,97}Cr_{0,03}$)С, ($Ti_{0,6}W_{0,4}$)С, которые расположены в интерметаллидной матрице $Fe_{0,7}Ni_{0,3}$ и Cr-Ni-Fe-C.

3. Проведенные трибологические испытания показали, что износ нанесенных покрытий коммерческими электродами ВК8 и T15K6 выше до 1,6 раза по сравнению с электродами на основе TiC-NiCr-W. Износ исходной подложки P6M5 в 5,3 раза больше, чем у покрытий на основе TiC-NiCr-W.

4. Была изучена коррозионная стойкость разработанных защитных покрытий (шероховатость Ra 2,55-3,73 мкм) и используемой хирургической стали (08X17H13M2T) в агрессивных средах типа дезинфицирующих средств «Трилокс», «Мегадез орто» и «Венделин» при рабочей комнатной температуре и времени выдержки 120 часов. Установлено, что при рабочей комнатной температуре все покрытия и подложка не подверглись коррозии.

5. Показано, что на контрольных образцах (без покрытия) установлено увеличение микробной адгезии и признаки, указывающие на деструкцию и коррозию, зависимые от концентрации дезинфицирующего средства. Оптимальные результаты по показателям микробной адгезии S. aureus и C. albicans были получены на образцах с защитным покрытием, полученным при 0,3 Дж и имеющих шероховатость Ra 3,26 мкм.

6. Были нанесены защитные покрытия электродом TiC-30NiCr на сверла из быстрорежущей инструментальной стали P6M5 диаметром 8 и 10 мм, которые показали повышение износостойкости в 11,6 раза. Также были нанесены защитные покрытия электродами на основе TiC-30NiCr и TiC-30NiCr - (5,10) W на ножи соломоизмельчителя и были установлены на зерноуборочный комбайн «TUCANO», которые показали увеличение ресурса работы до 2,3 раза по сравнению с используемыми. Защитные покрытия на ножи были нанесены и переданы в МБУ «Служба благоустройства» г.о. Черноголовка, получен положительный отзыв и акт внедрения.

Общие результаты и выводы по работе

1. Впервые установлено влияние состава исходных компонентов Ti, C, (5-60) масс. % NiCr и легирующей добавки 5 и 10 масс. % W, исходной плотности шихтовой заготовки 0,49-0,63 на температуру и скорость горения, на фазовый состав и структуру синтезированных материалов. Показано, что в условиях, моделирующих CBC-экструзию, увеличение доли NiCr с 5 до 60 масс. % в исходном составе ведет к снижению температуры горения с 2450°C до 1610°C и скорости горения с 50 мм/с до 3,8 мм/с.

2. Впервые исследована формуемость материалов на основе TiC-(5-60)NiCr и TiC-(20-40)NiCr-(5,10)W в зависимости от содержания NiCr и вольфрама сочетающих самораспространяющийся В условиях, высокотемпературный высокотемпературное синтез И сдвиговое деформирование. Показано, что максимальная степень деформации равная 0,67-0,7 достигается при содержании 20-40 масс. % NiCr, при добавлении 5 масс. % W максимальная степень деформации равна 0,69, при добавлении 10 масс. % W – 0,68.

3. Установлены оптимальные технологические параметры CBC-экструзии (время задержки перед прессованием, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса) для материалов на основе TiC-(20-60) масс. % NiCr и TiC-(20-40) масс. % NiCr-(5,10) масс. % W, в результате которых были получены длинномерные стержни диаметром 3-10 мм и длиной до 300 мм без видимых дефектов.

4. Установлено, что полученные стержни на основе TiC-NiCr состоят из округлых зерен карбида титана с небольшим содержанием хрома $(Ti_{0,97}Cr_{0,03})C$, которые расположены в нихромовой связке NiCr с локальным присутствием фазы Cr_3C_2 . Установлено, что размер карбидных зерен для составов на основе TiC-NiCr уменьшается более чем в 5 раз с 4,3 до 0,8 мкм при увеличении нихромовой связки с 5 до 60 масс. %. При добавлении 5 и 10 масс. % W дополнительно наблюдаются зерна $(Ti_{0,6}W_{0,4})C$, представленные в виде кольцевой микроструктуры, с локальным присутствием фазы WC по всему

объему экструдированного стержня. Установлено, что вне зависимости от диаметра стержня фазовый состав в материале не изменяется.

5. Впервые установлено, что добавление 5 и 10 масс. % W в исходную шихту Ti-C-NiCr ведет к увеличению среднего значения микротвердости до 2,2 раза по сравнению со СТИМ-2/30Н и до 1,4 раза по сравнению с полученными материалами TiC-30NiCr, при этом микротвердость в 1,6 раза выше по сравнению с твердым сплавом ВК8, а их плотность уменьшается в 2,6 раза. Показано, что с увеличением доли упрочняющих фаз в полученных материалах наблюдается повышение модуля Юнга до 540 ГПа.

6. Полученные стержни были использованы в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования. Установлено, что полученные защитные покрытия состоят преимущественно из упрочняющей фазы ($Ti_{0,97}Cr_{0,03}$)С, расположенной в интерметаллидной матрице Fe_{0,7}Ni_{0,3} и твердом растворе Cr-Ni-Fe-C. При добавлении до 10 масс. % W дополнительно наблюдается фаза ($Ti_{0,6}W_{0,4}$)С. Показано, что на поверхности покрытий карбидные зерна имеют размеры, как в используемых электродах, а по мере приближения к подложке их размер уменьшается и становится менее 100 нм.

7. Проведенные трибологические испытания показали, что приведенный износ покрытий, полученных коммерческими электродами ВК8 и T15K6, выше до 1,6 раза по сравнению с электродами на основе TiC-NiCr-W и до 1,3 раза электродами на основе TiC-NiCr. Установлено, что износ исходной подложки P6M5 в 5,3 раза больше, чем у покрытий на основе TiC-NiCr-W и в 4,2 раза больше, чем у покрытий на основе TiC-NiCr.

8. Исследована коррозионная стойкость разработанных защитных покрытий в зависимости от энергии разряда при ЭИЛ (шероховатость Ra 2,55-3,73 мкм) на медицинском инструменте – экскаваторе, изготовленном из хирургической стали (08X17H13M2T), в агрессивных химических щелочных дезинфектантах «Трилокс», «Мегадез орто» и «Венделин» при комнатной температуре и времени выдержки 120 часов. Показано, что на контрольных

образцах (без покрытия) установлено увеличение микробной адгезии и признаки, указывающие на деструкцию и коррозию, зависимые от концентрации дезинфицирующего средства. Оптимальные результаты по показателям микробной адгезии S. aureus и C. albicans были получены на образцах с защитным покрытием, полученным при 0,3 Дж и имеющих шероховатость Ra 3,26 мкм.

Список использованных источников

1. Третьяков, В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов / В. И. Третьяков - М., Металлургия, 1976. - 528 с.

Раковский, В. С. Металлокерамические твердые сплавы и их свойства /
 В. С. Раковский. - М.,: Оборонгиз, 1944. - 135 с.

3. Раковский, В. С. Основы производства твердых сплавов / В. С. Раковский, Г. В. Самсонов, И. И. Ольхов. - М.,: Металлургиздат, 1960. - 232 с.

