

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

На правах рукописи

**КОНСТАНТИНОВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ**

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

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.т.н. Бажин П.М.

Черноголовка – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Композиционные материалы и изделия на основе боридов титана (Обзор литературы) .....	12
1.1 Композиционные материалы на основе боридов титана, особенности строения, свойства и структура.....	12
1.2 Основные методы получения изделий из композиционных материалов на основе боридов титана.....	15
1.2.1 Метод горячего прессования.....	16
1.2.2 Метод горячей экструзии.....	18
1.2.3 Метод искрового плазменного спекания.....	20
1.2.4 Аддитивный метод.....	23
1.2.5 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез....	26
1.2.6 Методы, сочетающие совместное воздействие СВЧ и сдвиговое высокотемпературное деформирование.....	28
1.3 Перспективы практического применения изделий различного функционального назначения из композиционных материалов на основе боридов титана.....	30
1.3.1 Аноды для электролиза цветных металлов.....	30
1.3.2 Клапаны для двигателей внутреннего сгорания.....	32
1.3.3 Электроды для электродуговой наплавки.....	34
1.3.4 Мишени для магнетронного-напыления.....	36
1.4 Постановка задачи.....	38
Глава 2. Оборудование и методики исследований материалов, изделий и покрытий.....	40
2.1 Характеристика объектов исследования.....	40
2.2 Используемое оборудование.....	41
2.3 Методика проведения реологических испытаний.....	41
2.4 Методика проведения измерений характеристик горения.....	42

2.5 Методика изучения формуемости СВС-материала.....	43
2.6 Методики подготовки и проведения СВС-экструзии.....	44
2.7 Методика подготовки и проведения свободного СВС-сжатия.....	45
2.8 Методика проведения рентгенофазового анализа.....	46
2.9 Методика исследования микроструктуры.....	47
2.10 Методика измерения микротвердости.....	48
2.11 Методика исследования электропроводности.....	49
2.12 Методика испытания образцов на жаростойкость.....	50
2.13 Методика измерения предела прочности на изгиб и на разрыв.....	51
2.14 Методика измерения ударной вязкости.....	53
Глава 3. Реологические характеристики исходных порошковых шихтовых заготовок, характеристики процесса горения СВС- материалов.....	54
3.1 Изучение реологических характеристик исходных порошковых смесей.....	54
3.2 Изучение температуры и скорости горения.....	57
Глава 4. Механизмы формования, фазо- и структурообразования материалов на основе боридов титана в условиях процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования.....	64
4.1 Фазообразование боридов титана in-situ.....	64
4.2 Эволюция структуры синтезируемого материала при горении и последующем формовании.....	66
4.3 Особенности формования материалов на основе боридов титана.....	70
4.4 Особенности фазового состава материалов, полученных при различных условиях деформирования.....	75
Глава 5. Практические приложения процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования.....	82

5.1 СВС-экструзия боридов титана с однофазной и комплексной связкой.....	82
5.1.1 Особенности получения, строения, фазового состава и свойств полученных материалов на основе TiV/TiV <sub>2</sub> с однофазной связкой.....	82
5.1.2 Влияние комплексной связки (Fe-Ti) на получение, строение и свойства стержней из композиционных материалов на основе TiV <sub>2</sub> .....	92
5.1.3 Практические приложения экструдированных стержней.....	107
5.2 Свободное СВС-сжатие материалов на основе боридов титана....	113
5.2.1 Особенности получения и строения пластин на основе TiV-xTi.....	113
5.2.2 Физико-механические характеристики пластин на основе TiV-xTi.....	118
Общие выводы.....	137
Список литературы.....	139
Приложения .....	159

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Расширение области применения композиционных материалов на основе титана характеризуется тенденцией к повышению их твердости, прочности и жаропрочности, для чего в последние годы разрабатывают металломатричные композиционные материалы на базе титановых сплавов [1-4]. Одним из наиболее перспективных вариантов упрочнения указанных материалов является моноборид титана, имеющей высокий модуль Юнга, высокую прочность и близкое значение коэффициента термического расширения, и химическую инертность по отношению к титановой матрице [5-7]. В свою очередь, диборид титана характеризуется высокой твердостью, износостойкостью, жаростойкостью и жаропрочностью [8-12]. Таким образом, материалы с комплексной структурой из моноборида, диборида и металлической связки, в различном массовом соотношении, используются в самых разных отраслях промышленности: в ракетостроении, конструкциях авиационной техники, в автомобильной промышленности, в качестве биологических имплантатов, а также в качестве твердых жаростойких и износостойких покрытий для изделий различного назначения [1, 4, 11-14].

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

материалы. Отметим, что при СВС-прессовании уплотнение продуктов синтеза осуществляют в режиме одностороннего сжатия в условиях пристенного внешнего трения о стенки поверхности пресс-формы, что приводит к резкому уменьшению усилия прессования по высоте порошковой заготовки, и, как следствие, образованию неравномерности распределения давления и пористости в изделии, особенно при соотношении высоты к диаметру исходной заготовки выше 2.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- Изучить особенности строения и физико-механические свойства композиционных материалов на основе боридов титана, полученных в широком

диапазоне соотношений исходных массовых компонентов методом свободного СВС-сжатия.

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

#### **Научная новизна работы:**

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

Изучены процессы фазообразования, структурообразования и формования композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования, при варьировании количества однофазной или комплексной связок, технологических и конструкционных параметров процессов СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия. Установлено, что сочетание совместного воздействия СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования, приводит к ориентации вискероидов моноборида титана (TiB) вдоль направления течения материала, снижению пористости и увеличению физико-механических свойств.

Впервые исследована формуемость композиционных материалов на основе боридов титана с комплексной связкой в зависимости от массового соотношения и дисперсности исходных компонентов. Установлено, что зависимость степени деформации синтезированного материала от содержания и состава связки имеет

немонотонный характер, обусловленный конкурентным влиянием жидкой фазы и выделением тепла химической реакции.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### **Апробация работы**

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

международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», г. Москва, 21 – 24 ноября 2017 г.

### **Публикации**

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

### **Личный вклад автора**

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

### **Обоснование и достоверность**

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

### **Структура и объем работы**

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

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Композиционные материалы на основе боридов титана, особенности строения, свойства и структура

Титан является переходным металлом, не уступающим конструкционным углеродистым сталям своей удельной прочностью (1600 МПа). Работающие в интервале высоких температур 150 – 600 °С, со своими превосходными показателями жаропрочности и термостабильности, титановые материалы по удельной прочности превосходят все прочие металлические (в том числе жаропрочные никелевые сплавы) [15-21] (рисунок 1). При этом плотность никелевых сплавов и сталей почти вдвое выше титана (плотности титана 4,5 г/см<sup>3</sup>).

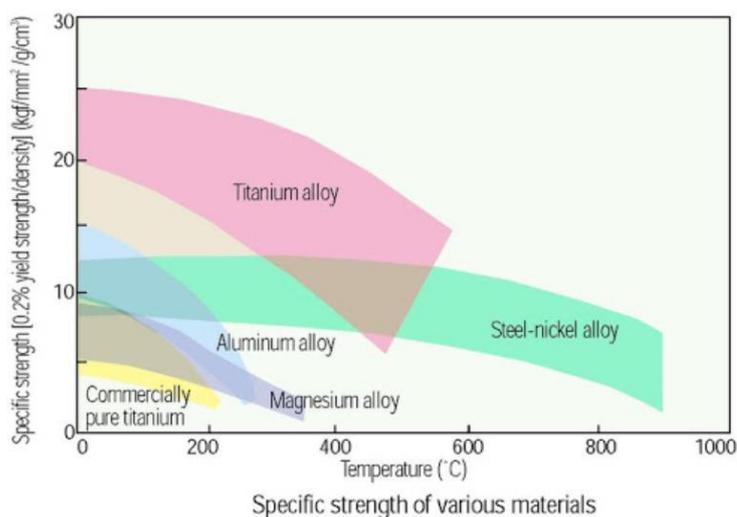


Рисунок 1 – Диаграмма распределения удельной прочности для различных металлов и сплавов на их основе

Создание композиционных материалов с титановой матрицей и изделий из этих материалов является перспективным направлением развития науки и техники. Такие композиционные материалы характеризуются высоким уровнем физико-механических свойств. Упрочнение композиционных материалов возможно: частицами, непрерывными волокнами и прерывистыми волокнами (вискеры). Все три вида упрочняющих структур схематично представлены на рисунке 2. В настоящее время широко исследуются титановые композиционные материалы с

такими упрочняющими фазами, как  $TiB_2$  [22-26],  $SiC$  [27-29],  $TiB$  [30-42], углеродные нанотрубки [43-45]  $TiN$  [46-49],  $SiO_2$  [50-52],  $Al_2O_3$  [53-56].

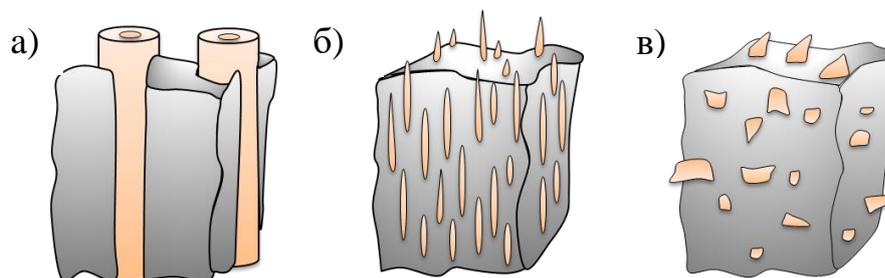


Рисунок 2 – Три типа упрочняющих структур композиционных материалов: а) непрерывные волокна; б) вискеры; в) частицы.

В зависимости от требуемых физико-механических характеристик материала и изделия из этого материала для матрицы подбирается та или иная упрочняющая фаза [57-70]:

а) Для создания легких конструкций компоненты должны обладать низкими значениями плотности, а модуль упругости упрочняющей фазы должен заметно превышать показатели матрицы;

б) Способность материалов и изделий работать в условиях перепадов высоких температур, требует от упрочняющей фазы иметь близкий к матрице коэффициент термического расширения. Нагрев и охлаждение композиционного материала со значительным расхождением КТР матрицы и упрочняющей фазы сопровождается возникновением внутренних напряжений, и приводит к образованию трещин и расслаиванию. Образование трещин и расслоений возможно также на этапе высокотемпературного получения металлокерамических материалов;

в) Важным критерием успешного сочетания матрицы и упрочняющей фазы является химическая стабильность по отношению друг к другу. Она необходима для исключения возможности образования промежуточных соединений на межфазных границах, как в процессе производства композиционного материала, так и в процессе эксплуатации при высоких температурах. Образование промежуточных соединений может привести к охрупчиванию композиционного

материала. К примеру, при нагреве на границах зерен между фазами  $TiB_2$  и  $TiN$  образуется охрупчивающая фаза  $BN$ .

Упрочнение композиционных материалов частицами и вискерами дает возможность получения изотропии свойств, что весьма затруднительно при использовании упрочняющих фаз, представляющих из себя непрерывные волокна. Упрочняющая фаза при нагреве не растворяется, не коагулирует и не разупорядочивается, что является одним из главных преимуществ над традиционными дисперсно-упрочненными сплавами. Вискеры упрочняющей фазы представляют собой большое препятствие для дислокационного скольжения. Они принимают большую часть нагрузки от матрицы, а разрушение такого композиционного материала происходит по межфазной границе. Развитие энергоэффективных и наукоемких технологий получения таких материалов набирает во всем мире все большие обороты.

В настоящее время, моноборид титана  $TiB$  широко применяется как упрочняющая фаза композиционных титановых материалов. Этому способствует сочетание таких свойств, как малый модуль упругости и достаточно высокий модуль Юнга, высокая прочность и близкое с титаном значение КТР, а также превосходные показатели химической стабильности по отношению к титану, в том числе при повышенных температурах [1, 5-7, 30-42]. Согласно диаграмме фазового состояния  $Ti-B$  (рисунок 3), взаиморастворимость твердофазных компонентов сводится к нулю. А жидкофазное состояние титана и бора характеризуется неограниченной растворимостью друг в друге. При содержании бора 18, 22 и 30 масс % в системе образуются  $TiB$ ,  $Ti_3B_4$  и  $TiB_2$  соответственно. Диборид титана  $TiB_2$  обладает гексагональной решеткой, а бориды  $TiB$  и  $Ti_3B_4$  имеют орторомбическую решетку [22-26, 71, 72]. Предпочтительный рост кристалла моноборида титана в направлении  $[010]$  является причиной образования  $TiB$  в форме волокон или вискероов, длина которых многократно превышает поперечные размеры. В поперечном сечении волокна образуют шестиугольники.

Сопоставление термодинамических потенциалов и некоторых физических свойств боридов  $TiB$  и  $TiB_2$  представлены в таблице 1. Моноборид более ближе к

титану по коэффициенту термического расширения чем диборид. Удельное электросопротивление боридов титана ниже, чем у титана ( $\rho=20,1 \cdot 10^{-8}$  Ом·м для TiB и  $\rho=9 \cdot 10^{-8}$  Ом·м для TiB<sub>2</sub>, против  $\rho=57 \cdot 10^{-8}$  Ом·м для Ti). Энергия Гиббса и энтальпия образования диборида ниже чем моноборида. Другими словами, в соответствии с химической реакцией:  $TiB+V=TiB_2$ , энергетически выгодно превращение TiB в TiB<sub>2</sub> при наличии избытка бора. Когда в системе возникает избыток титана, становится энергетически более выгодна химическая реакция:  $TiB_2+Ti=2TiB$  [73, 74].

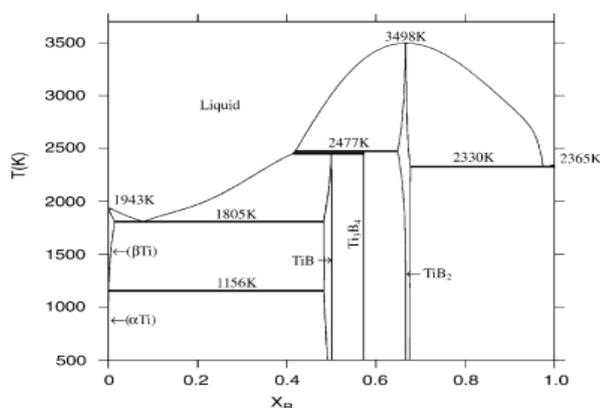


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма состояний Ti-B

Таблица 1 – Термодинамические потенциалы и физические свойства боридов титана TiB и TiB<sub>2</sub>

Свойство	TiB	TiB <sub>2</sub>
Энтальпия образования $\Delta H^\circ$ обр, КДж/моль	-160,85	-280,33
Энтропия $S^\circ$ , Дж/моль/К	34,73	28,45
Энергия Гиббса образования $\Delta G^\circ$ обр, КДж/моль	-159,83	-271,96
Модуль Юнга, ГПа	550	529
Коэффициент линейного расширения при 20 °С, ( $\cdot 10^{-6}$ ) К <sup>-1</sup>	8,6	6,4
Удельное электросопротивление при 20 °С, ( $\cdot 10^{-8}$ ) Ом·м	20,1	9
Коэффициент Пуассона	0,16	0,11
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,09	4,52

## 1.2 Основные методы получения композиционных материалов на основе боридов титана

В современной порошковой металлургии существует ряд технологий получения материалов на основе боридов титана, основные из них приведены на рисунке 4.



Рисунок 4 – Классификация современных порошковых методов получения композиционных материалов на основе боридов титана

### 1.2.1 Метод горячего прессования

Получение объемных компактных слоистых материалов возможно за счет силового компактирования под действием высокой температуры, реализованном в методе горячего прессования. Горячее прессование представляет собой процесс, совмещающий нагрев и воздействие быстро нарастающего до необходимой величины внешнего давления со сравнительно краткой выдержкой.

В работе [75] во время производственного процесса порошковую смесь помещали в стальной контейнер и выдерживали при температуре 1200 °С и давлении 120 МПа в атмосфере высокого вакуума (приблизительно  $10^{-6}$  м бар) в течение примерно 5 ч для удаления воздуха и влаги из смеси. Затем контейнер герметизировали и прессовали по схеме ГИП (рисунок 5). Циркуляция инертного газа при высоком давлении и температуре приводит к удалению внутренних пустот и создает прочную металлическую связь по всему объему материалу. Это позволило получить чистый и однородный материал с плотностью почти 100%.

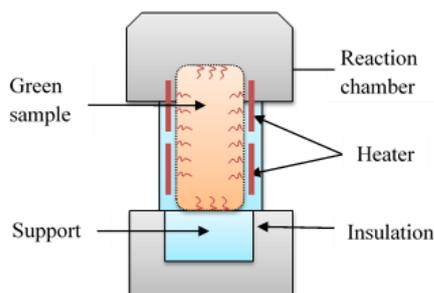


Рисунок 5 – Схема горячего изостатического прессования

Технология Cold and Hot Isostatic Pressing (CHIP) использовалась в производстве титановых композиционных материалов [76]. Суть технологии заключается в вакуумном спекании смеси порошков, и дальнейшей экструзии получившейся заготовки. В качестве исходных компонентов выбирались титановые промышленные порошки и титановые сплавы, и порошки диборида титана. Типичная микроструктура, полученного этим методом, материала Ti-6Al-4V-xTiB представлена на рисунке 6. Для возбуждения химической реакции между порошками титана и диборида титана достаточно температуры 1232 °С, при ней и проводилось спекание. В результате синтеза происходит образование хаотично ориентированных вискерв моноборида титана диаметром 1-5 мкм и длиной до 40 мкм.

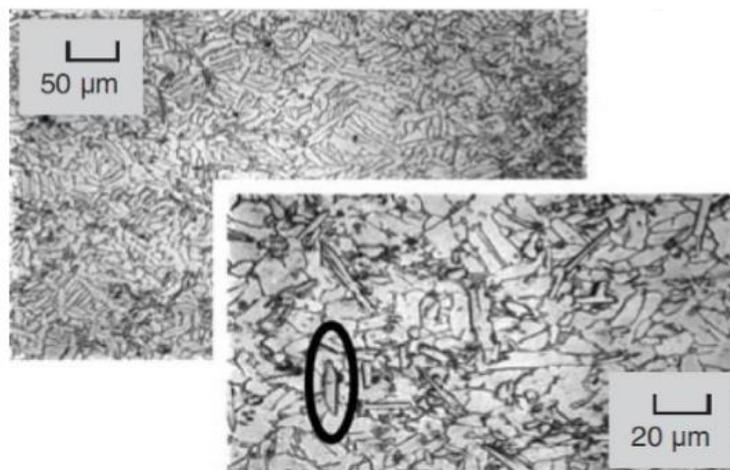
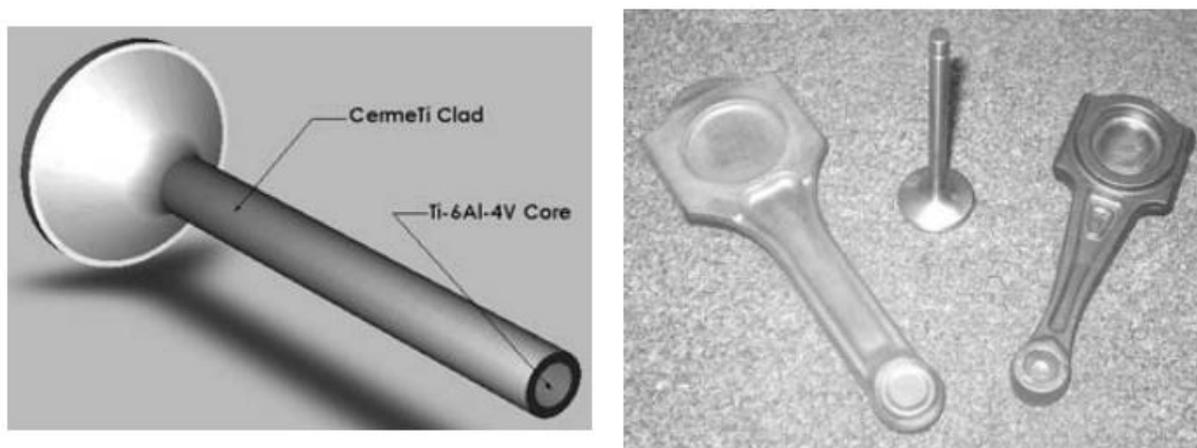


Рисунок 6 – Микроструктура композиционного материала Ti-6Al-4V-xTiB, синтезированного методом CHIP [76]

Методом CHIP из материала на основе системы Ti-6Al-4V-xTiB были получены лезвия для спортивных ножей. Разработаны хоккейные лезвия, которые легче стальных аналогов на 40%, и более устойчивы к разрушению. Достигнуты определенные успехи и в автомобильной промышленности. Клапаны ГРМ, коленчатые валы, шатуны и некоторые другие детали двигателя получили двухслойную конструкцию: сердцевину Ti-6Al-4V и плакирующий слой из материалов систем Ti-B (Рисунок 7).



а)

б)

Рисунок 7 – а) Конструкция клапана двигателя с сердечником Ti-6Al-4V и оболочкой из титанового композитного материала на основе системы Ti-B; б) Кованые автомобильные шатуны из материала Ti-6Al-6V-2Sn, армированного TiC [76]

Работы [77-80] посвящены получению титановых электродов на основе боридных включений различными методами консолидации предварительно подготовленных порошковых смесей. Смеси порошков алюминия, титана, бора и других легирующих элементов предварительно спрессовывались, и служили шихтовыми заготовками в производстве электродов. Вращающийся электрод под действием торцевого плазменного нагрева расплылся в защитной атмосфере. В результате проделанной череды технологических операций получались композиционные порошки. Стабилизация фазы пересыщенного твердого раствора бора в титане осуществлялось за счет высоких скоростей охлаждения. Рост вискерообразных моноборидов титана осуществлялся благодаря спеканию в газостате, за счет диффузии бора из твердого раствора. Варьированием температуры и скорости спекания становится возможным контролировать длину образовавшихся вискерообразных включений.