4. Третьяков, В. И. К истории твердых сплавов / В. И. Третьяков, Л. И. Клячко. - М.,: Визави, 1998.

5. Самсонов, Г.В. Современное состояние и перспектива развития твердых сплавов / Г. В. Самсонов, В. К. Витрянюк. - Киев: Наук. думка, 1971. - 172 с.

6. Быстров, В. А. Эффективность упрочнения твердым сплавом сменных деталей металлургических агрегатов / В. А. Быстров // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. – № 12. – С. 939-947.

Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 204. – №. 2. – С. 366-369.

8. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез на путях научно-технического прогресса в кн. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Черноголовка: Территория, – 2003. – С.14.

 9. Мягков, В. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках / В. Г. Мягков, В. С. Жигалов, Л. Е. Быкова, В. К. Мальцев // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68. № 10. – С. 58-62.

10. Итин, В. И. Структура и свойства материалов на основе никелида титана, полученных с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В. И. Итин, В. Н. Хачин, А. Д. Братчиков, В. Э. Гюнтер, Е. Ф. Дударев, Т. В. Монасевич, Ч. Д. Бернов, Г. Д. Тимонин, А. П. Паперский // Известия высших учебных заведений Министерства высшего и среднего специального образования СССР. Физика. – 1977. – Т. 20. № 12. – С. 117-120.

 Корчагин, М. А. Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, А. П. Баринова, Н. З. Ляхов // Доклады Академии наук. – 2000. – Т. 372. № 1. – С. 40-42.

12. Амосов, А. П. Моделирование процесса СВС-прессования крупногабаритных кольцевых изделий / А. П. Амосов, А. Ф. Федотов // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Физикоматематические науки. – 2000. – № 9. – С. 89-102.

 Панов, В. С. Формирование структуры композиционного материала системы WC—Ni3Al при жидкофазном спекании / В. С. Панов, Ю. Ф. Коц, А. А. Филимонова // Цвет. металлы. – 1993. – № 4. – С. 55-57

14. Левашов, Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. В. Курбаткина. - М.: МИСиС, 2011. - 172 с.

15. Pogozhev, Yu. S. SHS of TiC—TiNi composites: effect of initial temperature and nanosized refractory additives / Yu. S. Pogozhev, A. Yu. Potanin, E. A. Levashov, N. A. Kochetov, D. Yu. Kovalev, A. S. Rogachev // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. – 2012. – T. 21. № 4. C. 202-211.

16. Loginov, P. Diamond and cBN hybrid and nanomodified cutting tools with enhanced performances: Development, testing and modelling / P. Loginov, L. Mishnaevsky, Jr. E. Levashov, M. Petrzhik // Mater. and Design. – 2015. – T. 88. – C. 310-319.

17. Parmanov, S. Hard alloy applications (literature review) / S. Parmanov, F. Hakimov // Universum: технические науки. – 2023. – № 8-4(113). – С. 4-7.

18. Яняк, С. В. Режущие свойства безвольфрамовых твердых сплавов "карбид титана - спецсталь" / С. В. Яняк, И. И. Комиссарова // Вестник Вологодского государственного университета. Серия: Технические науки. – 2022. – № 4(18). – С. 71-77. 19. Москвитин, А. А. Новые твердые сплавы и инструмент "СКИФ-м" для фрезерования / А. А. Москвитин // Станкоинструмент. – 2019. – № 2(15). – С. 92-95.

20. Козик, Е. С. Влияние режимов высокотемпературного ионного азотирования на свойства твердого сплава ВК8 / Е. С. Козик, С. И. Богодухов, В. С. Гарипов, Е. В. Свиденко // Глобальная энергия. – 2021. – Т. 27. – № 2. – С. 50-61.

21. Козик, Е. С. Влияние упрочнения на механические свойства твердого сплава марки ВК8 / Е. С. Козик, Е. В. Свиденко // Цветные металлы. – 2024. – № 6. – С. 47-52.

22. Васильева, М.И. Анализ микроструктуры вольфрамокобальтовых твердых сплавов с ультрадисперсными модификаторами для рабочих элементов буровой техники / М. И. Васильева, А. В. Сивцева, М. В. Федоров, Г. Г. Винокуров, П. П. Шарин // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 9-3. – С. 651-655.

Винокуров, Г. Г. Исследование вольфрамокобальтовых сплавов с ультрадисперсными добавками для рабочих элементов буровой техники / Г. Г.Винокуров, А. К.Кычкин, М. И. Васильева, И. И. Суздалов, М. В. Федоров, А. В. Сивцева // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2012. – Т. 9. – № 1. – С. 74-79.

24. Devinder, Y. Nickel particle embedded aluminium matrix composite with high ductility / Y. Devinder, B. Ranjit // Materials Letters. — 2010. — № 64. — C. 664-667.

25. Козик, Е. С. Влияние упрочнения на механические свойства твердого сплава марки ВК8 / Е. С. Козик, Е. В. Свиденко // Цветные металлы. – 2024. – № 6. – С. 47-52.

26. Осколкова, Т. Н. Исследование структуры и свойств твердого сплава ВК10КС после электроискровой обработки / Т. Н. Осколкова, А. С. Симачев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2022. – № 6(804). – С. 36-39.

27. Козик, Е. С. Влияние режимов высокотемпературного ионного азотирования на свойства твердого сплава ВК8 / Е. С. Козик, С. И. Богодухов, В. С. Гарипов, Е. В. Свиденко // Материаловедение. Энергетика. – 2021. – Т. 27. – № 2. – С. 50-61.

28. Васильева, М. И. Анализ микроструктуры вольфрамокобальтовых твердых сплавов с ультрадисперсными модификаторами для рабочих элементов буровой техники / М. И. Васильева, А. В. Сивцева, М. В. Федоров, Г. Г. Винокуров, П. П. Шарин // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 9-3. – С. 651-655.

29. Федоров, М. В. Влияние ультрадисперсных добавок на структурное состояние и физико-механические свойства вольфрамо-кобальтовых твердых сплавов / М. В. Федоров, М. И. Васильева, Г. Г. Винокуров // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 12-1. – С. 105-109.

30. Жиляев, В. А. Кинетика и механизм контактного взаимодействия карбонитрида титана с Ni-Mo-расплавом / В. А. Жиляев, Е. И. Патраков // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – № 2. – С. 30-37.

31. Esawi, A.M.K. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites / A.M.K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, M. Taher, S. Lanka // Composites Science and Technology. – 2010. – T 70. – № 16. – C 2237-2241.

32. Wang, Z. Self-lubricating Al2O3/PTFE composite coating formation on surface of aluminium alloy / Z. Wang, L. Wu, Y. Qi, W. Cai, Z. Jiang // Surface and Coatings Technology. – 2010. – T. 204. – № 20. C 3315-3318.

33 Shirvanimoghaddam, K. Boron carbide reinforced aluminium matrix composite: Physical, mechanical characterization and mathematical modelling / K. Shirvanimoghaddam, H. Khayyam, H. Abdizadeh, M. Karbalaei Akbari, A. H. Pakseresht, E. Ghasali, M. Naebe // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – T. 658. – C. 135-149.

34. Shirvanimoghaddam, K. Effect of B4C, TiB2 and ZrSiO4 ceramic particles on mechanical properties of aluminium matrix composites: Experimental investigation and predictive modelling / K. Shirvanimoghaddam, H. Khayyam, H. Abdizadeh, M. Karbalaei Akbari, A.H. Pakseresht, F. Abdi, A. Abbasi, M. Naebe // Ceramics International. – 2016. – T 42. – N_{2} 5. – C 6206-6220.

35. Selvam, J. D. R. Matrix and Reinforcement Materials for Metal Matrix Composites / J. D. R Selvam, I. Dinaharan, R. S. Rai // Encyclopedia of Materials: Composites. – 2021. T. 2. – C. 615-639.

36. Sergi, A. Development of Ni-base metal matrix composites by powder metallurgy hot isostatic pressing for space applications / A. Sergi, R. H. U. Khan, S. Irukuvarghula, M. Meisnar, A. Makaya, M. M. Attallah // Advanced Powder Technology. -2022. -T 33. $-N_{2}$ 2. -C. 103411.

37. Lemster, K. Processing and microstructure of metal matrix composites prepared by pressureless Ti-activated infiltration using Fe-base and Ni-base alloys / K. Lemster, T. Graule, J. Kuebler // Materials Science and Engineering: A. – 2005. – T. 393. – \mathbb{N}_{2} 1–2. – C. 229-238.

38. Yang, Z. Metal Ni anchored to highly dispersed island-like CeO2 on the TS-1 for catalyzing methane dry reforming by regulating Ni–O–Ce species / Z. Yang, L. Li, X. Yang, Y. Lin, M. Ma, R. Zhang, Z. Jiang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – T. 126. – C. 396-412.

39. Li, X. Effects of abrasive scratching depth on chemical reaction of SiC substrate / X. Li, D. Zhao, N. Liu, P. Wu, W. Liu, Y. Zhu // Computational Materials Science. – 2025. – T. 253. – C. 113864.

40. Dinaharan, I. Influence of ceramic particulate type on microstructure and tensile strength of aluminum matrix composites produced using friction stir processing / I. Dinaharan // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2016. – T. 4(2). – C. 209-218.

41. Chizhikov, A. P. Influence of technological parameters on the process of SHS-extrusion of composite material MgAl2O4-TiB2 / A. P. Chizhikov, A. S. Konstantinov, P. M. Bazhin, M. S. Antipov // Letters on Materials. – 2022. – T. 12. – T. 2(46). – C. 158-163.

42. Jamaati, R. Nanostructured AA5005/Al2O3 composite manufactured by anodising and accumulative roll bonding / R. Jamaati // Materials Science and Technology. – 2018. T. 34. – C. 1657-1665.

43. Kalaiselvan, K. Characterization of friction stir welded boron carbide particulate reinforced AA6061 aluminum alloy stir cast composite / K. Kalaiselvan, I. Dinaharan, N. Murugan // Materials & Design. – 2014. – T. 55. – C. 176-182.

44. Frage, N. The effect of the sintering atmosphere on the densification of B4C ceramics / N. Frage, L. Levin, M. P. Dariel // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – T. 177. – № 2. C. 410-414.

45. Parashivamurthy, K. I. Review on TiC reinforced steel composites / K. I. Parashivamurthy, R. K. Kumar, S. Seetharamu, M. N. Chandrasekharaiah // Journal of Materials Science. – 2001. – T.36. – C. 4519-4530.

46. Гусев, А. И. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. - М.: Наука, 1988. - 308 с.

47. Гусев, А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений / А. И. Гусев. - М.: Наука, 1991. - 286 с.

48. Zhao, H. Towards enhanced corrosion resistance of PS-PVD TBCs in marine environments by structural design / H. Zhao, Z. Zeng, X. Zhang, B. Lv, Z. Deng, J. Mao, L. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2024. – T. 494. – № 1. – C. 131391.

49. Baránková, H. Plasma PVD by small spiral Ta hollow cathodes / H. Baránková, N. Suntornwipat, L. Bardos // Vacuum. – 2024. – T. 230. – C. 113638.

50. Bermejo, J. M. B. Wear behaviour of PVD (Ti,Si)N-(Ti,Al)N coated cemented carbide in down milling pearlitic compacted graphite iron / J. M. B. Bermejo, R. Lindvall, B. Saatçi, J.-E. Ståhl, L. M. Åberg, O. B. C. Windmark // Wear. – 2025. – C. 205891.

51. Aramian, A. In situ fabrication of TiC-NiCr cermets by selective laser melting / A. Aramian, Z. Sadeghian, K. G. Prashanth, F. Berto // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – T. 87. – C. 105171.

52. Gehlen, L. R. Tribological and electrochemical performances of HVOF sprayed NbC-NiCr coatings / L. R. Gehlen, G. Bolelli, P. Puddu, E. Forlin, A. Colella, G. Pintaude, L. Lusvarghi // Surface and Coatings Technology. – 2023. – T. 474. – C. 130098.

53. Qi, Q. The adjustment of microstructure and properties of TiC/NiCr composites by Mo addition applied for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnects / Q. Qi, Y. Liu, H. Zhang, J. Zhao, Z. Huang // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – T. 678. – C. 375-382.

54. Grigoriev, S.V. Pulse Electron Beam Modification of TiC-NiCr Hard Alloy
/ S. V. Grigoriev, Yu. F. Ivanov, N. N. Koval, V. N. Devyatkov, V. E. Ovcharenko, S.
G. Psakhie, V. A. Chudinov // Izvestiya Vuzov. Fizika. – 2006. – T. 49. – № S8. – C.
307-310.

55. Saeedi, R. Optimization and characterization of laser cladding of NiCr and NiCr–TiC composite coatings on AISI 420 stainless steel / R. Saeedi, R. S. Razavi, S. R. Bakhshi, M. Erfanmanesh, A. A. Bani // Ceramics International. – 2021. – T. 47. – № 3. – C. 4097-4110.

56. Bolelli, G. TiC–NiCr thermal spray coatings as an alternative to WC-CoCr and Cr3C2–NiCr / G. Bolelli, A. Colella, L. Lusvarghi, S. Morelli, P. Puddu, E. Righetti, P. Sassatelli, V. Testa // Wear. – 2020. – T. 450-451. – C. 203273.

57. Чесноков, А. Е. Исследование физических свойств металлокерамических компактов TiC-NiCr, полученных методом горячего прессования / А. Е. Чесноков, А. А. Филиппов // Прикладная механика и техническая физика. – 2022. – Т. 63. – № 2(372). – С. 175-181.

58. Чесноков, А. Е. Влияние высокоэнергетических воздействий на микроструктуру СВС металлокерамических порошков и газотермических покрытий "карбид титана - нихром: дисс. кан. техн. наук: 05.16.06. / Чесноков Антон Евгеньевич. – Сиб. федер. ун-т, Новосибирск, 2016. – 136 с.

59 Aramian, A. Microstructure and texture evolution during the manufacturing of in situ TiC-NiCr cermet through selective laser melting process / A. Aramian, Z.