### 1.2.2 Метод горячей экструзии

Размер зерен Ti и TiB волокон можно снижать путем повышения степени деформации материала. Обеспечить высокую степень деформации способен метод горячей экструзии (ГЭ). ГЭ обеспечивает получение более ровной и чистой

поверхности. Однако ГЭ не может заменить ГИП, поскольку специализируется на производстве длинномерных изделий постоянного поперечного сечения, таких как арматурное железо, твердые и полые профили, труб, провода и ленты из материалов, которые не могут быть получены холодным волочением. С применением метода ГЭ, Shufeng Li с коллегами синтезировал титановый композит с гибридным армированием частицами TiC и вискерами TiB [81]. Порошки Ti и B<sub>4</sub>C использовались в качестве исходных компонентов. Образовавшиеся частицы TiC и вискеры TiB распределились гомогенно, а нитевидные кристаллы TiB выровнялись вдоль оси деформации. Относительное удлинение снизилось с 32,4% для чистого титана до 2,6% для композита.

В конце XX века Dr. Takashi Saito с коллегами занимался разработкой КМ на основе титана, где в качестве упрочняющих фаз использовались частицы и волокна таких керамик: SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, TiN, TiB<sub>2</sub>, TiB и др. [82]. В режиме повышенных температур химически стабильными фазами оказались лишь TiB, TiB<sub>2</sub> и TiC. С учетом коэффициента термического расширения Ti, наиболее подходящей упрочняющей фазой оказался TiB. По результатам исследований были разработаны перспективные композиционные материалы. Уже в 1998 году корпорация Toyota запустила новое массовое производство семейных автомобилей, двигатели которых были оснащены клапанами из разработанных материалов. Титановый композит (TiB-Ti) для изготовления выпускного клапана разрабатывался с учетом требуемых физико-механических свойств, обеспечивающих работоспособность изделия при повышенных температурах (до 1100 K).

В производстве выпускных клапанов ГРМ композиционные материалы Ti-TiB смогли стать конкурентоспособными жаростойким сталям, несмотря на высокую стоимость изготовления первых. Это стало возможным благодаря 40% снижению массы клапанов и повышению ресурса работоспособности на высоких оборотах (до 700 об/мин), а также подавлению шума на 30%. Можно заключить, что первый опыт коммерческого внедрения в двигательное производство клапанов ГРМ из материалов Ti-TiB завершился успехом.

На рисунке 8 схематично изображены технологические операции по изготовлению клапана газораспределительного механизма двигателя из материала TiB-Ti. Просушенные в течении 24 ч исходные порошки смешивались и подвергались предварительной холодной прессовке. Далее спрессованные шихтовые заготовки индукционно спекались. После чего проводилась горячая экструзия, ковка тарелки клапана и финишные операции по доводке геометрии клапана. Данный метод состоит из большого числа технологических операций, и соответственно является довольно энергозатратным. Альтернативой горячей экструзии может служить энергоэффективный метод СВС-экструзии [83-85].

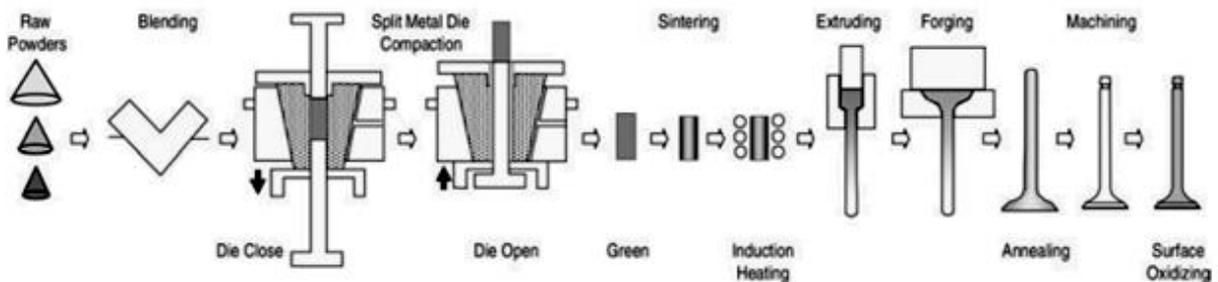


Рисунок 8 – Технологические шаги производства клапана ГРМ из материала TiB-xTi [80]

### 1.2.3 Метод искрового плазменного спекания

Традиционные методы прессования и спекания тугоплавких композиционных материалов системы Ti-B требуют длительного времени обработки в условиях высоких температур. В последние десятилетия все большую популярность набирают передовые методы консолидации порошков под воздействием электромагнитных полей: искровое плазменное спекание (ИПС), микроволновое спекание, магнитно-импульсное прессование. Их применение повышает эффективность, сокращает время консолидации и сохраняет исходную структуру труднодеформируемых тугоплавких порошковых материалов. Среди этих технологий особое развитие получил метод ИПС [86-90]. Сущность ИПС заключается в приложении внешнего давления непосредственно во время разогрева или расплавления образца под действием импульсного постоянного тока.

Путем пропускания последовательностей импульсов постоянного электрического тока через образец происходит его разогрев. Это позволяет создать экстремально высокие уровни плотностей электронов и дырок в неметаллических материалах. Таким образом, осуществляется генерация электронно-дырочной плазмы в макроскопически большом объеме диэлектрика. Скачки плотности ионизации со средней на высокую не оказывают существенного влияния на свойства созданной электрическим разрядом плазмы. ИПС реализуется в графитовой токопроводящей пресс-форме (рисунок 9). Использование графитовой пресс-формы позволяет снять все ограничения по типу спекаемых порошковых материалов.

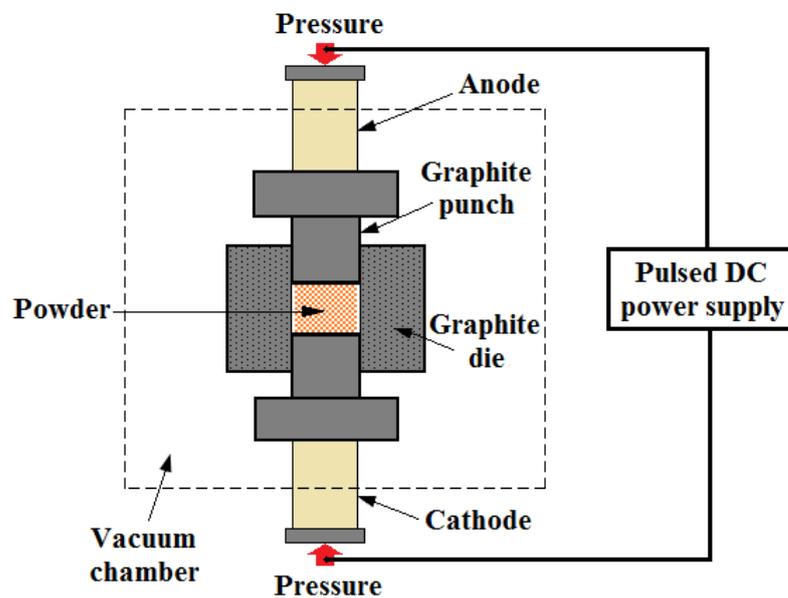


Рисунок 9 – Принципиальная схема искрового плазменного спекания

В последние годы, особенно со стороны военной авиации, внимание направлено на металлокерамические функционально-градиентные материалы. Считается, что твердая керамика, интегрированная в пластичный металл, с заданным градиентом состава по специальному направлению, способна значительно увеличить прочностные свойства фюзеляжа, при этом не отягощая его [91]. В работе [92] был получен функционально градиентный материал TiB-Ti. В качестве исходных компонентов использовался Ti и TiB<sub>2</sub>. Из теоретических расчетов образец должен был состоять из 4 слоев в которых ступенчатым образом меняется процентное содержание TiB, от 20% до 80% с шагом в 20%. Температура

спекания в таком случае должна была снизиться с верхней к нижней части образца, что и подтвердил эксперимент. На рисунке 10 представлена микроструктура протравленной поверхности каждого слоя TiB-Ti FGM. От уровня 1 до уровня 4, объемная доля агломерированных TiB вискероидов увеличивается, а длина TiB уменьшается за счет непрерывного увеличения объемного содержания TiB. Это явление можно объяснить следующим образом: при увеличении содержания частиц  $TiB_2$  в исходных смесях, затравочная скорость TiB увеличивается и рост TiB вискероидов ограничен, что способствует образованию агломерированных вискероидов TiB.

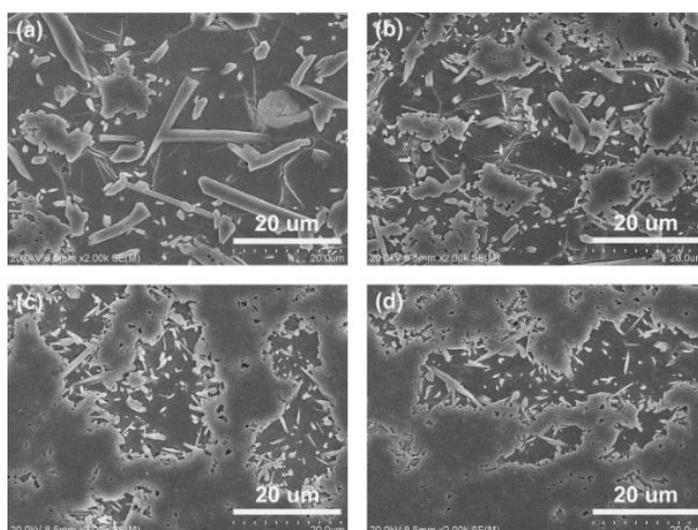


Рисунок 10 – Микроструктуры протравленной поверхности каждого слоя в системе FGMs TiB-Ti. (a) - (d) показывают микроструктуры от слоя 1 к слою 4, соответственно [92]

В работе [93] исследовалось влияние размера исходных частиц  $TiB_2$  на диаметр и соотношение диаметра к длине синтезированного вискероидов TiB. Результаты экспериментов показали, что длина и диаметр TiB вискероидов имеют различные темпы роста (таблица 2).

Такой важный вопрос, как наличие растворенного в титане кислорода, исследовался в работе [94]. Как и ожидалось, кислород резко снижает физико-механические свойства материала, а, следовательно, вызывает необходимость с этим бороться. Синтез Ti-B КМ с применением технологии ИПС позволил снизить

температуру и время спекания по сравнению с традиционными методами. Это в свою очередь повысило прочность на изгиб КМ и благоприятно отразилось на отсутствии роста зерен [95, 96].

Таблица 2 – Влияние исходного размера частиц  $TiB_2$  на пропорции нитевидных кристаллов  $TiB$ , размер зерен и относительных плотностей композита  $TiB_w/Ti-6Al-4V$  синтезированных методом ИПС [93]

Initial $TiB_2$ powders		$TiB_w/Ti-6Al-4V$ composite				
Wt. %	Size	In situ formed $TiB$ whisker			Grain size	Relative density (%)
		Average diameter	Aspect ratio	Vol. %		
0,5	500 nm	100 nm	58	1	$6,3 \pm 3,1$	99
0,5	1 $\mu m$	500 nm	38	1	$6,5 \pm 3,7$	99
0,5	3 $\mu m$	1 $\mu m$	18	1	$6,6 \pm 3,3$	99
3	3 $\mu m$	1 $\mu m$	13	5	$6,8 \pm 4,1$	99

Технология ИПС позволяет изготавливать самые различные малогабаритные изделия. Помимо военной и гражданской авиации, автомобилестроения и металлургической промышленности, изготовленные таким образом КМ на основе системы  $Ti-B$  находят все большее применение в медицине.  $Ti$  уже давно нашел широкое применение в качестве опорных конструкций, таких как компоненты бедра (бедренного стержня). Такие имплантаты способны функционировать при высоком уровне нагрузки в течение длительного периода времени. Однако триботехнические свойства  $Ti$  не удовлетворяют требованиям к узлам трения, как следствие, получение нетоксичных материалов для изготовления позвоночных и поясничных имплантов до сих пор было затруднено. Эту проблему в полной мере решает материал с титановой матрицей, упрочненный  $TiB$  волокнами и  $TiB_2$  частицами. А технология ИПС позволяет обеспечить равномерное распределение и дисперсность упрочняющих фаз, а также придать детали необходимую форму.

#### 1.2.4 Аддитивный метод

В конце 80-х гг. XX века на свет появилась перспективная технология производства металлических и металлокерамических изделий путем лазерного аддитивного спекания. Пионером в данной области является компания 3D Systems,

разработавшая в 1986 г. первую коммерческую стереолитографическую машину – Stereolithography Apparatus (SLA). Эта машина работала преимущественно на оборонную промышленность, и использовалась в научно-исследовательской и опытно-конструкторской деятельности. Вскоре на смену стереолитографическим (SLA-машинам) пришли порошковые (SLS-машины).

В настоящее время, аддитивные технологии используются при мелкосерийном или единичном производстве деталей сложной геометрической формы в области медицины, самолето- и ракетостроении и др. Сферы применения этих технологий и области применения материалов на основе системы Ti-B очень сильно пересекаются, что и поспособствовало росту количества работ в данном направлении [97-103]. Сущность технологии заключается в послойном съеме порошка с питателя и последующего его равномерного распределения на поверхности подложки согласно компьютерному эскизу. Спекание или оплавление осуществляется под действием лазерного луча. Тем самым формируется изделие, а во временной интервал между нанесением каждого слоя происходит сканирование напыляемой поверхности. Лазерное оборудование является ключевым звеном в установках для аддитивного производства. Зачастую применяется CO<sub>2</sub>, Nd:YAG, иттербий волоконный или дисковые лазеры. Следует отметить, что характеристики применяемого лазерного оборудования лежат в таких пределах: мощность лазерной системы – 50-500 Вт, скорость позиционирования до 7 м/с, диаметр фокусирующего пятна – 35-400 мкм и скорость сканирования до 2 м/с. Высокие температуры требуют использования в технологиях аддитивного производства вакуум или же защитные среды (аргон, гелий и тд.) для предотвращения окисления и азотирования порошка. Среда азота при получении КМ на основе Ti-B применяется в тех случаях, когда требуется образование фазы TiN [100].

Существует несколько процессов уплотнения материала, среди которых можно выделить четыре типа технологий: селективное лазерное спекание, не прямое и прямое лазерные спекания, а также селективное лазерное плавление. Наиболее перспективным направлением принято считать селективное лазерное плавление. Появление такого типа установок связано с развитием технологии, а

именно с появлением лазеров высокой мощности, возможностью использовать сопла диаметром в сотни микрометров, обеспечивающих уменьшение толщины слоев оплаваемого порошка и высокой точности фокусировочного пятна. При получении КМ на основе Ti-B применяются именно такие установки.

Качество получаемых изделий складывается из множества факторов: фазовые и структурные превращения, высокие температуры, а значит и разница в коэффициентах термического расширения как конечных, так и промежуточных фаз. Значительное влияние на качество изделий, оказывают массогабаритные параметры изделия. Повышение уровней остаточных внутренних напряжений может приводить к деформации изделий, а также к образованию микро- и макротрещин [101].

Влияние пористости на механические свойства КМ Ti-B исследовалось в работе [102] и представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Механические свойства композиционных материалов Ti–TiB [102]

Material type	Porosity level (%)	E (GPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)
CP-Ti	$\leq 0,5$	113 $\pm$ 3	560 $\pm$ 5	1136 $\pm$ 15	50
	10	68 $\pm$ 9	350 $\pm$ 15	963 $\pm$ 35	50
	17	34 $\pm$ 7	188 $\pm$ 7	747 $\pm$ 30	50
	37	13 $\pm$ 3	113 $\pm$ 6	235 $\pm$ 52	50
Ti-TiB	$\leq 0,5$	145 $\pm$ 14	1103 $\pm$ 20	1421 $\pm$ 47	17,8 $\pm$ 3,2
	10	84 $\pm$ 11	767 $\pm$ 7	868 $\pm$ 10	5 $\pm$ 1,1
	17	73 $\pm$ 16	588 $\pm$ 7	640 $\pm$ 15	4 $\pm$ 1,2
	37	25 $\pm$ 2	234 $\pm$ 3	256 $\pm$ 4	2 $\pm$ 0,5

Композиционным материалам на основе Ti-B, Полученные из Ti-B материалов, методом селективного лазерного плавления, изделия зачастую обладают характерной анизотропией свойств, повышенной прочностью и довольно низкой пластичностью, в силу возникших остаточных напряжений. Целесообразно проводить отжиг для снятия остаточных напряжений, повышения вязкости и пластичности материала [103]. Структура материала после отжига имеет более равновесный характер, а уровень воспроизводимости экспериментов возрастает.

Усилиями ученых и инженеров со всего мира технологии аддитивного производства продолжают развиваться. С целью улучшения физико-механических

свойств, получаемых материалов, взгляды направлены в сторону более углубленного изучения влияния технологических параметров на происходящие в материалах процессы фазо- и структурообразования, механизмы и особенности уплотнения.

### 1.2.5 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

К перспективным и энергоэффективным методам получения КМ на основе Ti-B относится самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который был открыт в 1967 году в Научном Центре Академии наук СССР в Черноголовке Мержановым А.Г., Боровинской И.П. и Шкиро В.М. [104-110]. В процессе СВС волна химической реакции перемещается по шихтовой смеси реагентов с образованием твердых продуктов горения. Суть СВС заключается в инициировании экзотермической реакции порошковой смеси и последующем ее самораспространении. Тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем кондуктивной теплопередачи (рисунок 11). Реализация высоких температур (до 6000 К) без использования дополнительных источников энергии является принципиальным отличием от промышленной электрометаллургии.

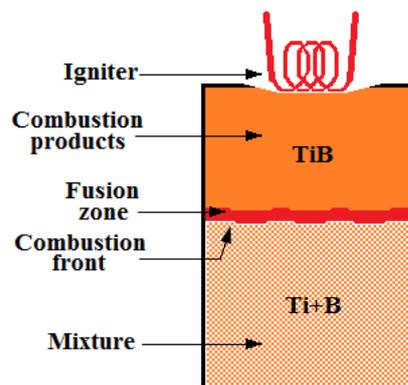


Рисунок 11 – Схема СВС

Определяющим моментом в развитии технологии СВС можно считать первые эксперименты по прямому получению беспористых материалов путем силового воздействия на продукты горения в еще горячем состоянии. Метод получения материалов и изделий из них, сочетающий горение с последующим одноосным деформированием синтезированных материалов, был назван СВС-

прессование. Развитие исследований в этой области СВС проводилось под руководством академика А.Г. Мержанова. Большой вклад в разработку этого метода и его применения для получения изделий различного функционального назначения внесли ученики отечественной школы СВС: И.П. Боровинская, В.И. Ратников, А.Н. Питюлин, Е.А. Левашов, А.С. Штейнберг, В.Л. Кванин, В.А. Щербаков, А.П. Амосов [111-119].

Наиболее сложной и практически самой важной задачей для этого метода оказалось получение режущих пластин. Отметим, что в СВС-прессовании режущие пластины, в основном, изготавливались из безвольфрамовых твердых сплавов, которым присвоили специальное название СТИМ – синтетические твердые инструментальные материалы. Следует признать этот метод как большое технологическое достижение.

Консолидация продуктов в методе СВС-прессования происходит в условиях одноосного сжатия с возникновением пристенных сил трения о поверхность пресс-формы. Этот эффект носит негативный характер и влечет за собой экстремальное снижение усилия прессования вдоль оси приложения давления. Такое воздействие на исходную порошковую заготовку с соотношением высоты к диаметру больше 2 приводит к образованию неравномерности распределения давления и пористости в изделии. Поэтому широкое распространение этот метод получил для изготовления деталей с габаритными размерами менее 100 мм. Метод СВС-прессования при производстве крупногабаритных изделий (габаритный размер более 100 мм) реализуется на высоких усилиях сжатия (~2000 т) с применением тяжелого гидравлического оборудования. Необходимость использования столь сложного специализированного и вспомогательного оборудования становится главным препятствием для широкого распространения в промышленности метода СВС-прессования для производства крупногабаритных изделий. Однако, работы в данном направлении продолжают и по сей день, в том числе по получению композиционных материалов Ti-B. Широко используются различные предварительные обработки шихтовых смесей, такие как вакуумный отжиг или механоактивация. Так, в работе [120] перед проведением СВС была реализована

МА смеси Ti-B. В результате экспериментов в материале были обнаружены наноразмерные вис커еры TiB диаметром до 100 нм, что благоприятно сказалось на упрочнении матрицы.

### 1.2.6 Методы, сочетающие совместное воздействие СВС и сдвиговое высокотемпературное деформирование

Идея разработки нового технологического процесса, предполагающего сочетание горения в режиме СВС с экструдированием горячих целевых продуктов синтеза через формующую матрицу, принадлежит академику А.Г. Мержанову (рисунок 12). В 1984 г. были начаты первые исследования, связанные с разработкой нового энергоэффективного метода СВС-экструзии [121-125]. Перспектива применения этого метода обусловлена возможностью в считанные секунды (в порошковой металлургии производство занимает часы), в одной технологической операции заключить и синтез материала из смеси порошков, и придать целевому продукту конечную форму и размеры. Подбором массового соотношения исходных компонентов твердой основы, металлической связки, и легирующих элементов, путем варьирования технологических параметров процесса СВС-экструзии, становится возможным получение композиционные металлокерамических материалов с требуемым набором физико-механических свойств.

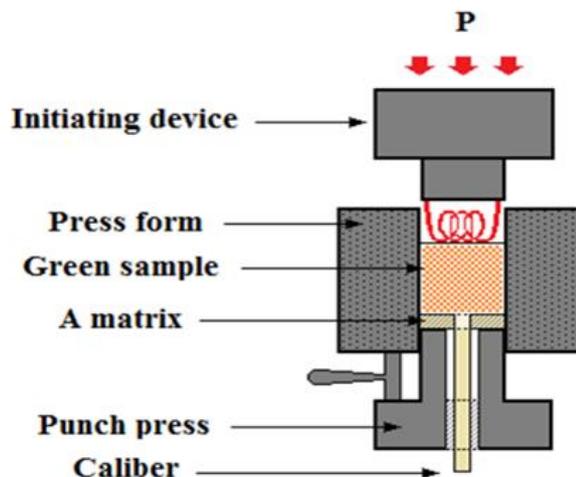


Рисунок 12 – Принципиальная схема СВС-экструзии

В 1988 году была создана в ИСМАН лаборатория пластического деформирования материалов. Основными разработчиками технологических основ СВС-экструзии и математического моделирования следует считать Столина А.М., Подлесова В.В., Бучацкого Л.М., Веденева С.В., Радугина С.В., Шишкину Т.Н., Стельмах Л.С., Жиляеву Н.Н. и др. Подводя итоги первого этапа развития работ разработки процесса СВС-экструзии (до кризиса отечественной науки в 90-е годы -1982 - 1994 гг.), можно заключить создание материально-технической базы для экспериментальных и технологических работ по оптимизации режимов СВС-экструзии и процессов математического моделирования. Объектами исследований стали СТИМы (синтетические твердые инструментальные материалы). Такие материалы включают в себя твердую износостойкую составляющую (TiB, TiB<sub>2</sub>, TiC, TaC Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, и др.) и пластичный материал связки (Ti, сталь, Co, Ni, и др.).

Следующий этап развития технологии СВС-экструзии связан с периодом «перестройки» в нашей стране (1994-2004 гг). Трудный второй этап «выживания» сопровождался потерями молодых кадров: часть сотрудников уехала работать за рубеж, другие же уходили в торговлю и сферу обслуживания. В этот период выполнялись лишь теоретические исследования.

Современный этап: (2004 г. - по настоящее время) можно назвать этапом «возрождения и развития». Наметившиеся перемены, главным образом, связаны с увеличением общего финансирования науки. Появилась грантовая поддержка и молодежь закрепились. К новой волне молодых сотрудников следует отнести Павла Михайловича Бажина, выпускника УГАТУ (г. Уфа), который в 2019 году защитил докторскую диссертацию под названием «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования для получения композиционных материалов и изделий на основе тугоплавких соединений» [126]. В настоящее время по технологии СВС-экструзии реализовано получение длинномерных изделий из композиционных материалов различного функционального назначения более чем 50 типов различных составов [126-136]. Разработаны новые подходы к сочетанию СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования: метод свободного СВС-сжатия и СВС-

измельчения [137-140]. Разработанные новые технологические процессы получения изделий являются разновидностью in-situ-процессов, поскольку они позволяют получать низкопористые композиционные материалы на основе тугоплавких неорганических соединений и изделия на основе этих материалов в одну технологическую стадию в одной установке, не разделяя эти процессы во времени. Эти методы относятся к технологиям прямого получения (термин А. Г. Мержанова), поскольку обеспечивают возможность синтеза материалов и изделий напрямую, минуя стадию получения конечного материала в виде порошков. Разработанные технологические аспекты процессов до сих пор не реализованы другими авторами за рубежом.

### **1.3 Перспективы практического применения композиционных материалов на основе боридов титана**

#### **1.3.1. Аноды для электролиза цветных металлов**

В отечественной и мировой в целом алюминиевой промышленности применяются алюминиевые электролизеры трех типов: с предварительно обожженными анодами (ОА) и с самообжигающимся анодом с верхним (ВТ) и боковым (БТ) токоподводом (рисунок 13). В добыче алюминия на электролизерах с самообжигающимся анодом (тип ВТ и БТ) выбрасываются вредные вещества в окружающую среду в сравнительно высоких количествах. К первому классу опасности можно смело отнести выбросы смолистых погонов, фторидов, и целый класс химических соединений, несущих в себе канцерогенную опасность. Такие выбросы превышают все допустимые санитарные нормы.

Внедрение предварительно обожженных анодов на электролизерах получило широкое развитие со второй половины XX века. При такой добыче алюминия практически отсутствуют вредные выделения смолистых соединений. Возникающая на электролизерах сила тока достигает 400 кА, и дальнейший потенциал ее увеличения при этом существует. Однако, из мировой практики известно, что повышение силы тока неизбежно приводит к резкому снижению срока службы электролизеров. Высокие силы тока также сказываются на

требованиях к массогабаритным параметрам электролизеров. Также возникают технические проблемы с поддержанием равномерности токораспределения по подошве анода. Все эти факторы оказывают негативное воздействие на качество спекания всего анода. В результате наблюдается образование конусов, осыпание углов и продольных сторон анодов, обнаруживаются сложности с поддержанием требуемой величины междупольного расстояния, теплового баланса электролизера, состава электролита и других технологических параметров.

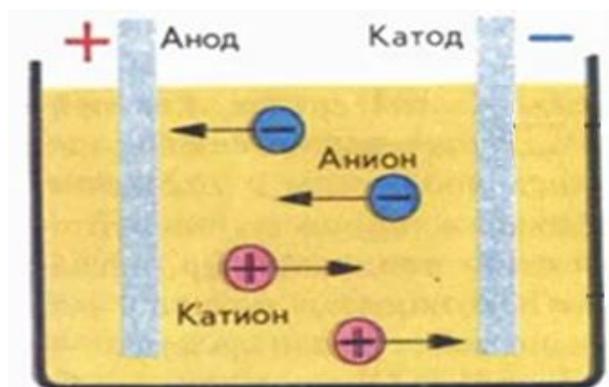


Рисунок 13 – Схема электролиза цветных металлов

В настоящее время получили развитие направления разработки новых конструкционных материалов и анодов на их основе для использования в электролитических процессах производства алюминия. Наиболее остро стоит вопрос разработки несгораемого анодного материала, который будет использован в новой технологии с использованием "инертного анода" [141, 142]. При реализации данного подхода возможно полностью исключить выбросы парниковых газов, фреонов, полиароматических углеводородов, при этом электролизер с "инертным анодом" будет производить кислород. Методами свободного СВС-сжатия и СВС-экструзии возможно получение инертных анодов на основе диборида титана для цветных металлов. Применение этих технологий позволяет использовать энергию экзотермической смеси, без какого-либо внешнего нагрева как, например, при спекании. Наличие больших температур горения способствует высокой очистке материалов синтеза. По мере прохождения волны горения через образец газообразные примеси мгновенно улетучиваются. Еще одно неоспоримое преимущество использования при производстве методов

свободного СВС-сжатия и СВС-экструзии заключается в возможности формообразования конечного продукта в течении десятков секунд, за счет особенностей процесса СВС. Расширение горизонтов в технологической карте процессов производства анодов для электролиза алюминия на современном уровне обеспечивается вышесказанным.

### **1.3.2. Клапаны для двигателей внутреннего сгорания**

Интересно отметить возможность применения высокоплотных длинномерных изделий на основе борида титана, полученных методом СВС-экструзии, в качестве клапанов для газораспределительной системы двигателя внутреннего сгорания (ДВС). Клапан газораспределительной системы ДВС является одной из наиболее нагруженных деталей. В настоящее время в качестве материала для клапанов высокотехнологичных поршневых двигателей с повышенной мощностью используются сплавы на основе титана. Однако клапаны из титана недостаточно технологичны и, как следствие, дороги. Кроме того, данные материалы, как и любые другие, имеют свой диапазон рабочих характеристик, расширить который, как показано японскими учеными из Toyota Motor Corporation, возможно с помощью применения титано-матричных композитов с инертными включениями карбидов, нитридов и боридов титана. Наиболее перспективным соединением в этой области является моноборид титана TiB. Причиной этого являются физико-механические свойства, например, такие как высокий модуль Юнга, важный для упрочнения титановых сплавов. Также играют немаловажную роль высокая прочность и близкое к титану значение КТР.

В 1998 году корпорация Toyota запустила массовое производство семейных автомобилей, двигатели которых оснащались титановыми клапанами (рисунок 14). Оба клапана (впускной и выпускной) были изготовлены с использованием метода горячего изостатического прессования. Выпускной клапан был изготовлен из титанового металло-матричного композита (TiB-хмасс.%Ti), со специальным набором физико-механических свойств, обеспечивающих высокий ресурс работы при повышенной температуре до 1150 К.



Рисунок 14 – Первые серийные клапаны ГРМ из материалов TiB-Ti [143]

На самом старте своего развития любое новое технологическое решение сталкивается с проблемой высокая стоимость производства. При получении клапанов TiB-Ti это не стало препятствием, так как они превзошли все ожидания и смогли заменить жаростойкие стали при производстве выпускных клапанов ГРМ благодаря снижению веса на 40%, возможности повышения частоты вращения двигателя до 700 об/мин и снижению шума при высоких оборотах на 30%. На основе всего вышеизложенного приходит очевидный вывод, что опыт внедрения в производство клапанов TiB-Ti можно считать успешным [143].

На рисунке 15 схематично изображены технологические операции по изготовлению клапана газораспределительного механизма двигателя из материала TiB-хмасс.%Ti

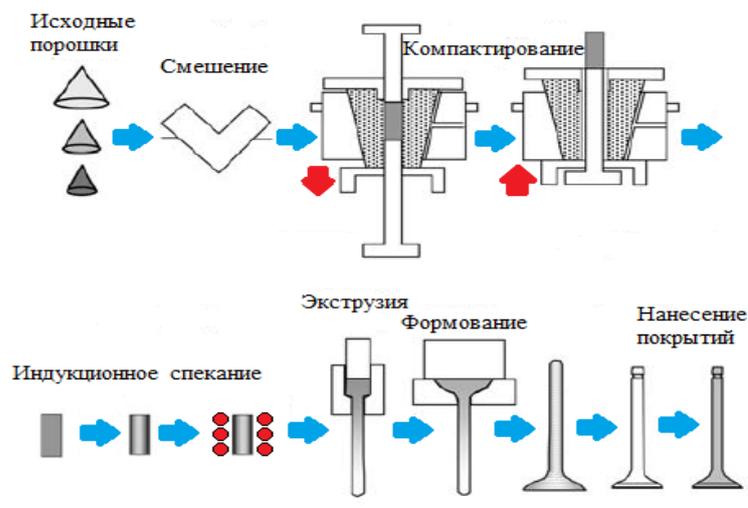


Рисунок 15 – Схема процесса изготовления клапана TiB- хмасс.%Ti

На наш взгляд, полученные в настоящей работе результаты могут быть применены для определения оптимальных технологических условий получения клапанов с наилучшими эксплуатационными свойствами, что позволит перейти в дальнейшем к реализации полноценной технологии производства клапанов из композитного материала TiB-xмасс.%Ti в газораспределительном механизме четырёхтактных двигателей внутреннего сгорания, в первую очередь, двигателей авиационного назначения и тяжелого грузового и пассажирского транспорта, увеличив их мощность и срок службы без увеличения затрат на технологию производства. Это позволит отечественным предприятием, как УМПО, НЕФАЗ и др. создавать новые двигатели внутреннего сгорания с повышенным ресурсом и мощностью. Практическое значение полученных в проекте результатов исследований может быть эффективным для разработки технологических основ производства легких жаропрочных и износостойких клапанов ДВС на основе композиционных СВС-материалов TiB-xTi. Реализация данной технологии позволит переоснастить двигатели тяжелого грузового и пассажирского транспорта. Для решения этой технической задачи необходимо восполнить недостающие знания, связанные с СВС-технологией получения изделий из композитов TiB-xTi.

### **1.3.3 Электроды для электродуговой наплавки**

Процесс создания защитных покрытий методом электродуговой наплавки на титан и его сплавы, широко применяется в авиации, ракетной технике, машиностроении и химической промышленности [31, 144-146]. На рисунке 16 представлены схемы электродуговой наплавки.

Главным преимуществом данного метода нанесения является прочная связь с металлической подложкой и низкая пористость защитного покрытия. Идея разработки и получения методом СВС-экструзии электродов для нанесения толстых (более 2 мм) покрытий методом электродуговой наплавки из порошков тугоплавких неорганических соединений на основе карбидов, боридов и интерметаллидов является свежей и перспективной, к тому же до сих пор не

получившей должного уровня реализации другими учеными в России и за рубежом. Возможность получения электродов методом СВС-экструзии за десятки секунд достигается за счет использования тепла химической реакции, что исключает внешний нагрев заготовок, а также благоприятной схемы высокотемпературного пластического деформирования материалов при экструзии [147]. Для мундштучного прессования существует необходимость изготавливать электроды без пластифицирующих добавок, что и позволяет данный метод, не требующий при этом длительного высокотемпературного спекания. Вариативность сочетания компонентов твердой основы, связки (как однофазной, так и комплексной) и легирующих элементов, а также управление технологическими параметрами процесса СВС-экструзии, позволяет получать электродные материалы с требуемым комплексом свойств. Это приводит к возможности изменять свойства рабочих поверхностей обрабатываемых деталей (механические, термические, коррозионные и другие).

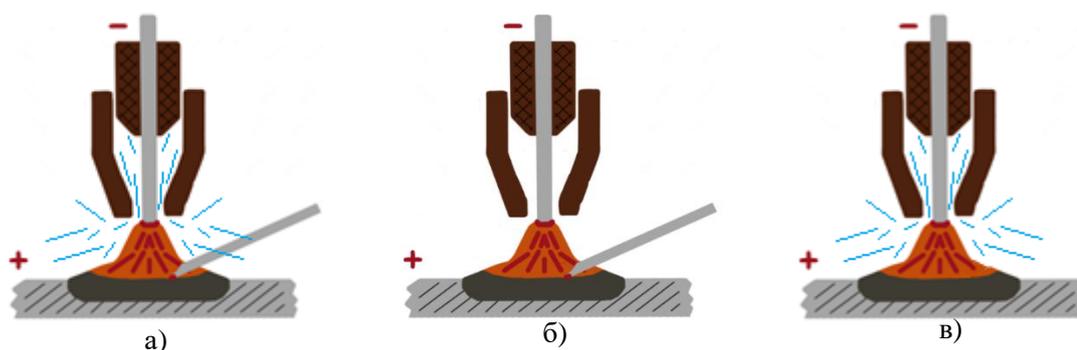


Рисунок 16 – Схема электродуговой наплавки: а) в атмосфере газа с присадочным электродом; б) в атмосфере воздуха с присадочным электродом; в) в атмосфере газа без присадочного электрода

Среди важных факторов, определяющих технический прогресс метода СВС-экструзии и электродуговой наплавки, можно выделить обеспечение промышленного выпуска наплавочных электродов из широкой гаммы материалов на основе тугоплавких соединений. Особый интерес представляет получение электродов из безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбидов и боридов. Различные марки сплавов обладают определенным набором физико-механических

свойств, что и позволяет их использовать в различных областях промышленности. Внедрение полученных материалов в качестве электродов для наплавки позволит расширить и укрепить ремонтно-восстановительную базу в РФ, что в свою очередь, поднимет на новый уровень срок эксплуатации инструмента и деталей. Это позволит осуществить постепенный отказ от закупки импортных и дорогостоящих материалов и деталей. Задача использования разработанных и полученных в рамках настоящей работы СВС-электродов на основе боридов титана для нанесения толстых покрытий методом электродуговой наплавки является новой, не реализованной до сих пор в мировой практике.

### **1.3.4 Мишени для магнетронного-напыления**

Магнетронное напыление для создания термостойких, механически прочных сверхтонких и тонких пленок в химической, полупроводниковой, станкоинструментальной промышленности, авиационном двигателестроении и др. получило широкое распространение во многих отраслях машиностроения. Уникальные возможности метода обусловлены особенностями используемой в нем вакуумной дуги как основного технологического инструмента. Разряд в парах материала, из которого изготовлен катод (мишень), генерирует потоки высокоионизированной плазмы с энергией ионов в десятки электронвольт. Плазма эмитируется катодным пятном микрометровых размеров, в котором достигается температура, достаточная для испарения и обращения в плазму как чистых металлов, так и их сплавов, металлокерамических композиций, в том числе и других тугоплавких соединений. При контакте потока с подложкой на ее поверхности конденсируется слой катодного материала. Толщина покрытия пропорциональна плотности ионного потока на подложку и времени экспозиции. Это, в свою очередь, обеспечивает возможность формирования покрытия с заданными физико-механическими, коррозионными и другими требуемыми свойствами рабочих поверхностей деталей.

На сегодняшний момент керамические и метало-керамические мишени для магнетронного напыления изготавливают в основном при помощи методов

порошковой металлургии. Пластины, полученные по технологии свободного СВС-сжатия, являются прототипом мишеней магнетронного напыления [148, 149]. Применение технологии свободного СВС-сжатия позволит повысить производственную энергоэффективность за счет снижения давления прессования, при этом возможно обеспечение минимальных уровней термических напряжений твердосплавных композиционных материалов с остаточной пористостью менее 2 %.

Производство мишеней из твердосплавных материалов включает в себя приготовление экзотермической реакционной шихты исходных компонентов, холодное одноосное сжатие шихтовой смеси, размещение полученной заготовки в пресс-форме с инертной средой из теплоизолятора, укладку газопроницаемого изоляционного слоя и химической печи, подведение через отверстия в конструкции пресс-формы иницирующего устройства, состоящего из медных проводов и вольфрамовых спиралей, инициирования реакции химической печи путем пропускания тока через спираль, при этом после прохождения волны горения вдоль всего образца, через заданное время 3-15 с, горячие продукты синтеза прессуют под действием постоянного давления 60-100 МПа, сопровождаемого линейным перемещением стенок пресс-формы на  $\Delta l=5-20$  мм. На рисунке 17 изображена модель цилиндрической мишени, получение которой можно обеспечить с применением метода свободного СВС-сжатия.

Потребность в мишенях магнетронного напыления имеется у предприятий и НИИ, непосредственно занимающиеся нанесением функциональных покрытий. В России работают сотни таких предприятий. Заинтересованность в совместной работе по предлагаемой разработке выразили предприятия ПАО «ОДК-УМПО» и ФГБОУ ВО «УГАТУ».

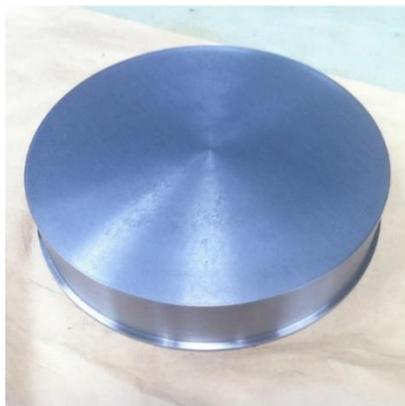


Рисунок 17 – Модель цилиндрической мишени для магнетронного напыления

#### **1.4 Постановка задачи**

На основе литературного обзора установлена высокая роль развития технологий прямого получения изделий методами СВС. Особый интерес вызывают исследования различных возможностей методов СВС-экструзии для получения длинномерных стержней и свободного СВС-сжатия для получения крупногабаритных пластин. В основе этих процессов заложено малоизученное свойство тугоплавких материалов - способность к пластическому деформированию в интервале высоких температур (более 1000 °С), при сравнительно невысоких давлениях (менее 100 МПа) под действием касательных напряжений. Однако на сегодняшний день малоизучены особенности структурообразования и формования композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования. Расширение этой области знания позволит расширить возможности изучаемых методов для получения новых материалов и изделий с заданным набором физико-механических свойств. В этой связи исследования научных и технологических аспектов процессов СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования для получения длинномерных стержней и пластин из композиционных материалов на основе Ti-B является актуальной задачей.

Данная работа направлена на изучение новых научных и технологических аспектов получения длинномерных стержней цилиндрической формы (диаметром 2-10 мм и длиной до 350 мм) и крупногабаритных пластин (размерами до 80x120x8 мм) из композиционных материалов на основе боридов титана с однофазной и

комплексной связками, в условиях сочетания СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования.

Для реализации поставленной цели в работе были поставлены и решены следующие задачи:

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

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

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

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

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

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

## Глава 2. Материалы, оборудование и методики исследований

### 2.1 Характеристика объектов исследования

Исходные шихтовые заготовки изготавливались из смесей предварительно просушенных и перемешанных порошков промышленного производства. В таблице 4 приведены параметры исходных порошков.

Таблица 4 – Параметры используемых в работе промышленных порошков

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества не менее, %	Размер частиц основной фракции не менее, мкм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>
Ti	ПТОМ	ТУ 14-22-57-92	99,0	45	1,36
Ti	ПТМ	ТУ 14-22-57-92	99,0	120	1,02
Ti	ПТС	ТУ 14-22-57-92	98,0	280	1,15
В (аморфный)	Б-99А	ТУ 6-02-585-75	99,5	10	2,34
Fe	Р-10	ГОСТ 13610-79	96,6-97,7	3,5	2,0

В таблице 5 приведены расчётные составы и массовые соотношения исходных компонентов, на основе которых были приготовлены порошковые шихтовые смеси для проведения описанных в работе экспериментов.