Sadeghian, D. Wan, Y. Holovenko, N. Razavi, F. Berto // Materials Characterization. – 2021. – T. 178. – C. 111289.

60. Liu, Y. Microstructure and properties of TiC/NiCr cermets produced by partial liquid-phase sintering / Y. Liu, B.-H. Yu, D.-H. Guan, Z.-B. Wang, B. Jing. // Journal of Materials Science Letters. – 2001. – T. 20. – C. 619-620.

61. Шилякин, И. В. Литье: виды литья, их преимущества и недостатки / И.
В. Шилякин // European Research. – 2023. – № 1(40). – С. 4-7.

62. Курдюмов, А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов / Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Бибиков Е.Л. - М.: МИСИС. 1996, - 504 с.

63. Chukmanova, M. T. Ceramic molds based on yttrium oxide for the casting of titanium alloys / M. T. Chukmanova, A. V. Panichkin, A. A. Mamayeva, B. K. Kenzhaliyev, M. N. Azlan // Комплексное использование минерального сырья. – 2023. – Т. 324. № 1. – С. 71-82.

64. Клевцов, Г. В. Влияние способов литья на усталостную прочность и механизм разрушения образцов из литейных алюминиевых сплавов / Γ. В. Клевцов, О. А. Фролова, Н. А. Клевцова // Фундаментальные исследования. – 2005. – № 4. – С. 69-71.

65. Дубинин, Н.П Кокильное литье. Справочное пособие. / Н. П. Дубинин- М.: Машиностроение. 1967 – 460 с.

66. Вейника, А.И Литье в кокиль / А. И. Вейника - М.: Машиностроение. 1980 - 415 с.

67. Седухин, В. В. Влияние введения дисперсных тугоплавких частиц на механические свойства отливок при различных видах центробежного литья / В.
В. Седухин // Технологии металлургии, машиностроения и материалообработки. – 2020. – № 19. – С. 134-141.

68. Санин, В. В. Влияние масштабного фактора на структуру и механические свойства никелевого β-сплава, полученного методом центробежного СВС-литья / В. В. Санин, М. И. Агеев, Д. А. Мартынов, В. Н. Санин // Деформация и разрушение материалов. – 2024. – № 9. – С. 2-13. 69. Трапезников, А. В. Центробежное литье армированного заэвтектического силумина / А. В. Трапезников, Е. С. Гончаренко // Металлы. – 2015. – № 6. – С. 92-95.

70. Белопухов, А. К. Технологические режимы литья под давлением / А.К. Белопухов - М.: Машиностроение. 1967 - 240 с.

71. Литье под низким давлением в кокиль. Завод алюминиевого литья KURTZ инвестирует в новую установку литья под низким давлением // Литейщик России. – 2006. – № 3. – С. 23-24.

72. Крючков, Ю. Н. Модель структуры проницаемых полимерных форм для литья керамики под давлением / Ю. Н. Крючков // Вестник научных конференций. – 2015. – № 2-2(2). – С. 74-76.

73. Гращенков, Д. В. Особенности спекания тугоплавкой керамики на основе HfB2 методом гибридного искрового плазменного спекания / Д. В. Гращенков, О. Ю. Сорокин, Ю. Е. Лебедева, М. Л. Ваганова // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 3. – С. 379-386.

74. Благовещенский, Ю. В. Высокоскоростное спекание нанопорошков WC и WC-Co с различными ингибирующими добавками методом электроимпульсного плазменного спекания / Ю. В. Благовещенский, М. С. Болдин, Н. В. Исаева, Д. Н. Котков, Н. В. Мелёхин, Ю. И. Мельник, А. В. Москвичева, Н. В. Сахаров, В. Н. Чувильдеев, С. В. Шотин // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. – 2011. – № 11(106). – С. 151-158.

75. Коломиец, Т. Ю. Синтез и спекание субмикронных частиц ИАГ:Nd, полученных из карбонатных прекурсоров / Т. Ю. Коломиец, Г. Б. Тельнова, А. А. Ашмарин, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 8. – С. 890-899.

76. Тунчик, И. А. Исследование процесса изготовления деталей методом селективного лазерного спекания / И. А. Тунчик, Н. В. Жарков // Вестник магистратуры. – 2016. – № 6-1(57). – С. 10-12.

77. Урбанович, В. С. Получение керамики на основе оксидов эрбия и иттербия спеканием под высоким давлением / В. С. Урбанович, С. В. Леончик, В. Д. Живулько, Е Н. Шлома, Е О. Лавыш, В. С. Нисс, С. В. Григорьев, Е. Н. Подденежный // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. – 2023. – № 4(95). – С. 61-69.

78. Куис, Д. В. Структура и свойства аморфно-нанокристаллического композита инструментального назначения на основе наноуглерода, полученного спеканием под высоким давлением / Д. В. Куис, Н. А. Свидунович, Г. П. Окатова, В. С. Урбанович, И. Л. Тоболич // Труды БГТУ. №2. Лесная и деревообрабатывающая промышленность. – 2014. – № 2(166). – С. 199-200.

79. Степанов, Ю. Н. Моделирование процесса спекания нанопорошка никеля под давлением / Ю. Н. Степанов, С. А. Тихомиров // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 4. – С. 51-56.

80. Урбанович, В. С. Влияние дисперсности порошка карбида бора и режимов спекания под высоким давлением на микроструктуру и свойства полученной керамики / В. С. Урбанович, Н. В. Шипило, L. Jaworska, S. Cygan, М. Rosmus, В. Matovic, С.В. Григорьев, В.С. Нисс // Физика и техника высоких давлений. – 2018. – Т. 28. – № 4. – С. 5-15.

81. Житнюк, С. В. Исследование кристаллографической текстуры корундовой керамики, полученной методом искрового плазменного спекания / С. В. Житнюк, П. Н. Медведев, О. Ю. Сорокин, А. А. Качаев // Кристаллография. – 2022. – Т. 67. – № 2. – С. 194-200.

82. Дитенберг, И. А. Микроструктура и микротвердость многокомпонентной системы после механической активации и искрового плазменного спекания / И. А. Дитенберг, М. А. Корчагин, И. В. Смирнов, К. В. Гриняев, Ю. П. Пинжин, В. В. Мельников, Д. А. Осипов, Гаврилов А. И. Есиков М. А. Мали В. И. // Известия вузов. Физика. – 2019. – Т. 62. – № 9(741). – С. 185-186.

83. Дресвянников, А. Ф. Синтез интерметаллидов искровым плазменным спеканием прекурсора из элементных металлов Fe, Cr, Al / A. Ф. Дресвянников,

М. Е. Колпаков, В. Н. Доронин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 12. – С. 27-31.

84. Мали, В. И. Переработка отходов из диборида циркония методом измельчения и повторного искрового плазменного спекания / В. И. Мали, М. А. Корчагин, А. Г. Анисимов, М. А. Есиков, М. Г. Денисов, О. И. Ломовский, О. В. Жакова, Т. В. Кайсина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31. – № 4. – С. 428-434.

85. Барай, С. Г. Горячее изостатическое прессование керамики на основе оксидов алюминия и циркония / С. Г. Барай, П. А. Витязь. – Минск: Навука і тэхніка. – 1992. – 86 с.