Таблица 5 – Расчётные составы и массовые соотношения исходных компонентов

Исходная система, масс. %	Содержание исходных порошков, % масс.		
	Ti, % масс.	В, % масс.	Fe, % масс.
0,8*(81,6Ti+18,4В) + 20Ti	85,3	14,7	-
0,75*(81,6Ti+18,4В) + 25Ti	86,2	13,8	-
0,7*(81,6Ti+18,4В) + 30Ti	87,1	12,9	-
0,65*(81,6Ti+18,4В) + 35Ti	88,0	12,0	-
0,6*(81,6Ti+18,4В) + 40Ti	89,0	11,0	-
0,55*(81,6Ti+18,4В) + 45Ti	89,9	10,1	-
0,5*(81,6Ti+18,4В) + 50Ti	90,8	9,2	-
0,8*(68,9Ti+31,1В) + 20Ti	75,1	24,9	-
0,75*(68,9Ti+31,1В) + 25Ti	76,7	23,3	-
0,7*(68,9Ti+31,1В) + 30Ti	78,2	21,8	-
0,65*(68,9Ti+31,1В) + 35Ti	79,8	20,2	-
0,6*(68,9Ti+31,1В) + 40Ti	81,3	18,7	-
0,5*(68,9Ti+31,1В) + 0,5*(80Fe+20Ti)	44,5	15,5	40,0
0,55*(68,9Ti+31,1В) + 0,45(80Fe+20Ti)	47,0	17,0	36,0
0,6*(68,9Ti+31,1В) + 0,4*(80Fe+20Ti)	49,4	18,6	32,0
0,65*(68,9Ti+31,1В) + 0,35*(80Fe+20Ti)	51,9	20,1	28,0
0,7*(68,9Ti+31,1В) + 0,3*(80Fe+20Ti)	54,3	21,7	24,0

Массовые соотношения порошков титана и бора были взяты в расчете на образование упрочняющей фазы боридов титана ( $TiB$ ,  $TiB_2$ ) с присутствием определенной доли металлической связки титана и железа или только титана, обеспечивающего композиционному материалу необходимый уровень пластичности при высоких температурах.

## **2.2 Используемое оборудование**

При подготовке шихтовых заготовок, и получении электродов и пластин методами СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия применялось следующее оборудование:

- сушильный шкаф СНОЛ-3,5;
- печь СНОЛ – 1.6.2,5.1/9-ИЗ;
- печь СНОЛ 12/16;
- смесительные шаровые мельницы;
- электронный блок управления режимами СВС-экструзии;
- технические весы CAS MWP-300, точность 0,1г;
- гидравлический пресс мод. ПК/2732, 160 тс;
- гидравлический пресс мод. PUE 10S1M, 15 тс;
- точильно-шлифовальный станок мод. 832А.

Перечисленное выше оборудование представляет собой не полный список необходимого научно-технического инвентаря. Неотъемлемой частью экспериментальных работ являлись кварцевые и стальные трубки, из которых собирались направляющие калибры, стальные формующие матрицы с различными длинами формующего пояска и углами конической части, а также пресс-формы различных диаметров, изготовленные по спецзаказу. Более подробное описание этого оборудования представлено в следующих пунктах данной главы.

## **2.3 Методика проведения реологических испытаний**

В работе применялся реологический подход для определения наиболее благоприятных условий прессования шихтовых заготовок. Для проведения экспериментальных работ было выбрано максимальное усилие 5 тонн. Согласно

выбранной схеме изучения реологического поведения порошковых смесей при постоянной величине скорости нагружения (рисунок 18).

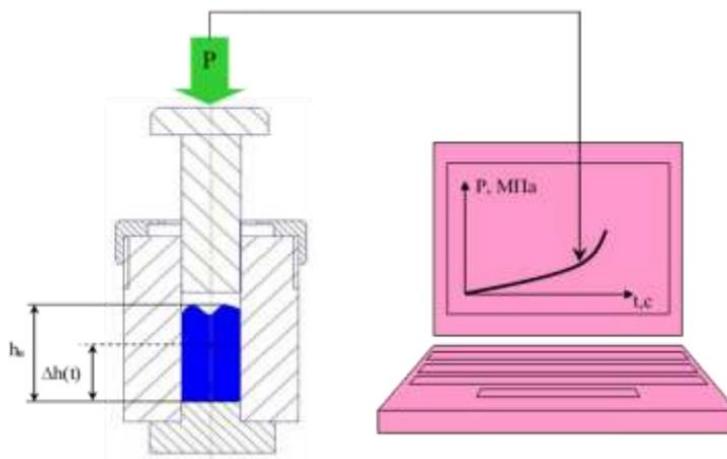


Рисунок 18 – Принципиальная схема нахождения оптимальных реологических параметров шихтовой смеси в режиме постоянной скорости нагружения

Для проведения экспериментальных работ была использована стальная пресс-форма с диаметром загрузочной камеры 12 мм. Высота засыпки исследуемых порошковых смесей составляла  $h_n = 40$  мм. Собранная пресс-форма, вместе с содержащейся в ней порошковой смесью, устанавливалась под плунжер пресса. Далее плунжер пресса приводился в действие. В результате проведенных работ были выявлены зависимости изменения высоты порошковой смеси от величины прикладываемого давления, давления прессования от величины деформации и давления прессования от относительной плотности. Из зависимостей были установлены диапазоны требуемых давлений прессования заготовок с учетом получения их рациональной плотности.

#### 2.4 Методика проведения измерений характеристик горения

Определение температуры и скорости горения шихтовых заготовок в процессе СВС осуществлялось на модельной установке «ТЕСТ», разработанной в лаборатории пластического деформирования материалов ИСМАН. Установка «ТЕСТ» состоит из металлического подиума, с размещенными на нем: блоком инициирующего устройства 1; камерой сгорания 2, с габаритными параметрами,

аналогичными пресс-форме для проведения СВС-экструзии; фиксаторов термопар 3 и подвижными чехлами для термопар 4, изображенных на рисунке 19.



Рисунок 19 – Внешний вид установки «ТЕСТ»

«ТЕСТ» моделирует условия сгорания спрессованной шихтовой смеси в пресс-форме при СВС-экструзии. В экспериментах использовались спрессованные шихтовые заготовки массой 70 г и диаметром 30 мм, теплоизолированные асбестовой тканью толщиной 2,5 мм. Для размещения вольфрам-рениевых термопар ВР5-ВР20 диаметром 200 мкм, были высверлены два отверстия в шихтовых заготовках. Глубина отверстий составляла 12 мм, а расстояние между ними 20 мм. Сигнал с термопар обрабатывался АЦП QMBOX 1-40-50 5, затем поступал на персональный компьютер, где обрабатывался при помощи специализированного программного решения.

### 2.5 Методика изучения формуемости СВС-материала

С реологической точки зрения принято считать, что степень деформации - критерий формуемости СВС-материалов:

$$\psi = 1 - \frac{S_n}{S_k}, \quad (1)$$

где  $\psi$  – критерий формуемости,  $S_n$  – площадь поперечного сечения шихтовой заготовки, мм<sup>2</sup>;  $S_k$  - площадь поперечного сечения после сдвигового высокотемпературного деформирования, мм<sup>2</sup>. Принимая допущение, что после

сдвигового высокотемпературного деформирования материал в поперечном сечении имеет форму близкую к окружности, для расчета  $S_k$  используем формулу:

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

где  $d_{min}$  – малая ось поперечного сечения деформированного материала,  $d_{max}$  – большая ось поперечного сечения деформированного материала. Схема изучения формоустойчивости СВС-материала представлена на рисунке 20.

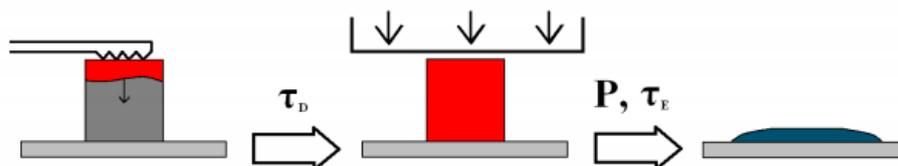


Рисунок 20 – Схема изучения формоустойчивости СВС-материала

## 2.6 Методики подготовки и проведения СВС-экструзии

Контейнеры с порошками высотой насыпного слоя 2-3 см, выдерживались в сушильных шкафах при температуре 60-80 °С в течение 6-8 часов. Далее производилась дозировка просушенных порошков при помощи технических весов ВЛТК-2, позволяющих обеспечить точность взвешивания не ниже 0,1%. Прессование шихтовых заготовок производилось в пресс-формах под действием гидравлического пресса. Внутренний диаметр пресс-форм составлял 25 и 30 мм. Спрессованные заготовки извлекались из пресс-формы. Боковые поверхности заготовки теплоизолировались полотном из асбестовой ткани толщиной 2,5 мм и фиксировались нитками. Сборка пресс-формы для проведения СВС-экструзии проводилась согласно рисунку 21. На цилиндрическую подставку 9 устанавливался шток пресс-формы 7. У основания штока закреплялся металлический упор 8, после чего шток отсоединялся от пресс-формы 3,4, зафиксированной крышкой 2. Во внутреннюю область пресс-формы устанавливалась формующая матрица 6, далее в пресс-форму помещалась теплоизолированная шихтовая заготовка 5. Вслед за шихтовой заготовкой в пресс-форму устанавливалось иницирующее устройство 1, и крышка 2 плотно затягивалась. После снятия упора 8 происходил контакт спирали иницирующего устройства с шихтовой заготовкой.

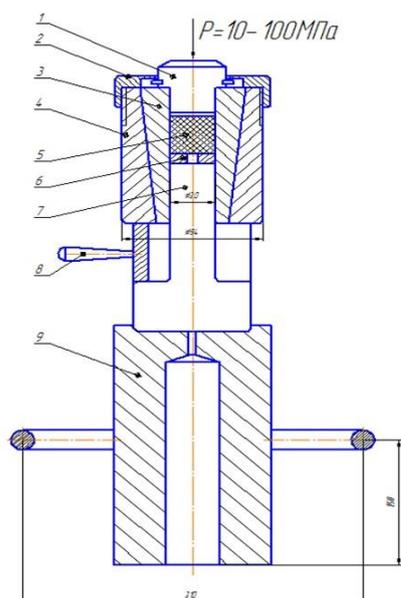


Рисунок 21 – Схема сбора пресс-формы для СВС-экструзии

После сбора пресс-форма помещалась под плунжер пресса, а на манометре выставлялось требуемое давление прессования. Скорость перемещения плунжера пресса выставлялась при помощи дроссельного вентиля, а времена инициирования, задержки и прессования на блоке автоматического управления.

## 2.7 Методика подготовки и проведения свободного СВС-сжатия

Подготовительные операции (сушка, дозировка, смешение) проводились по традиционной для СВС схеме. Схема пресс-формы для проведения свободного СВС-сжатия представлена на рисунке 22. На основании пресс-формы 1 установлены направляющие 2 для подвижных плит 5, под номером 3 - плунжер пресса, под номером 4 - исходная заготовка. Технологические режимы (времена инициирования реакции, времена задержек и выдержки под давлением, а также величина прикладываемого давление) регулируются на электронном блоке управления.

Предварительная подготовка шихтовых смесей осуществлялась по традиционной для СВС схеме. При получении крупногабаритных пластин без использования специальных пресс-форм применяется схема формуемости СВС-материалов (рисунок 21).

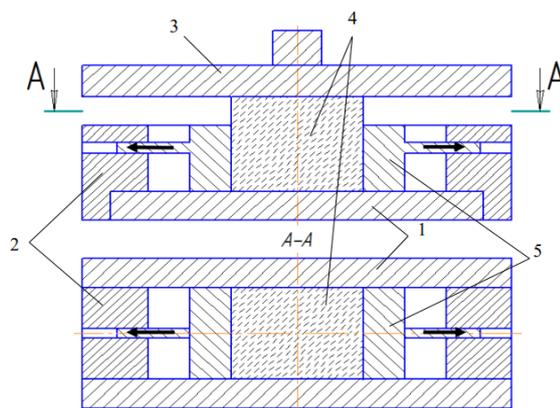


Рисунок 22 – Эскиз пресс-оснастки для проведения свободного СВС-сжатия

На рисунке 23 представлена схема возникновения сдвиговых напряжений и направления течения материала в методах, сочетающих СВС и сдвиговое пластическое деформирование: СВС-экструзия и свободное СВС-сжатие.

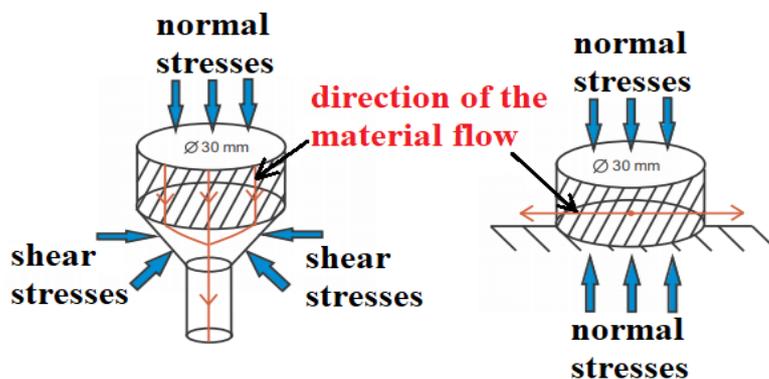


Рисунок 23 – Схемы возникновения сдвиговых напряжений и направления течения материала для методов СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия

## 2.8 Методика проведения рентгенофазового анализа

Изучение фазового состава осуществлялось с помощью дифрактометра ДРОН-3М на железном и медном излучениях. Фокусировку дифрактометра по геометрии Брэгга-Брентано. Угловой интервал съемки составлял  $20^\circ - 80^\circ$  по шкале  $2\theta$ . Количественный анализ проводился методом Ритвельда в программном пакете «Буревестник». Определение параметров ячейки синтезированных фаз проводилось методом внутреннего стандарта с использованием эталона Si (SRM 640D).

На дифрактометре методом время разрешающей рентгеновской дифракции также проводилось изучение процесса фазообразования [150]. Модификация

дифрактометра собрана на базе установки ДРОН (рентгеновская трубка излучающей мощности 2,5 кВт, линейный быстродействующий детектор). При горении материала, этот метод позволяет в режиме реального времени наблюдать за изменением фазового состава на дифракционной картине. Время экспозиции единичной рентгенограммы составляло от 100 мс. В геометрии Брегга-Брентано на отражение, с медным монохроматизированным излучением ( $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$ ) проводились исследования. Пиролитический графит использовался в качестве монохроматора. Образец устанавливался на платформу из нитрида бора, расположенную в герметичной с бериллиевыми окнами камере. Монохроматизированный пучок направлялся на плоскую поверхность образца под углом  $20^\circ$  и освещал площадку размерами  $2 \times 10$  мм. Съемка производилась в диапазоне углов  $25^\circ - 60^\circ$  по шкале  $2\theta$ . Регистрация дифракционной картины велась непрерывно с момента инициирования. Иницирование реакции осуществлялось от нихромовой спирали, касающейся торца образца, так чтобы фронт горения распространялся вдоль образца. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 1 секунду. Эксперименты велись в среде гелия при избыточном давлении 0,5 атмосферы.

## **2.9 Методика исследования микроструктуры**

Анализ микроструктур проводился на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultraplus. Зонд (тонкий электронный пучок) направляется на исследуемый образец; при взаимодействии электронов с материалом исследуемого образца и генерируются различные типы сигналов (рисунок 24), каждый сигнал улавливается определенным типом детекторов.

Интенсивность сигналов зависит как от их природы, так и от топографии исследуемой области образца. Путем сканирования поверхности образца электронным пучком, выстраивается карта рельефа наблюдаемой области. Источником электронов является электронная пушка, а направление их движения фокусируется электромагнитными линзами. Отклонение зонда осуществляется с

помощью двух взаимно перпендикулярных электромагнитных линз, что позволяет сканировать поверхность исследуемого образца. Наблюдение микроструктуры образца велось в режиме «сopno». Над образцом установлены два полупроводниковых детектора, которые позволяют регистрировать обратно - рассеянные электроны. Влияние рельефа на растровое изображение сводится к минимуму путем суммирования двух сигналов от детекторов (AsB). Ключевым фактором влияния на сигнал оказывают изменения среднего атомного номера, то есть результирующий сигнал зависит от химического состава исследуемой области образца. Внутривинным детектором (InLens) и детектором вторичных электронов (SEI) регистрируется контраст поверхности в зависимости от изменений в высоте рельефа исследуемой области.

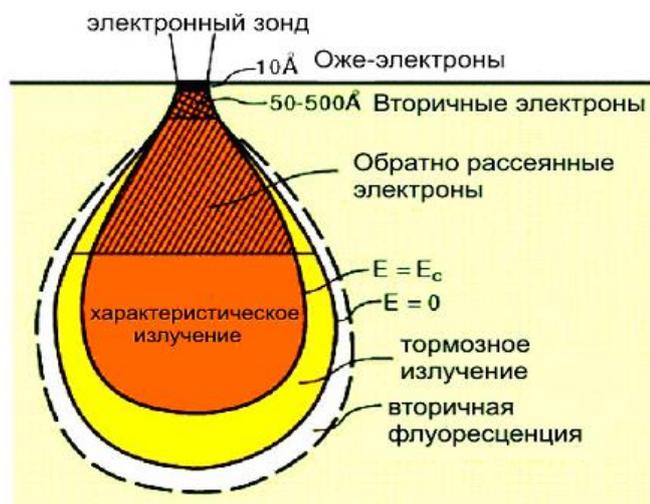


Рисунок 24 – Типы сигналов, генерируемые электронным зондом

Изображение формировалось под действием ускоряющего напряжения зонда 20 кВ и величины электрического тока 10 – 12 А. Съемка велась в характеристическом излучении с увеличением до 200000.

## 2.10 Методика измерения микротвердости

Оценка твердости микроскопических объемов материалов (тонкой проволоки или ленты, тонких поверхностных слоев, покрытий и т.д.) проводилась методом измерения микротвердости. Применение этого метода позволяет оценить твердости отдельных фаз и структурных составляющих исследуемого композиционного материала. Главной задачей в таком исследовании является

сравнение твердости отдельных участков исследуемого материала. Метод измерения микротвердости является разновидностью метода Виккерса, с той лишь разницей, что используется меньшая в размерах четырехгранная пирамида – индентор. Метод стандартизован (ГОСТ 9450—76). В настоящей работе исследования проводились на микротвердомере ПМТ-3. Угол при вершине индентора  $136^\circ$ . Нагрузка с которой вдавливался в материал индентор составляла 0,05 - 5Н. По ГОСТу число микротвердости безразмерная величина.

После измерения длин диагоналей отпечатков, рассчитывалось значение микротвердости согласно формуле:

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{1,854 * P}{d^2}, \quad (3)$$

где

$S$  – площадь боковой поверхности отпечатка индентора,  $\text{мм}^2$ ;

$P$  – приложенная к индентору нормальная нагрузка, Н (кгс);

$d$  – среднее арифметическое длин диагоналей квадратного отпечатка, мм.

### 2.11 Методика исследования электропроводности

Удельное электрическое сопротивление образцов измерялось четырехточечным методом, по представленной на рисунке 25 схеме.

К образцу прикреплялись четыре медных контакта. Через контакты 1 и 4 возбуждался электрический ток  $I_{14}$ , контакты 2 и 3 позволяли фиксировать разность потенциалов  $U_{23}$ .

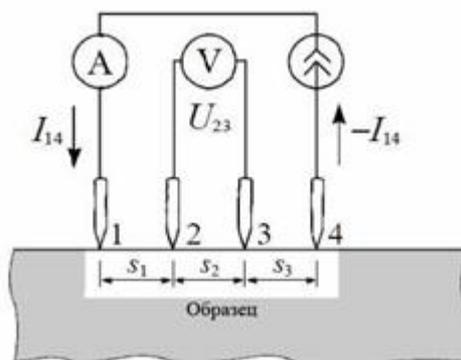


Рисунок 25 – Схема четырехточечного метода измерения электросопротивления

Согласно закону Ома, рассчитывалось электрическое сопротивление. Учитывая геометрические параметры исследуемого образца, рассчитывалось удельное электросопротивление:

$$R = \Omega \frac{l}{S} \rightarrow \Omega = \frac{R \cdot S}{l}, \quad (4)$$

где R – сопротивление участка цепи, S – площадь поперечного сечения образца, l – расстояние между точками 2 и 3.

## 2.12 Методика испытания образцов на жаростойкость

Стойкие к интенсивному окислению материалы при температурах 800 - 1300 °С в среде воздуха или в смеси воздуха с газообразными продуктами сгорания относят к жаростойким. На поверхности таких материалов образовывается тонкопленочный оксидный слой, обеспечивающий жаростойкость при высоких температурах. Тонкая оксидная пленка препятствует интенсивному окислению, поскольку является защитным слоем. Защита материала обеспечивается механической плотностью плёнки, ее прочностью сцепления с испытуемым материалом и препятствием для диффузии при высоких температурах. Жаростойкость представляет собой зависимость привеса массы образовавшегося на поверхности оксида во время выдержки образца при повышенной температуре в агрессивной воздушной среде. В работе по стандартной методике (ГОСТ 21910-76) проводились лабораторные испытания образцов на жаростойкость.

Тигли не препятствуют проникновению агрессивной газовой среды и обеспечивают сохранность хрупких слоев окислов по время испытаний. Перед испытаниями керамические тигли прокаливались до установления постоянной массы. Исследуемые образцы размещались в тиглях (рисунок 26). И устанавливались на керамические подставки в разогретую до требуемой температуры печь. Количественные характеристики жаростойкости определялись методом измерения прибыли массы исследуемых образцов на аналитических весах Vibra НТ с комплектом НТДК. Главная цель такого метода заключается в определении толщины образовавшегося в процессе испытания оксидного слоя исследуемого материала.

Рост массы образца отнесенный к единице площади поверхности оксидной пленки – удельный прирост массы образцов ( $q$ ):

$$q = \frac{m_k - m_0}{S}, \quad (8)$$

где  $m_0$  – масса образца до выдержки в печи,  $m_k$  – масса окислившегося образца,  $S$  – площадь поверхности оксидной пленки.

Значение первой производной по времени в зависимости от удельной массовой прибыли – истинная скорость массового прироста ( $V_q$ ):

$$V_q = \frac{dq}{dt} = \frac{1}{s} * \frac{dm}{dt}, \quad (9)$$

где  $dt$  – время выдержки образцов в печи,  $dm$  – привес массы образца за время выдержки в печи.

Значение первой производной по времени от глубины устойчивого коррозионного слоя – это истинная скорость проникновения коррозии в образец ( $V_h$ ):

$$V_h = \frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho} * \frac{dq}{dt} = \frac{1}{\rho * S} * \frac{dm}{dt}, \quad (10)$$

где  $\rho$  – плотность испытуемого образца,  $dh$  – толщина образовавшегося оксидного слоя.

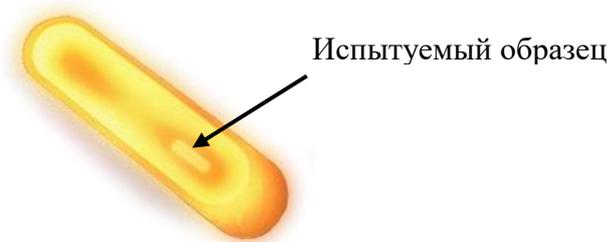


Рисунок 26 – раскаленный испытуемый образец в керамическом тигле

### 2.13 Методика измерения предела прочности на изгиб и на разрыв

Методика по измерению предела прочности на изгиб представляет собой изгиб образца, свободно лежащего на двух опорах, с постоянной скоростью нагружения до момента разрушения образца или до того момента, когда деформация растяжения на внешней поверхности образца достигнет предварительно заданного значения. Машина для проведения испытаний Instron 1195 снабжена траверсой, по которой могут перемещаться две опоры, и

нагружающим пуансоном (рисунок 27). Опоры закреплены неподвижно и позволяют точно центрировать образец. Скорость нагружения составила  $V_d = 1$  мм/мин.



Рисунок 27 – Испытание на трехточечный изгиб

Для испытания на разрыв применяются образцы гантелеобразной формы. Образцы фиксируются специальными кулачками, и устанавливаются для растяжения на испытательную машину Instron 1195 (рисунок 28).

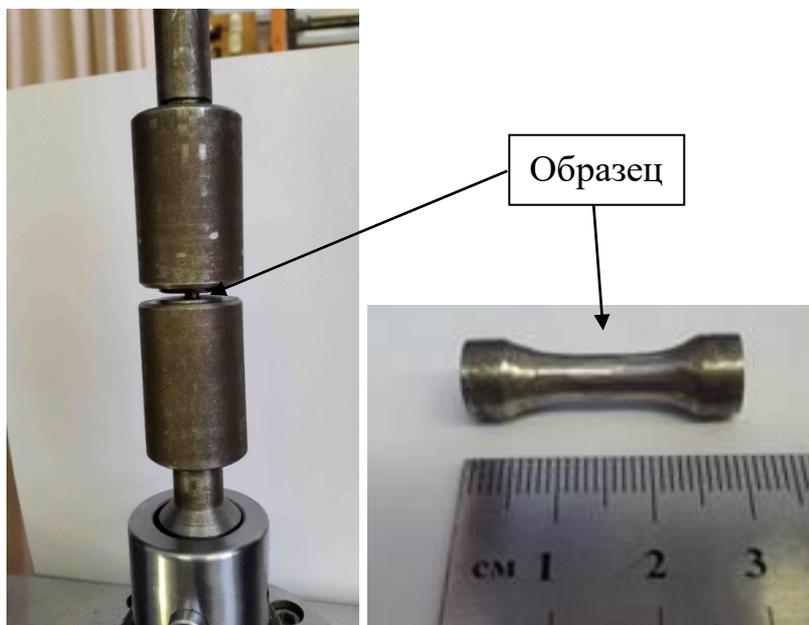


Рисунок 28 – Испытание на разрыв

## 2.14 Методика измерения ударной вязкости

Отношение работы  $K$  разрушения образца к площади его поперечного сечения  $F$  в месте надреза – это ударная вязкость  $KC$ :

$$KC = K/F, \text{ Дж/м}^2 \quad (11)$$

Для уточнения вида концентратора напряжений в образце (U, V, T), вводится третий индекс обозначении ударной вязкости:  $KCU$ ,  $KCV$ ,  $KCT$ . Испытания с целью измерения ударной вязкости проводили на копрах маятникового типа БКМ-5.

Для того чтобы удар маятника приходился напротив места надреза, испытуемый образец устанавливался на опорах стоек копра соответствующим образом. По разности энергии маятника до начала испытаний и после удара была рассчитана работа разрушения образца:

$$K = G \cdot (h - h_1) \quad (12)$$

где  $K$  – работа разрушения образца, кгс·см;

$h$  – высота центра тяжести маятника относительно концентратора напряжений, до удара, см;

$h_1$  – высота центра тяжести маятника относительно концентратора напряжений, после удара, см;

$G$  – масса маятника, 25 кг.

### Глава 3. Реологические характеристики исходных порошковых шихтовых заготовок, характеристики процесса горения СВС-материалов

#### 3.1 Изучение реологических характеристик исходных порошковых смесей

С помощью испытательной машины «ИНСТРОН» проводились исследования механизмов деформирования порошковых систем Ti-B. На рисунке 29 представлены диаграммы «время - давление», полученные в результате экспериментальных исследований порошковых систем (Ti+B)- $x$ масс.%Ti, где  $x$  - масс.%.

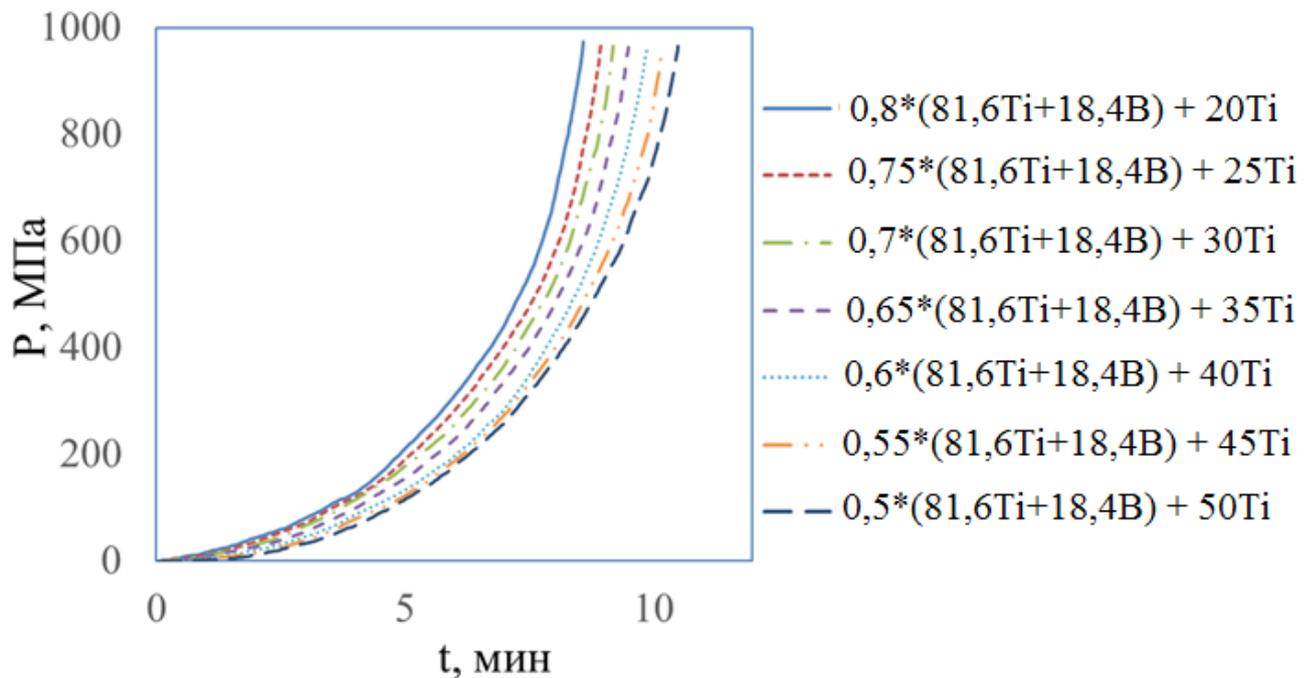


Рисунок 29 – Диаграммы «время - давление» порошковых систем (Ti+B)- $x$ масс.%Ti

На рисунке 30 - представлены графики зависимостей напряжения от деформации. Они позволяют определить реологическое поведение исследуемого материала. Найденный модуль упругости при сжатии помогает выявить механизмы холодного деформирования и найти оптимальные условия для проведения экспериментов по формуемости.

Первая стадия холодного деформирования ограничена значениями деформаций до 25-30%. В процессе нагружения происходит линейный рост напряжений, сопровождаемый увеличением деформации. Частицы порошка перемещаются в поры, что и приводит к малому увеличению значения деформации.

Значения деформаций от 25-30% до 35-40% соответствуют второй стадии процессов деформирования. На графике зависимостей напряжения от деформации возникает довольно крутой нелинейный участок, который соответствует возрастанию напряжения с увеличением деформации. Уплотнение материала и приспособление частиц друг с другом на этой стадии, во многом, связано с процессами аккомодации. Деформирование частиц порошка на этой стадии незначительно и им можно пренебречь. На этой стадии в материале накапливается определенная доля пластической деформации (таблица 6).

Таблица 6 – Реологические параметры шихтовых смесей на основе боридов титана

Состав шихты	Параметры		
	G, МПа	$\varepsilon^*$	$k_{сж}$ , Па <sup>-1</sup>
0,5*(81,6Ti+18,4B) + 50Ti	0,074	0,09	1,08*10 <sup>-6</sup>
0,6*(81,6Ti+18,4B) + 40Ti	0,062	0,12	1,03*10 <sup>-6</sup>
0,7*(81,6Ti+18,4B) + 30Ti	0,059	0,13	0,97*10 <sup>-6</sup>
0,8*(81,6Ti+18,4B) + 20Ti	0,018	0,15	0,88*10 <sup>-6</sup>
0,65*(68,9Ti+31,1B) + 35Ti	0,005	0,29	0,56*10 <sup>-6</sup>
0,7*(68,9Ti+31,1B) + 30Ti	0,004	0,32	0,50*10 <sup>-6</sup>
0,75*(68,9Ti+31,1B) + 25Ti	0,004	0,36	0,44*10 <sup>-6</sup>
0,5*(68,9Ti+31,1B) + 0,5*(80Fe+20Ti)	0,246	0,02	1,82*10 <sup>-6</sup>
0,55*(68,9Ti+31,1B) + 0,45(80Fe+20Ti)	0,163	0,05	1,40*10 <sup>-6</sup>
0,6*(68,9Ti+31,1B) + 0,4*(80Fe+20Ti)	0,102	0,07	1,24*10 <sup>-6</sup>
0,65*(68,9Ti+31,1B) + 0,35*(80Fe+20Ti)	0,063	0,13	0,99*10 <sup>-6</sup>
0,7*(68,9Ti+31,1B) + 0,3*(80Fe+20Ti)	0,037	0,14	0,91*10 <sup>-6</sup>

Третьей стадии характерна незначительная деформация при увеличении напряжения в широком диапазоне. Процессы уплотнения реализуются, в большей степени, за счет повышения контактной поверхности частиц порошка друг с другом за счет деформации самих частиц.

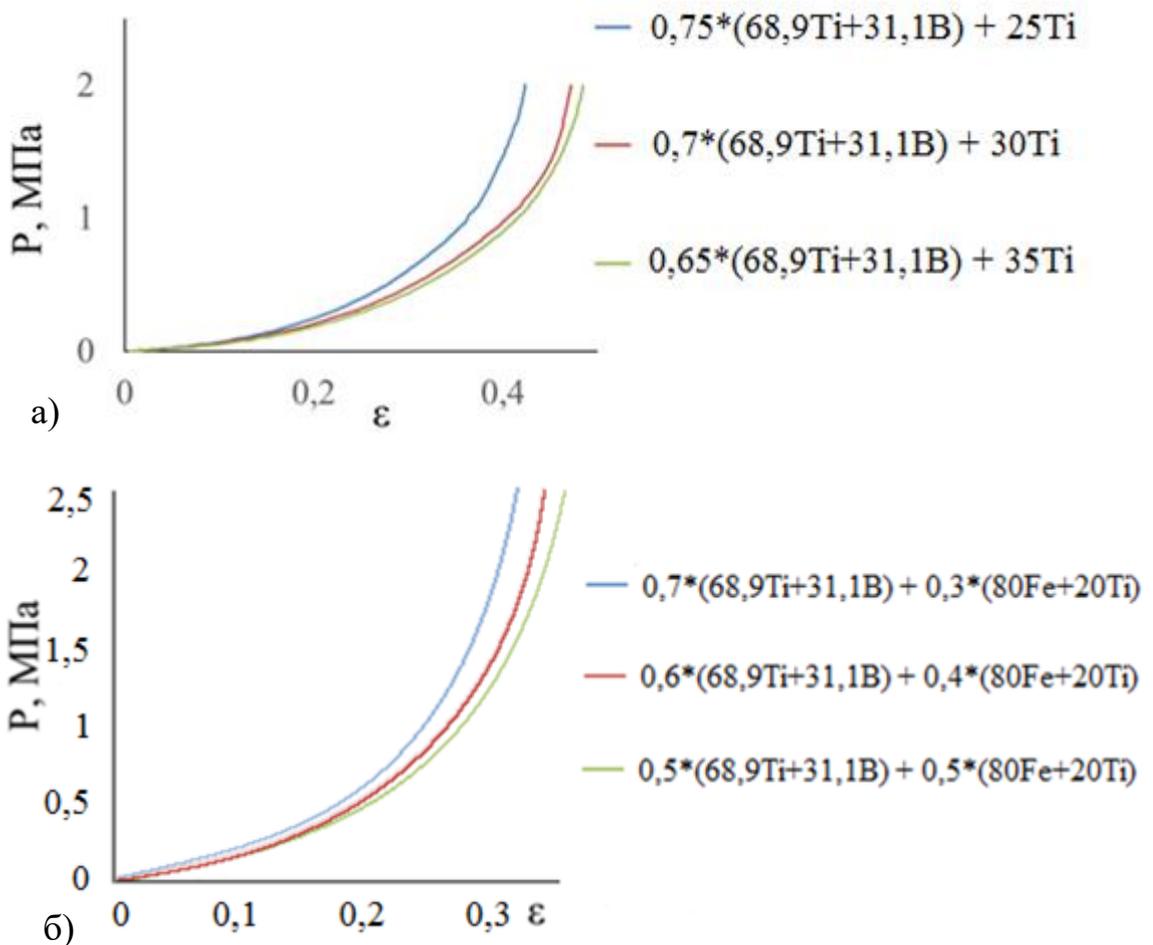


Рисунок 30 – Диаграммы «напряжение – деформация» порошковых систем: а) (Ti+2V)-хмасс.%Ti; б) (Ti+2V)-хмасс.%(Ti+Fe)

Для выявления оптимального интервала давлений прессования построена зависимость «напряжение – относительная плотность» (рисунок 31).

В результате проведенных испытаний найдены значения оптимальной относительной плотности шихтовых заготовок исследуемых составов (таблица 7). В указанных интервалах в материалах накапливается определенная доля макроскопической деформации. При реализации давлений ниже оптимальных диапазонов материал находится в хрупком состоянии. При реализации давлений выше оптимальных диапазонов напряжение превосходит предел прочности материала (максимального напряжения, предшествующего разрушению), что приводит к образованию трещин, наблюдается «перепрессовка» заготовки и нарушается ее целостность.

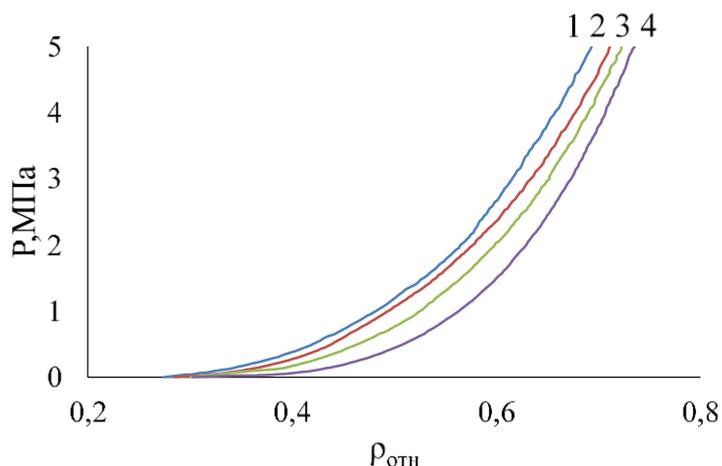


Рисунок 31 – Диаграммы «напряжение – относительная плотность» порошковых систем (Ti+V)-*x*масс.%Ti : 1- (Ti+V)-50масс.%Ti; 2- (Ti+V)-40масс.%Ti; 3- (Ti+V)-30масс.%Ti; 4- (Ti+V)-20масс.%Ti

Таблица 7 – Интервалы давлений, соответствующие интервалам относительных плотностей шихтовых смесей на основе боридов титана

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

### 3.2 Изучение температуры и скорости горения

В работе были экспериментально исследованы температура и скорость горения составов: (Ti+V)-*x*Ti (*x* = 20-50 масс.%), (Ti+2V)-*x*Ti (*x* = 20-80 масс.%). Результаты термопарных измерений температуры горения для состава (Ti+V)-30масс.%Ti с относительной плотностью  $\rho_{отн} = 0,43$  представлены на рисунке 32. Термопары устанавливались на расстоянии 15 мм друг от друга. Время прохождения фронта горения через точки установки термопар фиксировалось (на

температурном профиле эти точки соответствуют максимуму). Зная время и расстояние между термопарами, рассчитывалась скорость.

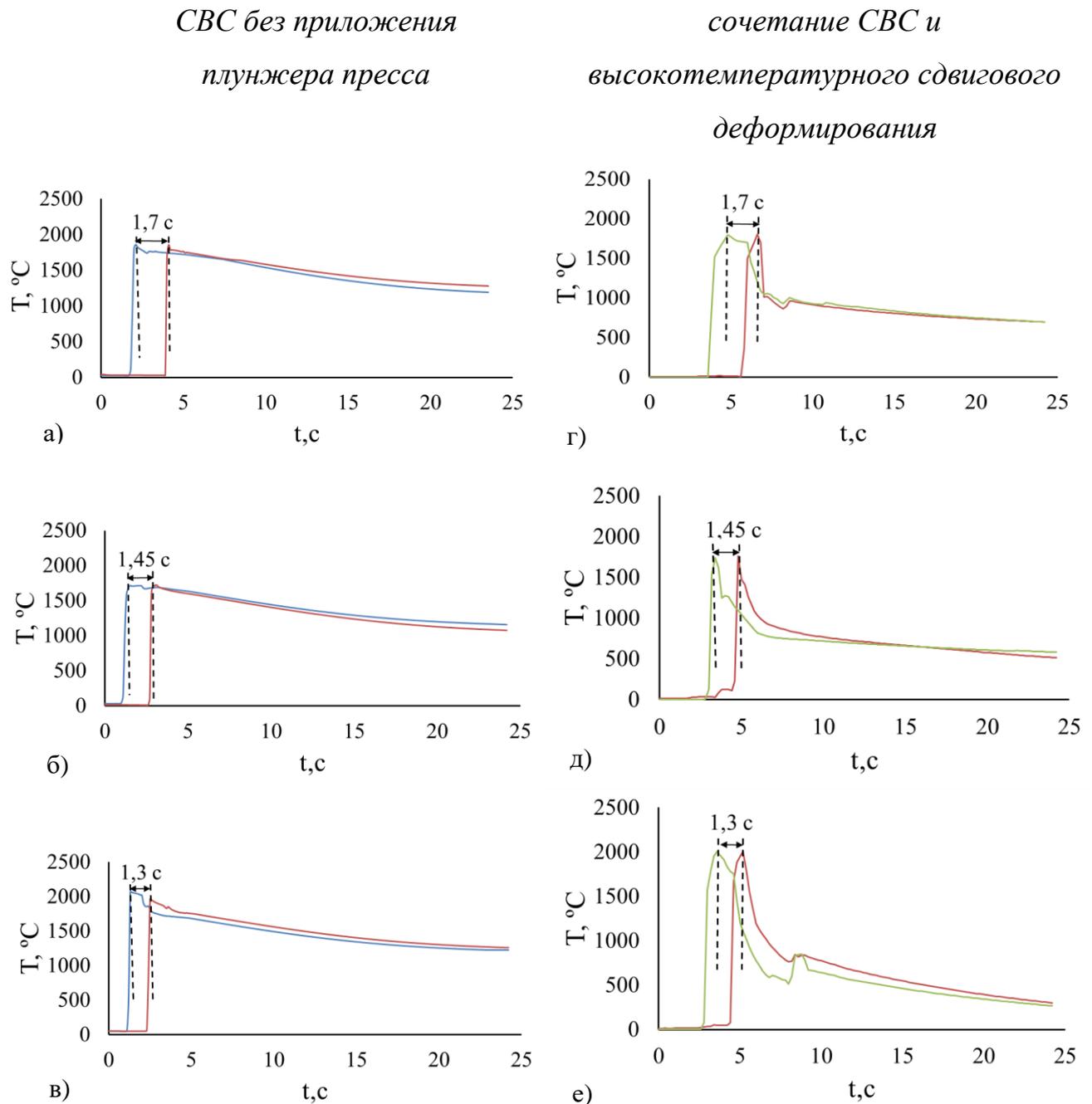


Рисунок 32 – Температурные профили горения состава (Ti+V)-30масс.%Ti с  
исходной компонентой порошка титана:

а) ПТМ, б) ПТОМ, в) ПТС, г) ПТМ, д) ПТОМ, е) ПТС

Заготовка для проведения СВС была изолирована асбестовой тканью, что позволяет снизить теплопотери при горении (рисунок 32 а,б,в). При сочетании СВС и высокотемпературного сдвигового деформирования, контакт с плунжером пресса

увеличивает кондуктивный теплоотвод, что приводит к более резкому падению температуры при сжатии (рисунок 32 г,д,е).