86. Леушин, И. О. Конструктивные элементы капсул горячего изостатического прессования металлических порошков: современные тренды / И. О. Леушин, А. С. Романов, Л. И. Леушина, П. М. Явтушенко // Теория и технология металлургического производства. – 2020. – № 3(34). – С. 26-30.

87. Поварова, К. Б. Структура и горячая твердость сплавов на основе RuAl, полученных реакционным спеканием при горячем изостатическом прессовании / К. Б. Поварова, А. Е. Морозов, А. Г. Падалко, А. А. Дроздов // Металлы. – 2008. – № 2. – С. 75-78.

88. Похитонов, Ю. А. Использование горячего изостатического прессования для изоляции радиоактивных отходов / Ю. А. Похитонов, В. А. Старченко, И. Ю. Даляев, С. Л. Титов // Радиоактивные отходы. – 2021. – № 3(16). – С. 20-29.

89. Прохорчук, Е. А. Перспектива применения горячего изостатического прессования в литейных алюминиевых сплавах (обзор) / Е. А. Прохорчук, К. А. Власова, А. В. Трапезников, Ю. В. Решетников // Труды ВИАМ. – 2021. – № 6(100). – С. 17-26.

90. Евгенов, А. Г. Влияние горячего изостатического прессования и термической обработки на свойства сплава ЭП648, синтезированного методом селективного лазерного сплавления / А. Г. Евгенов, А. М. Рогалев, Ф. Н.

Карачевцев, И. С. Мазалов // Технология машиностроения. – 2015. – № 9. – С. 11-16.

91. Мержанов А. Г., Шкиро В. М., Боровинская И. П. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений: А // Авт. свид. СССР. – 1967. – №. 255221.

92. Мержанов, А. Г. Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов. – Ч.: ИСМАН, 1998. – 512 с.

93. Рогачев, А. С. О зависимости скорости горения СВС-составов от микроструктуры среды / А. С. Рогачев, С. Г. Вадченко, Н. А. Кочетов, С. А. Рогачев, Л. М. Умаров // Горение и плазмохимия. – 2016. – Т. 14 – № 4. – С. 294-301.

94. Merzhanov, A. G. Structural macrokinetics of SHS processes / A. G. Merzhanov, A. S. Rogachev // Pure and applied chemistry. – 1992. – T. 64. – №. 7. – C. 941-953.

95. Максимов, Э. И. О самовоспламенении термитных составов / Максимов
Э. И., Мержанов А. Г., Шкиро В. М. // Журн. физ. химии. – 1966. – Т. 40. – №. 2. – С. 468.

96. Мержанов, А. Г. О горении вещества с твердым реакционным слоем /
А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин //Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 173. – №. 6. – С. 1382-1385.

97. Serkov, B. B. Combustion of condensed systems in a mass-force field / B. B. Serkov, E. I. Maksimov, A. G. Merzhanov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. $-1968. - T. 4. - N_{2}. 4. - C. 349-352.$

98. Столин, А. М. Критические условия теплового взрыва при наличии химических и механических источников тепла / А. М. Столин, А. Г. Мержанов // ФГВ. – 1971. – №. 4. – С. 502.

99. Aldushin, A. P. Some features of combustion of condensed systems with high-melting-point reaction products / A. P. Aldushin, A. G. Merzhanov, B. I. Khaikin // Dokl. Phys. Chem. – 1972. – T. 204. – C. 475-477.

100. Merzhanov, A. G. Combustion of porous metal samples in nitrogen / A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, Y. E. Volodin // Inst. of Physical Chemistry. – 1972.

101. Abzalova, N. I. Synthesis of the TiC + 20 % NiCr composite from a granular mixture / N. I. Abzalova, B. S. Seplyarskiia, R. A. Kochetkova, T. G. Lisinaa, M. I. Alymova // Advanced Materials & Technologies. – 2023. – T. 8. – № 4. – C. 324-332.

102. Seplyarskii, B. S. Conductive and Convective Combustion Modes of Granular Mixtures of Ti–C–NiCr / B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, T. G. Lisina // Russ. J. Phys. Chem. – 2024. T. 18. – C. 952-964.

103. Seplyarskii, B. S. Patterns of Synthesis of TiC–NiCr Cermets from Powder Mixtures: Influence of Nichrome Content and Titanium Particles Size / B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, T. G. Lisina // Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2024. – T. 33. – C. 75-79.

104. Seplyarskii, B. S. Combustion Synthesis of Cermets from Granular Mixtures Ti–C–NiCr for Protective Coatings / B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, T. G. Lisina // Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2024. – T. 33. – C. 80-86.

105. Патент № 2061784 С1 Российская Федерация, МПК С23С 4/10. порошковый композиционный материал для покрытий: № 93027063/02 : заявл. 19.05.1993: опубл. 10.06.1996 / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. М. Шкиро, Н. С. Махонин; заявитель Институт структурной макрокинетики РАН.

106. Патент № 2066295 С1 Российская Федерация, МПК С01В 31/30. способ получения порошкового материала на основе карбида титана : № 93028185/26: заявл. 19.05.1993: опубл. 10.09.1996 / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. М. Шкиро [и др.]; заявитель Институт структурной макрокинетики РАН.

107. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение–1, 2007. - 330 с.

108. Мержанов, А. Г. Новые методы получения высокотемпературных материалов, основанные на горении / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. И.

Юхвид, В. И. Ратников Научные основы материаловедения. – М.: Наука. – 1981. – 206 с.

109. Левашов, Е.А. Закономерности влияния параметров СВС компактирования на структуру и свойства сплавов группы СТИМ / Е. А. Левашов // Структура, свойства и технология металлических систем и керметов. – 1989. – С. 17-30.

110. 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.

111. Питюлин, А. Н. СВС-прессование / А. Н. Питюлин // Технология. Сер. Оборудование, материалы, процессы. – 1988. – Т. 1. – С. 34-44.

112. Боровинская, И. П. О возможности получения композиционных материалов в режиме горения / И. П. Боровинская, В. М. Маслов, Г. А. Вишнякова, А. Г. Мержанов // Процессы горения в хим. технологии и металлургии. – 1975. – С. 141-149.

113. Мержанов, А.Г. Прямое получение методом СВС безвольфрамовых твердых сплавов и режущих пластин марки СТИМ / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, А. Н. Питюлин, В. И. Ратников // ОИХФ АН СССР. – 1981. – С. 40.

114. Левашов, Е. А. Закономерности формирования структуры синтетических твердых инструментальных материалов в процессе СВС-компактирования / Е. А. Левашов, Ю. В. Богатов, А. С. Рогачев, А. Н. Питюлин, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов // Инж.-физ.ж. – 1992. – Т.63. – № 5. – С. 558-576.

115. Щербаков, В. А. Одностадийное получение сверхтвердых тугоплавких материалов на основе плавленого карбида титана методом ЭТВ / В. А. Щербаков, В. Т. Телепа, А. В. Щербаков // Труды ежегодной научной конференции ИСМАН: Сборник трудов конференции, – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "ТОРУС ПРЕСС", 2016. – С. 27-29.