При СВС большое влияние на процессы горения оказывает относительная плотность шихтовой заготовки. Для проведения экспериментов шихтовая заготовка прессовалась с минимальным значением относительной плотности, при котором она сохраняла свою целостность, форму и прочность во время процесса теплоизоляции (оборачивание в асбестовую ткань) и укладки в установку «ТЕСТ». Для смесей с исходным порошком титана дисперсностью <45 мкм и <120 мкм  $\rho_{отн}=0,41$ , при дисперсности титана <240 мкм  $\rho_{отн}=0,43$ . На каждую точку относительной плотности проводилось по 5 экспериментов, шаг увеличения относительной плотности составил 0,01. Для вычисления скорости горения была применена следующая формула академика А.Г. Мержанова:

$$U=u_0(1+\Delta l/l); \quad (13)$$

где  $U$  – истинная скорость горения,  $u_0$  – наблюдаемая скорость горения,  $e=\Delta l/l$  – относительное удлинение образца-деформация.

В результате проведения экспериментальных работ были выявлены зависимости скорости и температуры горения изучаемых составов от относительной плотности шихтовой заготовки (рисунок 33).

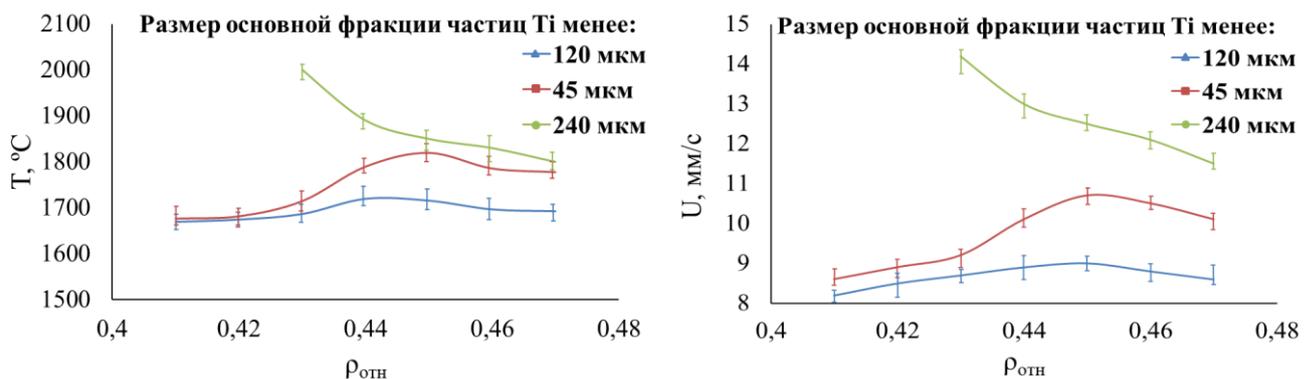


Рисунок 33 – Зависимость скорости и температуры горения от плотности шихтовой заготовки состава (Ti+V)-30масс.% Ti

Увеличивая относительную плотность шихтовой заготовки от 0,41 до 0,45 температура горения повышается на 150 °С (для смеси с Ti < 45 мкм) и на 90 °С (для смеси с Ti < 120 мкм). Последующее увеличение относительной плотности

приводит к падению температуры горения. Увеличивая относительную плотность шихтовой смеси ( $Ti < 240$  мкм) от 0,41 до 0,47 температура горения понижается. Получить возрастающую температурную ветвь не удалось, поскольку шихтовая заготовка не спрессовывалась при более меньших значениях давления. Таким образом, с увеличением относительной плотности шихтовой заготовки возрастает контакт между исходными реагентами, тем самым возрастает теплопроводность смеси, и теплопотери. Последующее повышение  $\rho_{отн}$  увеличивает контакт между исходными частицами до такой степени, что при СВС также возрастает кондуктивная теплопередача не только к реагентам, но и к пресс-оснастке.

Для изучаемого состава  $(Ti+B)-30\text{масс.}\%Ti$  установлено, оптимальная относительная плотность шихтовых заготовок для успешной реализации СВС-экструзии и меньшей выбраковке стержней по качеству:  $\rho_{отн} = 0,43$  для смесей с исходным порошком  $Ti < 240$  мкм, и  $\rho_{отн} = 0,45$  для смеси с исходным порошком  $Ti < 120$  мкм и  $Ti < 46$  мкм. Увеличению температурно-временного интервала способности материала к высокотемпературному сдвиговому деформированию соответствует наибольшая температура горения. В результате повышения температуры горения выбранного состава повышается качество экструдированных стержней и повышается воспроизводимость процесса СВС-экструзии. Полученные значения скорости и температуры горения показаны в таблице 8.

Таблица 8 – Скорость и температура горения состава  $(Ti+B)-30\text{масс.}\%Ti$

Дисперсность порошка Ti	ПТОМ (<45мкм)	ПТМ(80-120мкм)	ПТС(<240мкм)
Температура горения, °С	1750	1700	2000
Скорость горения, мм/с	11	9	13

На рисунке 34 приведена зависимость температуры горения шихтовых смесей  $(Ti+B)-x\text{масс.}\%Ti$  от доли металлической связки. В экспериментах использовался аморфный бор марки Б-99А и титан трех различных марок: ПТОМ, ПТМ и ПТС. Для таблеток каждого состава предварительно было найдено оптимальное значение относительной плотности. Выделившаяся при горении энергия экзотермической реакции расходуется на плавление избыточного титана.

При увеличении доли металлической связки повышаются теплотери энергии, что приводит к монотонному снижению температуры горения шихтовой смеси.

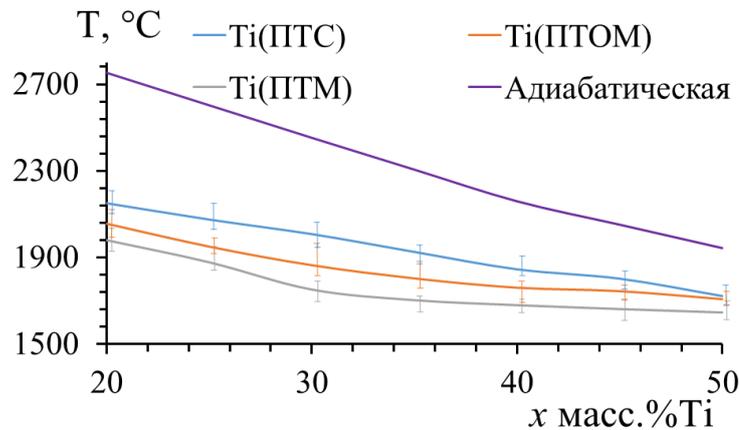


Рисунок 34 – Зависимость температуры горения шихтовых смесей (Ti+V)-  
xмасс.%Ti от доли металлической связки

На рисунке 35 приведена зависимость температуры горения шихтовых смесей (Ti+2V)-xмасс.%Ti от доли металлической связки. В экспериментах использовался аморфный бор марки А и титан марки ПТС. Для заготовок каждого состава предварительно было найдено оптимальное значение относительной плотности. При содержании в материале металлической связки менее 60масс.% возникает избыток бора. Доля центров кристаллизации частиц TiV<sub>2</sub> в объеме синтезированного материала экстремально увеличивается, при этом не происходит распад на TiV и Ti. Как следствие, это приводит к скачкообразному повышению температуры горения.

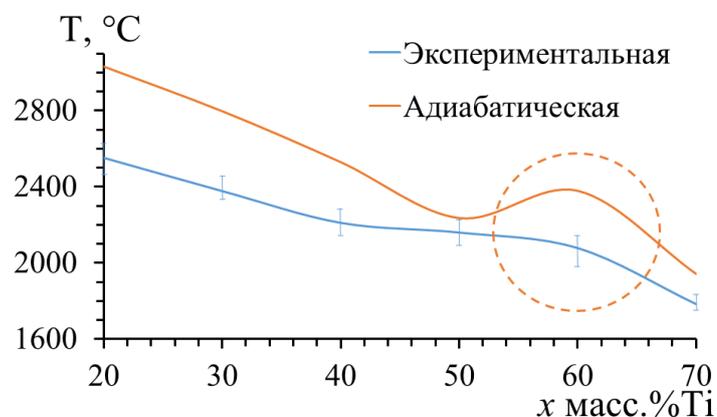


Рисунок 35 – Зависимость температуры горения шихтовых смесей (Ti+2V)-  
xмасс.%Ti от доли металлической связки

На рисунке 36 приведена зависимость температуры горения шихтовых смесей  $(Ti+2B)$ - $x$ масс.%(Fe-Ti) от доли комплексной металлической связки. В экспериментах использовался аморфный бор марки Б-99А и титан марки ПТС. Для таблеток каждого состава предварительно было найдено оптимальное значение относительной плотности. Температура горения составов с комплексной связкой ниже на  $\sim 100$  °С по сравнению с составами с однофазной связкой Ti. Однако, температура плавления Fe меньше, чем Ti, что и позволило увеличить температурно-временной интервал переработки материалов в процессе СВС-экструзии.

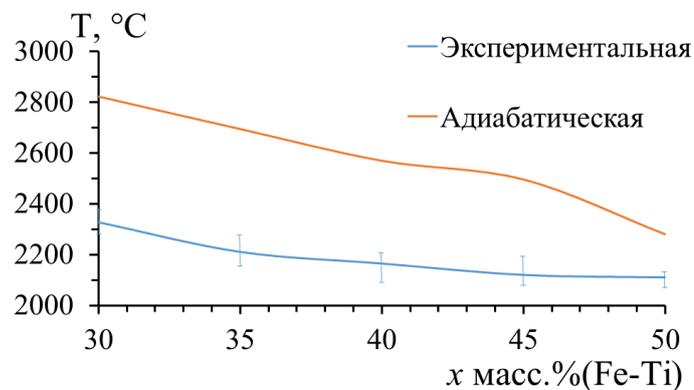


Рисунок 36 – Зависимость температуры горения шихтовых смесей  $(Ti+2B)$ - $x$ масс.%(80 масс.% Fe-20 масс.% Ti)

### Выводы по главе 3:

- Изучены реологические характеристики порошковых смесей Ti, B и Fe в зависимости от их массового соотношения, при холодном одноосном уплотнении в режиме постоянной скорости плунжера прессы. Определены реологические характеристики исследуемых смесей, в том числе модуль и коэффициент сжимаемости, а также конечное значение деформации линейного участка. Установлено, что при снижении массовой доли связки наблюдается сужение интервала и снижение уровня давления, необходимого для формирования целостной шихтовой заготовки и обеспечения наибольшей температуры горения в режиме СВС. Для составов  $TiB-xTi$  ( $20 \leq x \leq 40$ ),  $TiB_2-xTi$  ( $20 \leq x \leq 50$ ) и  $TiB_2-x(Fe-Ti)$  ( $30 \leq x \leq 50$ ) экспериментально выявлены оптимальные интервалы давлений

прессования, обеспечивающие оптимальную относительную плотность шихтовых заготовок для последующего проведения СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия.

- Исследовано влияние соотношения исходных компонентов, дисперсности, и плотности шихтовой заготовки на температуру и скорость горения порошковых материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связками. Установлено, что при увеличении доли однофазной связки на основе Ti, температура и скорость горения монотонно снижаются вплоть до состава TiV<sub>2</sub>-60масс.%Ti, а при наличии титановой связки больше 60 масс.% происходит экстремально быстрое снижение температуры горения, что говорит о преобладании реакции  $TiV_2 + Ti \rightarrow 2TiV$ . Установлено, что при использовании комплексной связки (Fe-Ti) зависимость температуры горения от доли (Fe-Ti) носит монотонно убывающий характер.

## Глава 4. Механизмы формирования, фазо- и структурообразования материалов на основе боридов титана в условиях процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования

### 4.1 Фазообразование боридов титана in-situ

Анализ результатов, полученных методом время разрешающей рентгеновской дифракции, показывает, что процесс формирования конечного продукта в режиме СВС осуществляется последовательно и реализуется в две стадии, отвечающим перитектическому и эвтектическому превращениям [151]. Дифракционная картина, отражающая последовательность фазообразования при горении шихтовой смеси (Ti+V)-30масс.%Ti представлена в виде двухмерного поля в координатах угол – время (рисунок 37).

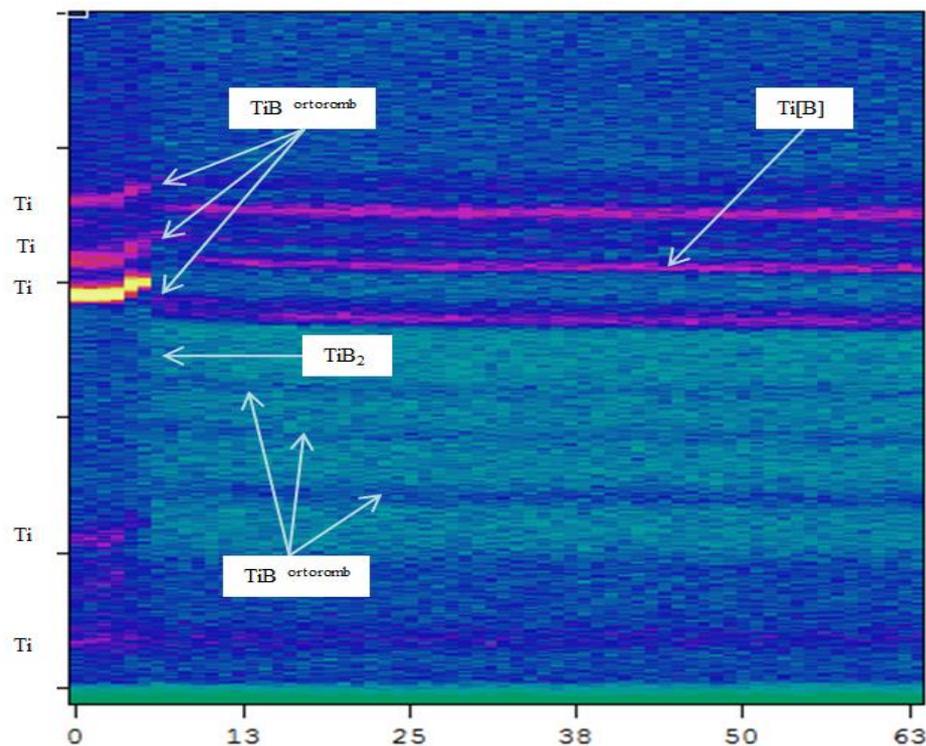


Рисунок 37 - Последовательность рентгенограмм при горении состава (Ti+V)-30масс.%Ti

Как показано на рисунке 38, до воспламенения смеси (времена 0-5 с) на рентгенограммах отображается только титан. Фронт горения проходит через область рентгеновского излучения, и в это время наблюдается смещение пиков титана, а затем уменьшение до уровня фона интенсивности дифракционных линий

титана. На 6 секунде наблюдения на дифракционном поле возникают интенсивные линии, угловое положение которых соответствует линиям фазы орторомбического TiB (PDF card № 000-73-2148), а также линия (101) фазы TiB<sub>2</sub> (PDF card № 000-35-0741). Интенсивность линии TiB<sub>2</sub> незначительна и в течение 1 секунды она исчезает с дифракционного поля. Следовательно, кристаллизация моноборида титана происходит в соответствии с фазовой диаграммой (рисунок 37) по перитектическому превращению при T=2200 °C, из расплава Ti-B. Состав расплава близок к точке перитектики, что подтверждается наличием слабой линии TiB<sub>2</sub>, существующей короткое время. Таким образом, реакция образования моноборида титана является определяющей при распространении волны горения. По истечении 2 - 3 секунды после прохождения фронта на дифракционном поле появляется интенсивная линия, угловое положение которой соответствует линии (101) фазы α-Ti. Согласно фазовой диаграмме при T=1540 °C происходит кристаллизация эвтектики β-Ti – TiB. Однако, на дифракционном поле не наблюдаются линии (111) 2θ=38.400 и (200) 2θ=44.640 фазы β-Ti. Сопоставление данных TRXRD (рисунок 36) и результатов РФА конечного продукта (рисунок 38), приводит к выводу, что бор является стабилизатором α-фазы и при кристаллизации образуется твердый раствор бора в α-Ti. После 9 секунды наблюдения дифракционная картина не меняется, что говорит о завершении процессов фазообразования в материале. При дальнейшем снижении температуры в течении нескольких секунд образовавшиеся вискеры моноборида титана несколько укрупняются. В результате материал состоит из упрочняющей фазы моноборида титана, расположенной в матрице твердого раствора бора в титане.



смачивания. Самопроизвольная гомогенизация шихтовой смеси способствует понижению размера частиц с 45 мкм до 0,1-1 мкм. Дополнительное «перемешивание» в зоне прогрева позволяет повысить скорости распространения фронта и скорости тепловыделения в волне горения. Время нахождения титана в жидком состоянии, как видно из термограммы, составляет не более 1 с. После чего титан представляет не закристаллизовавшуюся пластичную металлическую массу. Уменьшение температуры горения до температуры плавления титана, за счет повышения доли свободного титана, приводит к тому, что взаимодействие реагентов происходит по типу реакционной диффузии. При этом имеет место быть недореагирование исходных реагентов. Образование частиц  $TiB_2$  и  $TiB$  начинается непосредственно в волне горения и продолжается уже за ее фронтом, где титановая матрица находится уже в пластичном состоянии. Было установлено, что формование материала возможно при достижении им температуры 0,7-0,9 от температуры плавления матрицы (в данном случае титана). В этот момент (пятнадцатая секунда на рисунке 39) материал состоит из пластичной матрицы титана с распределенными в ней частицами боридов титана, которые по мере охлаждения укрупняются в размерах.

Время нахождения изучаемого материала в пластичном состоянии составляет около 4 с (интервал с 15 по 19 с). Именно в этот температурно-временной интервал материал обладает пластичными свойствами и необходимо прикладывать внешнее давление для получения компактного материала (композита). Если на материал в этот момент воздействовать сдвиговым деформированием, реализуемом в методах свободного СВС-сжатия или СВС-экструзии, то будет происходить за счет сдвига ориентация макрообъемов и вискероов  $TiB$  вдоль направления течения материала. Подобное ориентирование вискероов борида титана было отмечено в работах [128, 152-153]. Также стоит отметить, что за счет сдвигового деформирования происходит залечивание образовавшихся пор, трещин и дефектов, что положительным образом сказывается на свойствах компактного материала. После 19 с наблюдения материал

затвердевает и теряет пластичные свойства, что приводит к его хрупкому разрушению при приложении внешних нагрузок.

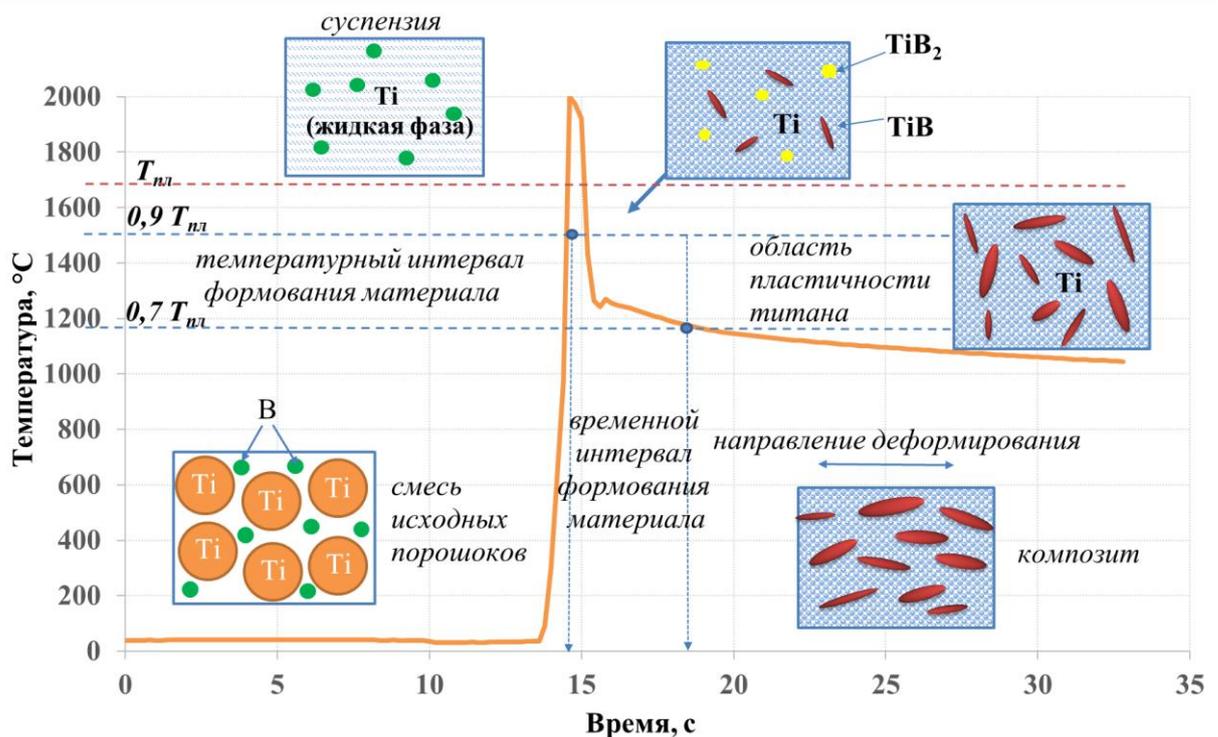


Рисунок 39 - Эволюция структуры синтезируемого материала при горении и последующем формовании

Образование жидкой фазы титана при синтезе материалов на основе боридов титана значительно интенсифицирует процесс горения за счет улучшения контактов между реагентами и ускорения диффузионных процессов. Как показали исследования, доля жидкой фазы существенным образом зависит от количества свободного титана в исходной шихте и исходной температуры нагрева. На основе проведенных термодинамических расчетов было установлено, что при синтезе исходных порошков бора и титана существует предельное содержание свободного титана, при котором при горении он находится в двух состояниях: расплавленном и твердом (рисунок 40). Это зависит от температуры горения изучаемого состава. Как показали расчеты с увеличением доли свободного титана в исходном составе адиабатическая температура горения снижается. Это происходит за счет того, что основной вклад в тепловыделения при горении вносит взаимодействие титана с

бором. Свободный титан при этом является инертным и при плавлении забирает часть тепла.

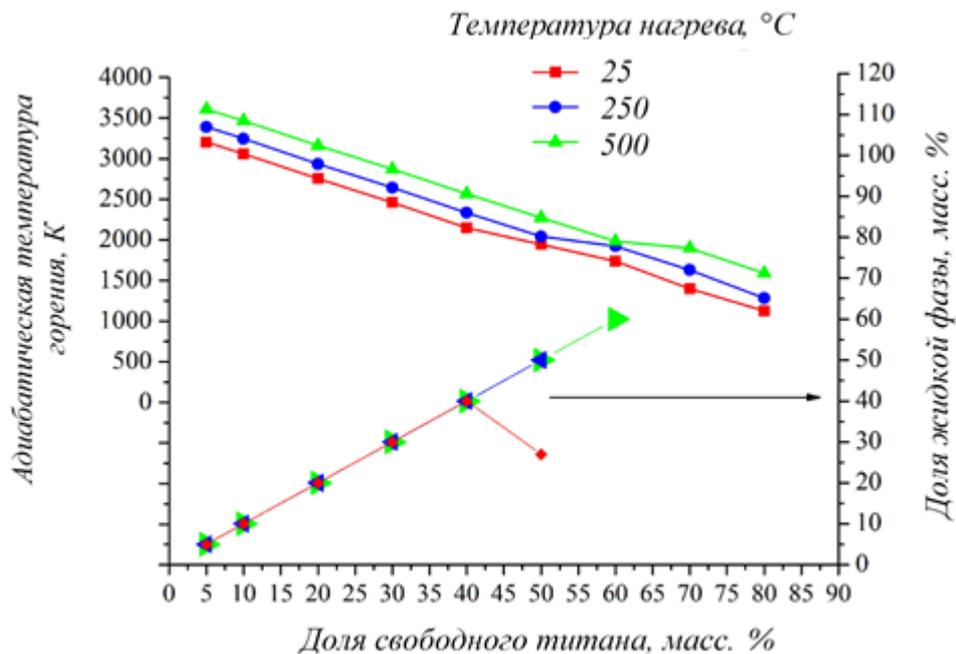


Рисунок 40 – Зависимости адиабатической температуры горения и доли жидкой фазы титана от содержания свободного титана в исходном составе

Увеличение температуры горения возможно путем предварительного нагрева исходного состава. Однако для выбранных составов нагрев возможен до 500 °С. Дальнейшее повышение температуры при нагреве приводит к тепловому взрыву. Исходя из термодинамических расчетов можно сделать вывод, что повышение температуры горения прямо пропорционально нагреву исходного состава.

Для состава (Ti+V)-Ti без предварительного нагрева исходной заготовки при содержании свободного титана 40 масс.% почти весь титан будет находиться в расплавленном состоянии. Увеличение свободного титана до 50 масс.% приводит к снижению доли жидкой фазы до 30 масс.% за счет снижения температуры горения, что говорит о недореагировании исходных компонентов. При дальнейшем увеличении доли свободного титана инициирование горения становится невозможным. Нагрев исходных составов приводит к увеличению до 60 масс.% порогового содержания свободного титана, находящегося в жидком состоянии.

### 4.3 Особенности формирования материалов на основе боридов титана

На рисунке 41 представлены результаты проведения экспериментов по изучению формуемости для материалов системы Ti-2В на основе составов: TiB<sub>2</sub>-20масс.%Ti, TiB<sub>2</sub>-30масс.%Ti, TiB<sub>2</sub>-40масс.%Ti, выбранных как наиболее перспективные по результатам проведенных ранее термодинамических, кинетических и реологических исследований.

Как следует из представленных графиков, в зависимости от времени задержки проявляется экстремальный характер формуемости, что прямо связано с макропластичным течением синтезированного материала. Результаты экспериментов показали, что оптимальный температурно-временной интервал, в котором материал обладает пластичностью, достигается через 3-4 секунды после прохождения фронта горения. С повышением содержания доли титана температурно-временной интервал пластичности синтезированного материала увеличивается. В течение последующих 6 секунд происходит ощутимое снижение макропластичности и, как следствие, резкое снижение формуемости синтезированного материала.

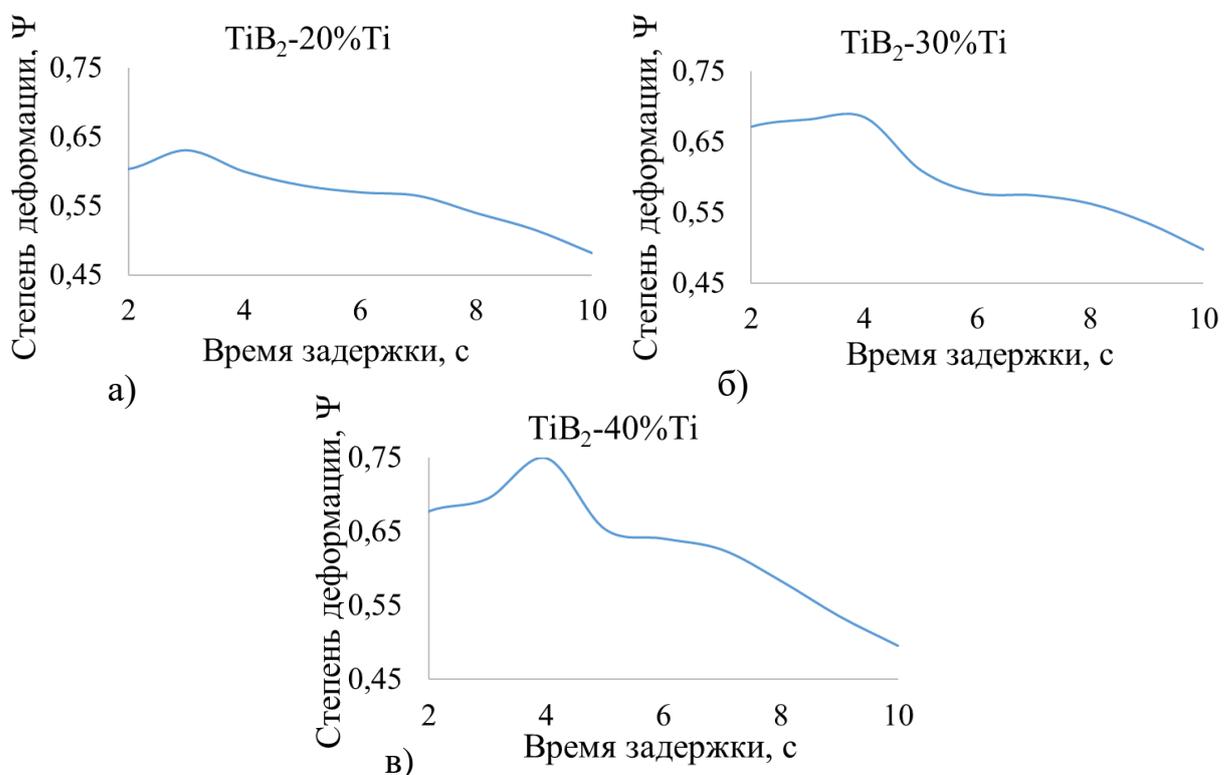


Рисунок 41 – Зависимость степени деформации от времени задержки для составов: а) TiB<sub>2</sub>-20масс.%Ti; б) TiB<sub>2</sub>-30масс.%Ti; в) TiB<sub>2</sub>-40масс.%Ti

Экспериментальным путем было установлено, что время выдержки образцов под давлением не должно превышать 2 с. После превышения этого порогового значения во всем объеме материала зарождается множество трещин из-за накопления напряжений и большой разницы коэффициентов термического расширения Ti и TiB<sub>2</sub>.

На рисунке 42 представлены результаты экспериментального исследования особенностей формования материалов системы Ti-B, проведенного при варьировании скоростей плунжера пресса в диапазоне  $V = 10-90$  мм/с. Время задержки выбиралось оптимальным для каждого изучаемого состава, согласно результатам предыдущих экспериментов.

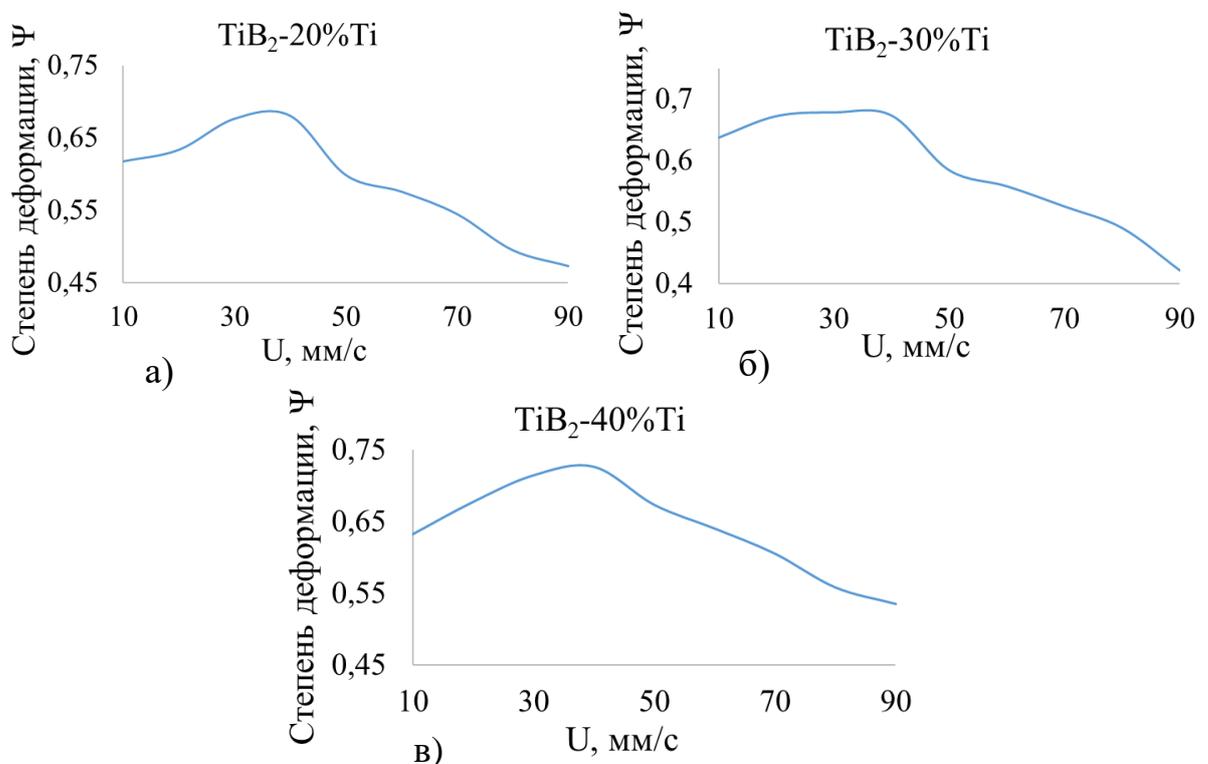


Рисунок 42 – Результаты влияния скорости перемещения плунжера пресса на степень деформации материала: а) TiB<sub>2</sub>-20масс.%Ti; б) TiB<sub>2</sub>-30масс.%Ti; в) TiB<sub>2</sub>-40масс.%Ti

Устойчивый режим формования образцов соответствует скорости плунжера пресса  $30 < V \leq 40$  мм/с. Обеспечение оптимального диапазона скорости плунжера пресса позволяет получить образцы с гладкой бездефектной поверхностью. С увеличением скорости плунжера повышается полнота выдавливания, но при этом

наблюдается неустойчивый режим формования с множеством трещин и высокой пористостью материала. В результате понижения скорости плунжера пресса до менее чем 30 мм/с интенсивность теплоотвода многократно возрастает, образуется дефектная поверхность, высокие внутренние напряжения, при этом возможен распад пластин на несколько частей. Пористость пластин измерялась гидростатическим методом. Установлено, что наименьшее значение пористости в полученных изделиях составило 5%, которая была достигнута при формовании со скоростью  $U = 40$  мм/с. Также на периферии пластин имеется дефектный слой порядка 10 мм, который в дальнейшем будет удален механическим образом. С этой целью необходимо использовать пресс оснастку больших диаметров.

Свободное СВС-сжатие реализуется при достаточно малых давлениях (порядка 50 МПа). Проведенные эксперименты показывают, что влияние давления прессования, оказываемого на материал на основе Ti-B плунжером пресса, носит незначительный характер после достижения  $P = 40$  МПа (рисунок 43).

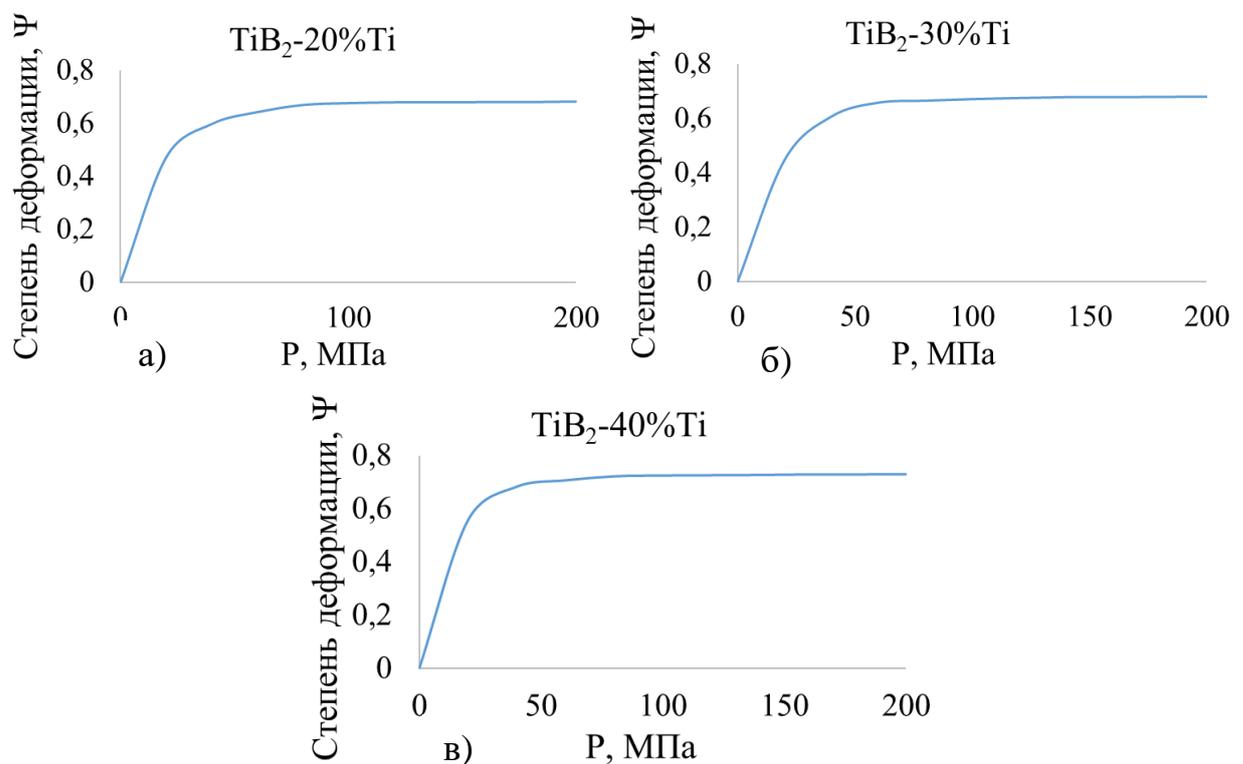


Рисунок 43 – Влияние давления прессования на степень деформации материала:

а) TiB<sub>2</sub>-20масс.%Ti; б) TiB<sub>2</sub>-30масс.%Ti; в) TiB<sub>2</sub>-40масс.%Ti

Экспериментально установлено, что на степень деформации большое влияние оказывает не только доля жидкофазных продуктов СВС, но и пластичность самой связки. С увеличением доли содержания комплексной связки (Fe-Ti) увеличивается способность материала к формованию (рисунок 44). При чем, степень деформации выше, в сравнении с составами, содержащими однофазную связку Ti. Возможной причиной такого поведения является образование интерметаллидных соединений между железом и титаном.

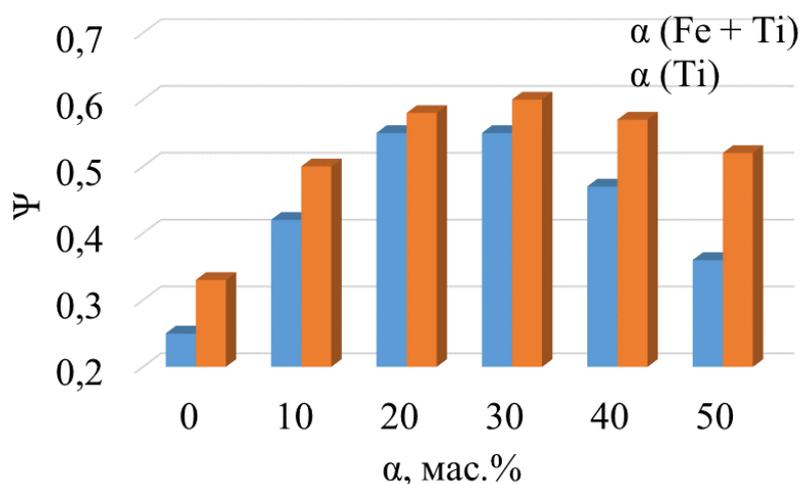


Рисунок 44 – Зависимость степени деформации синтезированного материала от доли однофазной и комплексной связки (Fe-Ti)

Как показали эксперименты в условиях горения и последующего высокотемпературного сдвигового деформирования формирование материалов на основе TiB-xTi возможно даже без наличия свободного титана в конечном материале. Это происходит за счет того, что в процессе фазо- и структурообразования образуется пластичный титан, который выполняет 2 роли: 1 – является пластичной массой, обеспечивающей возможность сдвигового деформирования слоев, друг относительно друга, 2 – вступает в реакцию с бором, образуя бориды титана. Повышая долю свободного титана в материале, увеличивается степень деформации, что говорит об улучшении его способности к формованию (рисунок 45). При этом идет конкуренция двух факторов: с одной стороны, доля пластичной матрицы возрастает, что улучшает формуемость

материала. С другой стороны, температура горения материала, за счет его разбавления инертной матрицей, снижается.

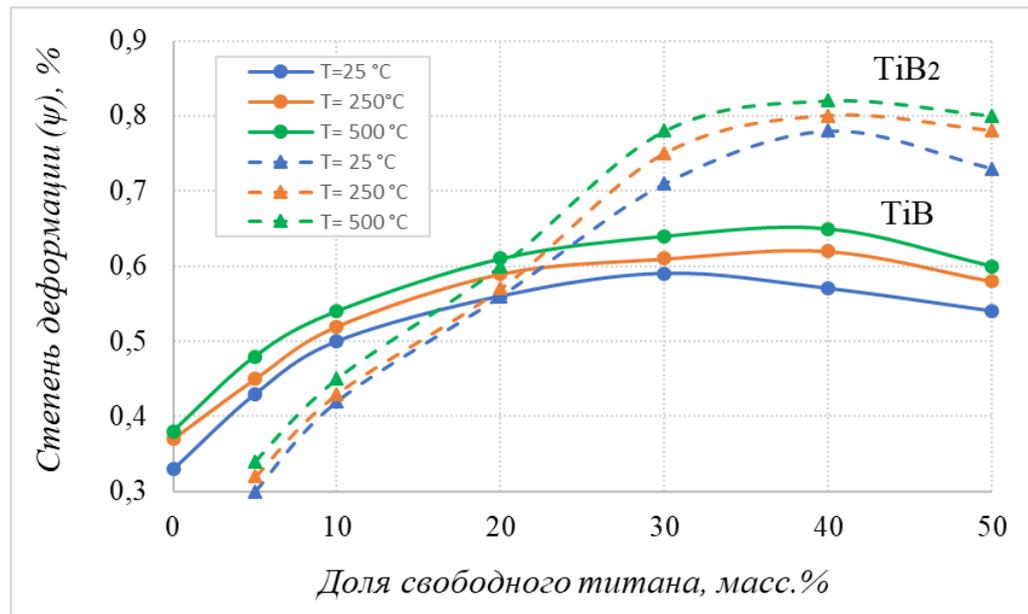


Рисунок 45 – Влияние доли содержания свободного титана и температуры нагрева исходного состава на степень деформации материала

Для материалов на основе TiB-*x*Ti существует оптимальное содержание свободного титана, при котором он обладает наилучшей способностью к формованию. Этот интервал равен 30-40 масс.%. Предварительный нагрев исходного состава приводит к повышению температуры горения, из-за чего повышается его пластичность и формуемость. Для сравнения приведем особенности формования материалов на основе TiB<sub>2</sub>-*x*Ti. В данном случае существует минимальное предельное значение свободного титана (*x*=5 масс.%), при котором этот материал способен к сдвиговому высокотемпературному деформированию. При меньшем содержании титана материал даже при нагреве не формуется, происходит его разрушение за счет того, что, при деформировании недостаточно объема пластичной связки. Стоит отметить, что материалы на основе TiB<sub>2</sub>-*x*Ti более тугоплавки чем на основе моноборида титана, и их степень деформации при малом содержании титана меньше. Температурно-временной интервал формования таких материалов становится более узким. Как показали эксперименты при содержании свободного титана более 20 масс.% происходит

резкое увеличение его способности к формованию, за счет увеличения доли пластичной матрицы в материале. В данном случае происходит проскальзывание частиц  $TiB_2$  друг относительно друга за счет наличия пластичной металлической матрицы. Установлено, что оптимальным содержанием свободного титана для материалов на основе  $TiB_2$ - $xTi$  является 30-50 масс.%.