116. Бажин, П.М. Особенности строения слоистых композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом свободного СВСсжатия / П. М. Бажин, А. М. Столин, А. С. Константинов, А. П. Чижиков, А. Д. Прокопец, М. И. Алымов // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 488. – № 3. – С. 263-266.

117. Bazhin, P. M. TiB / 30 wt.% Ti layered composite material obtained by free SHS compression on a Ti6Al4V titanium alloy / P. M. Bazhin, A. P. Chizhikov, A. S. Konstantinov, A. D. Prokopets, E. V. Kostitsyna, A. V. Bolotskaya, A. M. Stolin, N. Yu. Khomenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – T. 848. – N_{2} 1. – C. 12009.

118. Prokopets, A. D. Structural features of layered composite material TiB2/TiAl/Ti6Al4 obtained by unrestricted SHS-compression / A. D. Prokopets, P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov, A. P. Chizhikov, M. S. Antipov, V. V. Avdeeva // Materials Letters. – 2021. T. 300. – C. 130165.

119. Zhou, C. Microstructure and properties of self-propagating hightemperature synthesized (Ti, W)C carbides / C. Zhou, Y. Gao, G. Chen, X. Tang, Y. Liu // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2025. – T. 128. – C. 106994.

120. 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

121. Подлесов В. В., Бучацкий Л. М., Кошанский В. П., Столин А. М.
Установка для горячего компактирования: А // Авт. свид. СССР. – 1984. – №.
1223515.

122. Мержанов А. Г., Столин А. М., Подлесов В. В. Способ получения электродного материала для электроискрового легирования. WO 89/00342. 1989.

123. 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.: МИСиС. – 1989. – 67 с.

124. Podlesov, V. V. Technological fundamentals of SHS extrusion / V. V. Podlesov, A. V. Radugin, A. M. Stolin // Inzh. Fiz. Zh. – 1992. – T. 63. – № 5. – C. 525-537.

125. Shishkina, T. N. Microstructure and properties of extruded SHS materials / T. N. Shishkina, V. V. Podlesov, A. M. Stolin // Journal of engineering physics and thermophysics. $-1992. - T. 63. - N_{2} 5. - C. 1082-1090.$

126. Столин, А. М. Математические модели СВС-технологий / А. М. Столин, Л. С. Стельмах // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика: Черноголовка. – 2001. – С. 122.

127. Stolin, A. M. Mathematical modeling of SHS compaction/extrusion: An autoreview / A. M. Stolin, L. S. Stel'makh // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. $-2008. - T. 13. - N_{\odot} 1. - C. 53-70.$

128. Стельмах, Л. С. Математическое моделирование твердофазной экструзии композиционных материалов / Л. С. Стельмах, А. М. Столин, Г. С. Баронин // Перспективные материалы. – 2008. – № 6. – С. 279-284.

129. Stelmakh, L. S. Macrorheological theory of hot compaction of composites / L. S. Stelmakh, A. M. Stolin // Mechanics of composite materials. $-1996. - T. 31. - N_{2} 6. - C. 598-602.$

130. Стельмах, Л. С. Математическое моделирование тепловых режимов силового СВС-компактирования / Л. С. Стельмах, Н. Н. Жиляева, А. М. Столин // Инженерно-физический журнал. – 1992. – Т. 63. – № 5. – С. 623-629.

131. Беляева, Н. А. Режимы твердофазной экструзии вязкоупругих структурированных систем / Беляева Н. А., Столин А. М., Стельмах Л. С. // Инженерная физика. – 2009. – № 1. – С. 10-16.

132. Belyaeva, N. A. Dynamics of solid-state extrusion of viscoelastic crosslinked polymeric materials / N. A. Belyaeva, A. M. Stolin, Stel'makh L.S. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2008. – T. 42. – Narrow 5. – C. 565-574.
133. Беляева, Н. А. Динамика твердофазной экструзии вязкоупругого структурированного материала / Н. А. Беляева, А. М. Столин, Л. С. Стельмах // Теоретические основы химической технологии. – 2008. – Т. 42. – № 5. – С. 579-589.

134. Беляева, Н. А. Неустойчивые режимы деформирования при твердофазной экструзии вязкоупругих структурированных систем / Н. А. Беляева, А. М. Столин, Д. В. Пугачев, Л. С. Стельмах // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 420. – № 6. – С. 777-780.

135. Беляева, Н. А. Кинетика уплотнения и структуризации в твердофазной экструзии вязкоупругой среды / Н. А. Беляева, А. М. Столин, Л. С. Стельмах // Инженерная физика. – 2007. – № 5. – С. 34-41.

136. 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.

137. Подлесов, В. В. Технологические основы СВС-эксрузии / В. В. Подлесов, А. М. Столин, А. В. Радугин, А. Г. Мержанов // Инженернофизический журнал. – 1992. – Т. 63. – № 5. – С. 284-297.

138. Подлесов, В. В. СВС-экструзия электродных материалов и их применение для электроискрового легирования / В. В. Подлесов, А. М. Столин, А. Г. Мержанов // Инженерно-физический журнал. – 1992. – Т. 63. – № 5. – С. 636-647.

139. Бажин, П. М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования для получения композиционных материалов и изделий на основе тугоплавких соединений: дисс. док. тех. наук: 05.16.06 / Бажин Павел Михайлович. – Москва, 2019. – 380 с.

140. Овчаренко, В. Е. Влияние деформации на размер зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде Ni₃Al / B. E. Овчаренко, К. О. Акимов // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 11. – С. 1183-1187.

145

141. Стельмах, Л. С. Измельчение зеренной структуры материала TiC–Co в процессе CBC-экструзии / Л. С. Стельмах, А. М. Столин, П. М. Бажин // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 732-737.

142. Чижиков, А. П. Формирование керамических полых стержней методом СВС-экструзии / А. П. Чижиков, А. М. Столин, П. М. Бажин, М. И. Алымов // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 484. – № 6. – С. 709-711.

143. Бажин, П. М. Получение керамических материалов на основе TiC– W2C–Co методом CBC-экструзии / П. М. Бажин, А. С. Савельев, А. М. Столин, А. В. Аборкин // Новые огнеупоры. – 2017. Т. 1. – С. 21-24.

144. Иванов, А. С. Строение и свойства наплавочного слоя, полученного порошковым СВС-электродом на основе TiC-NiCr / А. С. Иванов, М. С. Антипов, П. М. Бажин, А. М. Столин // Металлург. – 2025. – № 1. – С. 89-93.

145. Антипов, М. С. Структура, механические и трибологические свойства композиционных покрытий на основе Ti-Cr-C-Ni-Fe / М. С. Антипов, П. М. Бажин, А. С. Константинов, А. П. Чижиков, А. О. Жидович, А. М. Столин // Физическая мезомеханика. – 2023. – Т. 26. – № 4. – С. 117–128. DOI: 10.55652/1683-805X_2023_26_4_117. [Antipov, M. S. Structure and mechanical and tribological properties of Ti–Cr–C–Ni–Fe composite coatings / M. S. Antipov, P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov, A. P. Chizhikov, A. O. Zhidovich, A. M. Stolin. // Physical Mesomechanics. – 2023. – T. 26. – № 6. – P. 691–700. DOI: 10.1134/S1029959923060085.]

146. Казак, Н. Н. Коррозионностойкие нанокомпозиционные покрытия, получаемые методом электроискрового легирования / Н. Н. Казак, Е. В. Овчинников, В. В. Михайлов, Н. М. Чекан // Горная механика и машиностроение. – 2020. – № 2. – С. 70-76.

147. Гадалов, В. Н. Электроискровое легирование поверхности сплавов на основе никеля и титана / В. Н. Гадалов, С. Г. Емельянов, Н. М. Игнатенко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2016. – № 1(18). – С. 9-20.

146

148. Бажин, П. М. Метод электроискрового легирования для упрочнения стали марки 12Х18Н10Т / П. М. Бажин, А. М. Столин // Главный механик. – 2009.
– № 1. – С. 39-40.

149. Юрченко, Е. В. Применение электроискрового легирования для восстановления и упрочнения стальных посадочных мест под подшипники качения / Е. В. Юрченко, О. Е. Юрченко // Вестник Приднестровского университета. Серия: Физико-математические и технические науки. Экономика и управление. – 2023. – № 3(75). – С. 110-117.

150. Патерюхин, И. С. Методика и практика покрытия твердосплавных режущих инструментов методом электроискрового легирования / И. С. Патерюхин, Н. А. Крысь, С. Я. Алибеков // Инженерный вестник Дона. – 2022. – № 1(85). – С. 38-46.

151. Федосеев, М. Е. Повышение эксплуатационных свойств инструментальной стали X12МФ методом электроискрового легирования / М. Е. Федосеев, А. А. Фомин // Перспективное развитие науки, техники и технологий. – 2019. – С. 307-311.

152. Мержанов, А. Г. Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов. – Черноголовка, ИСМАН, 1998. – 512 с.

153. ГОСТ Р 8.748-2011 Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. – М.: Издательство стандартов, 2013. – 24 с.

154. ГОСТ 20018–74 Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 14 с.

155. ГОСТ 23776-79 Изделия углеродные. Методы измерения удельного электрического сопротивления. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 15 с.

156. Антипов, М. С. Формуемость, фазовый состав и микроструктура материалов на основе TiC - (5-50 мас. %) NiCr, полученных в условиях свободного CBC-сжатия / М. С. Антипов, П. М. Бажин, А. П. Чижиков, А. С. Константинов, А. М. Столин, Н. Ю. Хоменко // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – № 10. – С. 1498–1504. DOI: 10.31857/S0044457X22100361.

[Antipov, M. S. Formability, Phase Composition, and Microstructure of TiC–(5–50 wt %) NiCr–Based Materials Obtained by Free SHS Compression / M. S. Antipov, P. M. Bazhin, A. P. Chizhikov, A. S. Konstantinov, A. M. Stolin, N. Yu. Khomenko // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – T. 67. – №. 10. – P. 1658–1664. DOI: 10.1134/S0036023622100564.]

157. Антипов, М. С. Металлокерамический материал на основе карбида титана для повышения стойкости шиберных затворов / М. С. Антипов, А. П. Чижиков, А. С. Константинов, П. М. Бажин // Новые огнеупоры. – 2021. – Т. 4. – С. 34–37. DOI: 10.17073/1683-4518-2021-4-34-37. [Antipov, M. S. Sintered Material Based on Titanium Carbide to Increase the Service Life of Slide Gates / M. S. Antipov, A. P. Chizhikov, A. S. Konstantinov, P. M. Bazhin // Refractories and Industrial Ceramics. – 2021. – T. 62. – No. 2. – P. 208–211. DOI: 10.1007/s11148-021-00584-7.]

158. Патент № 2792027 С1 Российская Федерация, МПК В22F 3/23, В22F 5/00. Способ изготовления электродов для электроискрового легирования и электродуговой наплавки: № 2022118526: заявл. 07.07.2022: опубл. 15.03.2023 / М. С. Антипов, П. М. Бажин, А. М. Столин, А. П. Чижиков, А. С. Чижиков; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук.

159. Антипов, М. С. Особенности процесса измельчения зеренной структуры материала TiC-NiCr, полученного методом CBC-экструзии / М. С. Антипов, Л. С. Стельмах, А. М. Столин, П. М. Бажин // Неорганические материалы. – 2024. – Т. 60. – № 2. – С. 154–163. DOI: 10.31857/S0002337X24020039. [Antipov, M. S. Distinctive Features of the Grain Size Reduction Process in a TiC–NiCr Material Produced by SHS Extrusion / M. S. Antipov, L. S. Stel'makh, A. M. Stolin, P. M. Bazhin // Inorganic Materials. – 2024 – T. 60. – № 2. – С. 154–163. DOI: 10.1134/S0020168524700894.]

160. Стельмах Л.С., Столин А.М., Бажин П.М. Измельчение зеренной структуры материала TiC–Co в процессе CBC-экструзии / Л. С. Стельмах, А. М. Столин, П. М. Бажин // Неорган. материалы. – 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 732-737.

161. Овчаренко, В. Е. Влияние деформации на размер зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде Ni₃Al / B. Е. Овчаренко, К. О. Акимов // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 11. – С. 1183-1187.

162. Antipov, M. S. The effect of tungsten on the temperature, combustion rate, and structure of a TiC–NiCr-based material synthesized in the SHS mode / M. S. Antipov, A. S. Ivanov, A. O. Sivakova, P. M. Bazhin // Physics of Metals and Metallography. – 2025. – T. 126. – \mathbb{N} 1. – C. 42–47. DOI: 10.1134/S0031918X24601082.

163. Антипов, М. С. Влияние легирующего элемента W на структуру и свойства металлокерамических материалов на основе Ti + C + NiCr, полученных методом CBC-экструзии / М. С. Антипов, А. С. Иванов // Новые огнеупоры. – 2024. – Т. 8. – С. 35–41. DOI: 10.17073/1683-4518-2024-8-35-41

164. Дворник, М. Влияние состава жидкости и энергии разряда на производительность процесса, состав и свойства частиц, образующихся при электроразрядной эрозии сплава WC-5TiC-10Co / М. Дворник, А. Бурков, Е. Михайленко, Н. Власова, С. Николенко, Н. Коновалова // Электронная обработка материалов. – 2023. – Т. 59. – № 1. С. 34-46.

165. Haldar, B. The Ti-W-C (Titanium-Tungsten-Carbon) System / B. Haldar,
D. Bandyopadhyay, R.C. Sharma, N. Chakraborti // Journal of Phase Equilibria. –
1999. – T. 20. C. 337–343.

166. Gvetadze R. Cermet coatings obtained by electric spark alloying to increase service life of dental instruments / R. Gvetadze, S. Arutyunov, S. Kryuchkov, M. Antipov, P. Bazhin, M. Mustafaev, A. Deshev, V. Tsarev, M. Andreev, I. Katkov, S. Agasieva, V. Avdeeva // Ceramics International. – 2024. – T. 50. – C. 52613–52621. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.10.112.

167. Дешев, А.В. Влияние щелочных дезинфектантов на микробную адгезию и антикоррозионные свойства медицинских инструментов из нержавеющей стали с металлокерамическими покрытиями / А. В. Дешев, М. Ш. Мустафаев, Р. Ш. Гветадзе, Т. В. Царева, М. С. Антипов, П. М. Бажин, С. Д.

Арутюнов // Клиническая стоматология. – 2024. – Т. 27. – № 4. – С. 89–97. DOI: 10.37988/1811-153Х_2024_4_89.

Приложение



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им А.Г. Мержанова Российской академия наук (ИСМАН)

УТВЕРЖДАЮ Директор ИСМАН член-кор. РАН М.И. Алымов norbos 2021 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ СВС-ЭКСТРУЗИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВС-ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТіС-НИХРОМ

Hoy-xay HX 2-2021

Зав.лаб. ПДМ г.н.с. А.М. Столин Науч.рук., в.н.с.

П.М. Бажин M.H.C. М.С. Антипов

Черноголовка

ООО «Русагро-Инвест» Техническая Дирекция Протокол испытаний ножей барабана соломоизмельчителя Зерноуборочный комбайн CLAAS TUCANO 580 27.05.2025 г.

Тамбовская область с. Богословка



Технические характеристики

- Тип системы сепарации: Гибрид
- Ширина барабана: 1580 мм.
- Объём бункера: 11 000 л.
- Скорость выгрузки: 105 л/с.
- Двигатель: Perkins 1506D, мощность 378 л.с.
- Ёмкость топливного бака: 750 л.
- Трансмиссия: гидростатическая.
- Колёсная формула: 4×2.
- Размеры шин: передние 800/70 R32, задние 500/85 R24.
- Напряжение бортовой сети: 12 В.

Состав комиссии

Со стороны ГК«Русагро» ООО«Агротехнологии»

 – Управляющий ПУ ООО «Агротехнологии» с. Богословка Михеев Василий Александрович

- Ведущий специалист участка Скорочкин Сергей Александрович
- Ст. инженер по сервисному обслуживанию СХТ Долгов С.А.
- Агроном по сопровождению Платонов С.Ю.
- Ведущий инженер по испытаниям Булгаков В.Ю.
- Технический директор Швец Н.В.

Зерноуборочный комбайн Claas Tucano 580

Комбайн CLAAS Tucano 580 предназначен преимущественно для профессиональной уборки зерновых, зернобобовых и масличных культур. Это универсальная машина, способная эффективно справляться с высокими нагрузками, характерными для интенсивного сельскохозяйственного производства. Основная задача комбайна заключается в уборке пшеницы, ржи, ячменя, овса, кукурузы, подсолнечника, рапса и других аналогичных культур.

Средняя производительность комбайна достигает до 75 тонн зерна в час, что делает его одним из лидеров среди современных зерноуборочных машин.

Во время уборки скорость движения регулируется исходя из нагрузки на двигатель и желаемой производительности. Обычно рабочий диапазон скоростей находится в пределах от 5 до 10 км/ч. Широкий спектр возможных размеров жаток позволяет настраивать машину под конкретные условия работы: Минимальная ширина захвата — 6 метров, Максимально возможная ширина — 10 метров.

Технологические операции за один проход: Предварительная сепарация - начальное разделение растительной массы происходит еще до попадания в молотильный барабан. Скорость потока зерновой массы регулируется в диапазоне 3-20 м/с. Ускоренное движение - масса движется на 33% быстрее благодаря предварительному ускорению, что повышает эффективность последующих операций. Первичный обмолот - более 30% зерна отделяется от плевел в предварительном подбарабанье, находящемся под ускорителем. Основной обмолот - происходит в молотильном барабане с увеличенным путем обмолота (угол между подбарабаньем и барабаном составляет 151 градус). Бережная обработка - обеспечивается увеличенным зазором подбарабанья и медленным вращением барабана для сохранения качества зерна. Сепарация - осуществляется с помощью системы Roto Plus в сочетании с тангенциальной системой обмолота, что увеличивает площадь сепарации. Накопление зерна - готовый продукт собирается в бункер объемом до 10000 литров. Солома после сепарации направляется в камеру соломоизмельчителя. Измельчение осуществляется c помошью: Электрогидравлического управления и механизма измельчения состоящая из барабана и установленными на нем 80 ножей.

Для проведения сравнительных испытаний было установлено 40 ножей с защитными покрытиями, полученными методом электроискрового легирования электродами на основе TiC-30 масс.% NiCr и TiC-30 масс.% NiCr - (5, 10) масс.% W, и 40 ножей марки CLAAS, используемыми серийно. Условия проведения испытаний: Высота среза: до 5см Начало испытаний: 20.06.2024 г. Окончание испытаний 25.12.2024 г. Средняя скорость: 8 км/ч Средний расход топлива: 30 л/ч

Обработанная площадь: 1800га



Хронометраж комбайна

Выводы и заключение: Ножи соломоизмельчителя с нанесенными покрытиями на основе TiC-30 масс.% NiCr и TiC-30 масс.% NiCr - (5, 10) масс.% W обеспечивают измельчение соломы с дальнейшим распределением ее на поле.

Плюсы: По результатам полевых работ установлено повышение ресурса ножей барабана соломоизмельчителя с разработанными защитными покрытиями, полученными методом электроискрового легирования электродами на основе TiC-30 масс.% NiCr и TiC-30 масс.% NiCr - (5, 10) масс.% W, в 2,3 раза по сравнению с работой ножей соломоизмельчителя CLAAS Tucano 580, используемыми серийно.

Минусы: не обнаружено.

Подписи комиссии:

Со стороны ГК «Русагро» ООО «Агротехнологии»

Управляющий ПУ ООО «Агротехнологии» с.Богословка

Ведущий специалист участка

Ст. инженер по сервисному обслуживанию СХТ

On Михеев В. А.

Пронаводственный участок

Скорочкин С.А. Долгов С.А.



МУНИЦИПАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ

«СЛУЖБА БЛАГОУСТРОЙСТВА»

Институтский проспект дом 10, г. Черноголовка, Московская область, 142432 ОКПО 01323923 ОГРН 1155031001960 ИНН 5031114769 КПП 503101001 Е-mail: <u>sb-chg@mail.ru</u> № ______ от « *I* » *U* 2025 г. На № ______ от « ___ » ____ 2025 г.

AKT

внедрения результатов научно-исследовательских работ Антипова Михаила Сергеевича

Настоящим актом подтверждаем, что в Муниципальном бюджетном учреждении «Служба благоустройства» городского округа Черноголовка были внедрены результаты научно-исследовательских работ Антипова М.С. младшего научного сотрудника ИСМАН по нанесению защитных покрытий на части ножей оборудования для покоса на территории городских зон, а именно: сдвижные косилки фирмы ORSI на трактора МТЗ 82.

Результатами использования упрочненного косильного оборудования явилось повышенная износостойкость режущих поверхностей ножей косилок, и, как следствие, увеличенный ресурс данных элементов, что существенно увеличило интервалы замены режущих ножей, а также снизило объемы их закупок. Продолжительное сохранение угла заточки рабочей поверхности угла заточки рабочей поверхности ножей, также является положительным фактором в производственном процессе, дающим отличное качество выполнения работы.

Директор МБУ «Служба благоустройства А.В. Белоусов

Исп. Заместитель директора МБУ «Служба благоустройства» Владимиров Александр Григорьевич. 8 (930) 000-66-96