#### 4.4 Особенности фазового состава материалов, полученных в различных условиях деформирования

На примере состава  $TiB$ -30масс.% $Ti$  приведем сравнительный анализ фазового состава продуктов синтеза, полученных в условиях: 1) СВС в атмосфере воздуха без приложения внешнего давления; 2) СВС в атмосфере аргона без приложения внешнего давления; 3) свободного СВС-сжатия; 4) СВС-экструзии.

После проведения СВС на воздухе (без приложения внешнего давления) синтезированный материал состоит из 6 фаз, моноборид титана  $TiB$  при этом является основной фазой (рисунок 46).

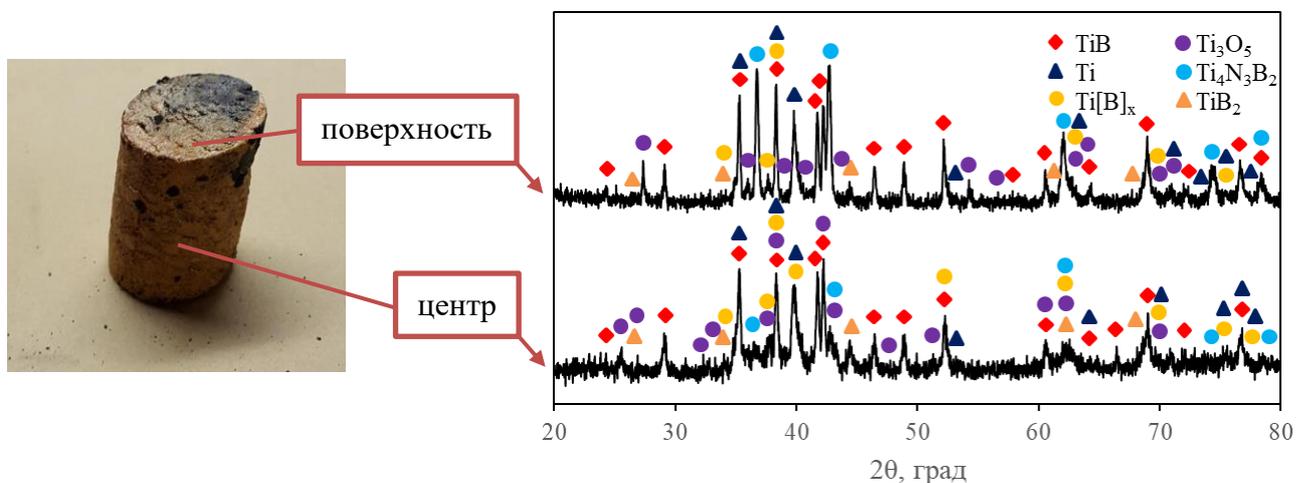


Рисунок 46 – Рентгенограмма материала  $TiB$ -30масс.% $Ti$ , полученного СВС в атмосфере воздуха, без приложения внешних сил

Характерной особенностью полученного в атмосфере воздуха материала, является наличие  $Ti_4N_3B_2$ , оксида титана  $Ti_3O_5$ ,  $TiB_2$ ,  $Ti$  и твердого раствора  $Ti[B]_x$ . Исходный состав смеси рассчитывался на получение конечного материала  $TiB$ -30масс.% $Ti$ , но в результате высокой химической активности титана и его взаимодействия с воздухом с образованием оксида и нитрида. В результате чего

возник избыток бора и недостаток титана для образования моноборида титана, и в материале остались зерна  $\text{TiB}_2$ . Учитывая химическую активность титана и то, что эксперименты проводились на воздухе, то при синтезе возможно образование твердых растворов кислорода или азота в титане. Для установления образования твердого раствора бора в титане были проведены эксперименты в защитной атмосфере гелия.

РФА образца состава  $\text{TiB}$ -30масс.% $\text{Ti}$  после синтеза в инертной атмосфере аргона (рисунок 47) без приложения давления, показал наличие фазы  $\text{TiB}$  (орторомбическая сингония, пространственная группа  $\text{Pmna}$ ),  $\text{TiB}_2$  и фазы на основе  $\text{Ti}$  (гексагональная сингония, пространственная группа  $\text{P63/mmc}$ ) (таблица 9).

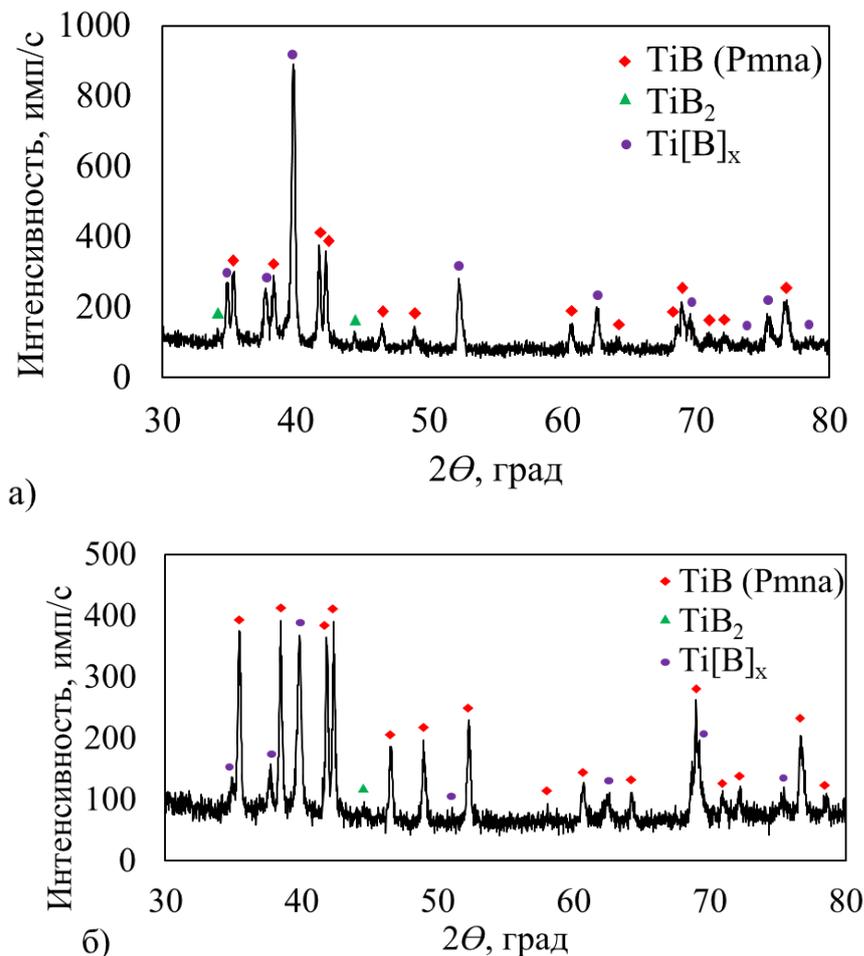


Рисунок 47 – Рентгенограммы материала состава  $\text{TiB}$ -30масс.% $\text{Ti}$  синтезированного в атмосфере аргона: а – поверхность; б – объем

Установлено, что дифракционные линии Ti существенно смещены в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметров ячейки и связано с образованием твердого раствора на основе титана. Вопрос об элементах В, О или N, вызывающих увеличение метрики ячейки титана, требует рассмотрения. Известно, что растворимость азота и кислорода в  $\alpha$ -Ti при комнатной температуре достигает 5-8 %, т.е. эти элементы образуют твердые растворы внедрения в титане. Параметры элементарной ячейки полученного твердого раствора  $Ti[B]_x$  близки к фазам  $Ti[N]_{0.3}$  и  $Ti[O]_{0.325}$  (таблица 10).

Таблица 9 – Фазовый состав материала TiB-30масс.%Ti после синтеза

Состав исходной смеси	TiB (Pmna), масс.%	TiB <sub>2</sub> , масс.%	Ti[B] <sub>x</sub> , масс.%
СВС в атмосфере аргона, без приложения внешнего давления (поверхность)	48	5	48
СВС в атмосфере аргона, без приложения внешнего давления (объем)	64	5	32

Таблица 10 – Параметры ячейки твердых растворов В, О, N в  $\alpha$ -Ti

Фаза	$\alpha$ -Ti PDF № 000- 044-1294	Ti[N] <sub>0.3</sub> PDF № 000- 041-1352	Ti[O] <sub>0.325</sub> PDF № 001- 073-1581	Ti[B] <sub>0.4</sub> [12]	Ti[B] <sub>x</sub> настоящая работа
a, Å	2,951	2,974	2,970	2,965	2,970
c, Å	4,683	4,792	4,775	4,770	4,778

В условиях синтеза, проводимого в инертной атмосфере, наличие O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, может быть связано с их присутствием на поверхности исходных порошков в адсорбированном состоянии, в замкнутом поровом пространстве или в виде окислов в случае кислорода. Оценка количества кислорода для образования твердого раствора Ti[O]<sub>0.325</sub> показывает, что при массе исходного образца порядка 10 г, требуется около 1 литра O<sub>2</sub>. Такое содержание кислорода на поверхности частиц исходной смеси в адсорбированном состоянии или в виде окислов маловероятно. Энергодисперсионный анализ порошка показал отсутствие азота и кислорода в составе синтезированного материала. Основными элементами, входящими в состав материала, являются Ti и В, содержание которых по результатам энергодисперсионного анализа составило 78 и 20% соответственно.

Присутствует также незначительное количество примесных элементов Fe и Al, 1,5 и 0,5% соответственно. Следовательно, образование твердых растворов Ti-N-O, за счет наличия в порах остатков воздуха исключено.

Растворимость бора в титане, согласно равновесной диаграмме состояний при нормальных условиях не превышает 0,05%. Вместе с тем известны экспериментальные работы, где доказывается существование твердых растворов бора в  $\alpha$ -Ti, в которых содержание B значительно превышает 0,05 % и достигает 8.3%. Параметры элементарной ячейки фазы твердого раствора Ti[B]<sub>0.4</sub>, ( $a = 2.965$  Å,  $c = 4.77$  Å) имеющего, как и  $\alpha$ -Ti гексагональную структуру, соответствуют параметрам ячейки фазы, полученной в настоящей работе (таблица 8). Можно предположить, что фаза, образовавшаяся в условиях СВС, является твердым раствором бора в  $\alpha$ -Ti. Микроструктура образца (рисунок 48) свидетельствует об образовании двухфазного композиционного материала. Серые частицы фазы TiB располагаются в светлой матрице на основе Ti.

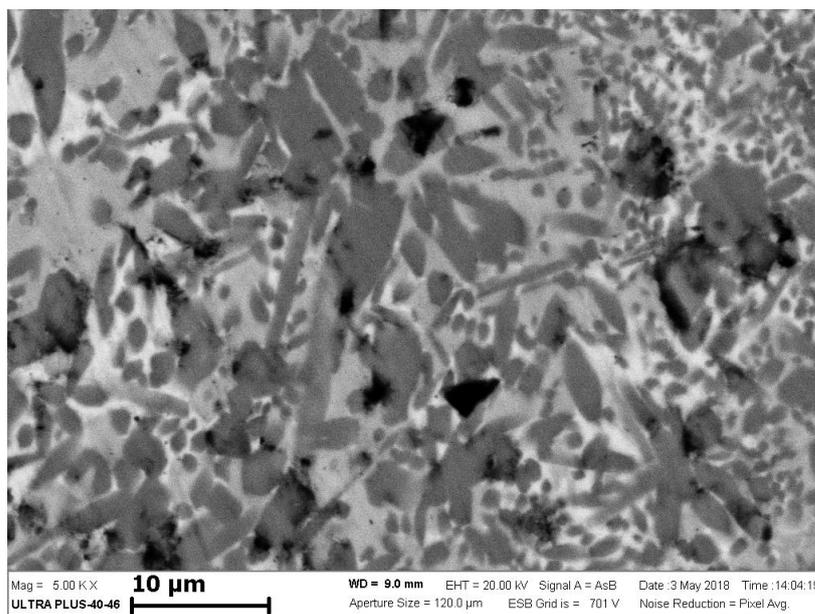


Рисунок 48 – Микроструктура материала состава TiB-30масс.%Ti, синтезированного в атмосфере аргона

В технологии СВС-экструзии контакт очага реакции с воздухом затруднен (рисунок 49в). Марка исходного порошка титана, а значит дисперсность и морфология частиц, влияют только на термодинамические характеристики

процесса СВС, при этом не оказывают значительного влияния на фазовый состав конечного продукта. В результате, экструдированные стержни состоят из основной фазы моноборида титана  $TiB$  и твердого раствора  $Ti[B]_x$  (рисунок 49в). Сочетание СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования приводит к тому, что материал растекается под действием плунжера прессы. Течение материала при экструзии обеспечивает равномерное распределение фаз во всем объеме материала. В результате чего, доля  $TiB_2$  в синтезированном материале снижается, и пики интенсивности исчезают с дифракционной картины.

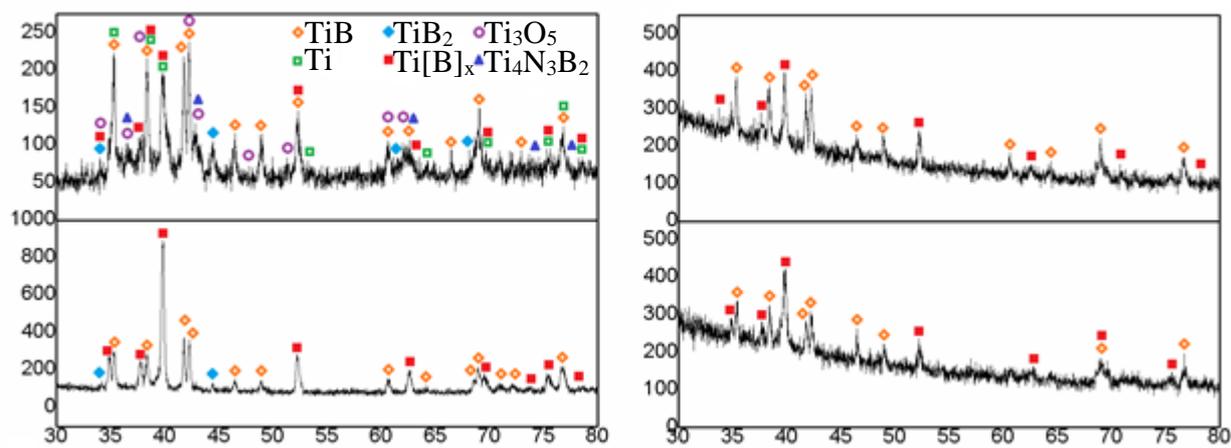


Рисунок 49 – РФА материала состава  $TiB$ -30масс.% $Ti$  синтезированного методом:

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

Известна работа Лепаковой О.К. [154], в которой подтверждается существование фаз  $TiB_{\sim 12}$ ,  $TiB_{\sim 55}$ ,  $TiB_{\sim 100}$ . Эти фазы образуются при сжигании смесей  $Ti$ - $B$  с содержанием бора более 40 масс.%. Фазы образуются локально, в наиболее обогащенных бором областях материала. В настоящей работе выбор исходного состава и сочетание СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования обеспечивает равномерное распределение фазового состава во всем объеме материала, что делает невозможным образование известных фаз  $TiB_{\sim 12}$ ,  $TiB_{\sim 55}$ ,  $TiB_{\sim 100}$ .

В программном комплексе «Буревестник» были рассчитаны параметры решетки  $TiB$ , полученного методом СВС на воздухе, методом СВС-экструзии и методом свободного СВС-сжатия (таблица 11). Наличие большого количества фаз

в образце, полученном на воздухе без приложения давления, приводит к тому, что на порядок возрастает погрешность при расчёте. Полученные значения метрик ячеек кристаллической решетки TiB соответствует теоретическим значениям, что говорит об отсутствии примесей.

Таблица 11 – Параметры ячейки TiB

Метод получения состава TiB-30масс.%Ti	Параметры ячейки TiB		
	a, Å	b, Å	c, Å
TiB (73-2148) <sub>орт</sub> (карточка PDF)	6,120	3,060	4,560
СВС без деформации, синтез на воздухе	6,120 (0,021)	3,055 (0,014)	4,564 (0,013)
СВС-экструзия	6,123 (0,005)	3,053 (0,005)	4,562 (0,049)
Свободное СВС-сжатие	6,113 (0,004)	3,049 (0,004)	4,559 (0,004)

#### Выводы по главе 4:

- Показано, что процессы фазо- и структурообразования в материалах на основе боридов титана протекают в условиях горения и последующего сдвигового высокотемпературного деформирования. Эти процессы существенным образом зависят от состава, температуры нагрева исходного состава и доли пластичной металлической связки в материале.
- Установлено, что формование материалов на основе моноборидов титана возможно без наличия свободного титана в конечном продукте синтеза, а на основе диборидов титана минимальное содержание составляет 5 масс.%. Показано, что формование происходит за счет образования промежуточной пластичной матрицы, которая выполняет две функции – пластификатора и реагента для образования упрочняющей фазы. При этом увеличение температурно-временного интервала нахождения материала в пластичном состоянии регулируется температурой нагрева и исходным составом.
- Экспериментально определены закономерности формуемости материалов на основе системы Ti-B и Ti-B-Fe. Для оптимизации технологии получения длинномерных стержней и крупногабаритных пластин из композиционных

материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связкой установлены интервалы времени задержки, в которых материал обладает максимальной способностью к сдвиговому деформированию. Доказана способность материала к формованию, определяемая пластичностью материала связки, а не только количеством жидкой фазы. С увеличением доли содержания комплексной связки (Fe-Ti) повышается способность материала к формованию. Образование интерметаллидных соединений железа и титана является возможной причиной возрастания уровня степени деформации, по сравнению с составами на основе однофазной связки Ti. Эти фундаментальные результаты позволят упростить задачу получения стержней методом СВС-экструзии и пластин методом свободного СВС-сжатия.

- Изучено влияние среды и различных условий деформирования материалов состава TiB-30масс.%Ti на фазовый состав продуктов синтеза. Установлено, что в процессе СВС на воздухе, высокая химическая активность титана приводит к образованию оксида и нитрида титана и TiB<sub>2</sub>. Установлено, что сочетание СВС и высокотемпературного сдвигового деформирования обеспечивает условия образования моноборида титана и твердого раствора бора в титане. Установлено, что увеличение метрики ячейки титана связано с образованием твердого раствора бора в титане  $\alpha$ -Ti[B].

## Глава 5. Практические приложения процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования

### 5.1 СВС-экструзия боридов титана с однофазной и комплексной связкой

#### 5.1.1 Особенности получения, строения, фазового состава и свойств полученных материалов на основе TiB/TiB<sub>2</sub> с однофазной связкой

Процесс получения стержней методом СВС-экструзии осуществлялся с использованием формующих матриц с различным углом и длиной формующего пояска (рисунок 50).

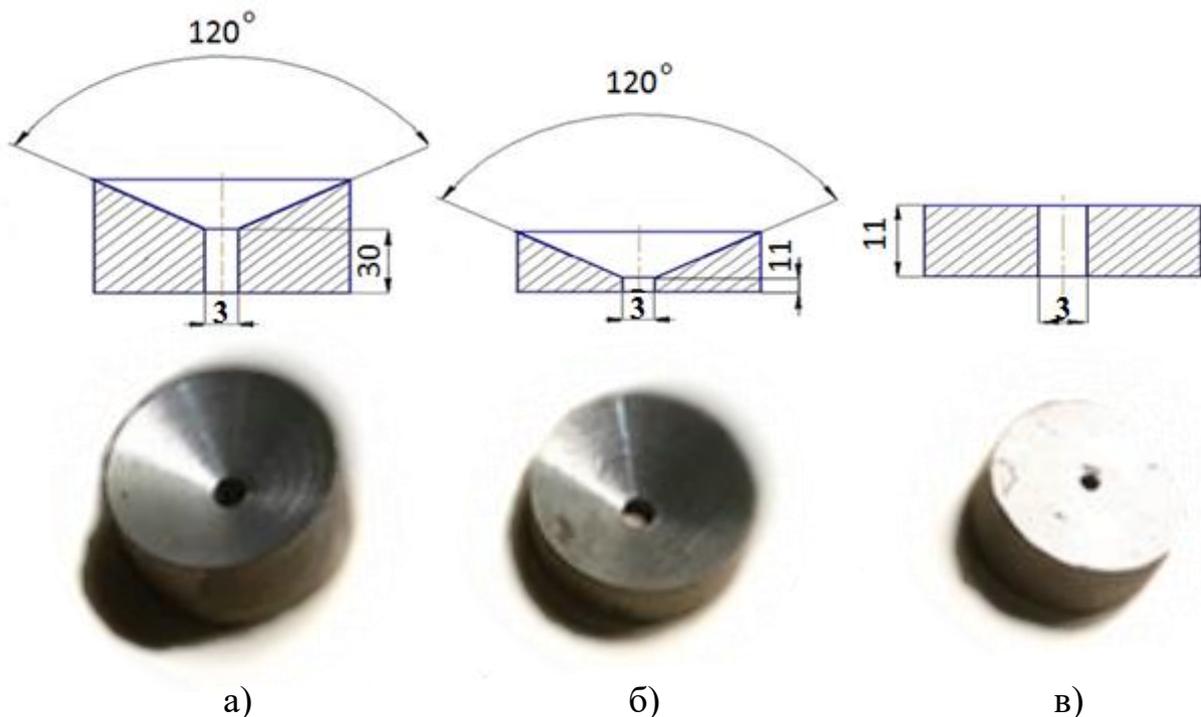


Рисунок 50 – а), б) формующая матрица с углом 120°, в) формующая матрица с

В настоящей работе установлены зависимости длины экструдированных стержней от времени задержки при использовании различных марок титана (рисунок 51а) [155] и при угле матрицы 120° и длине формующего пояска  $l=11$  и 30 мм. Использование формующей матрицы с меньшей длиной формующего пояска  $l=11$  мм (рисунок 50б), позволило добиться повышения длины экструдированного стержня до  $l = 257$  мм при использовании порошка титана марки ПТОМ и использовании матрицы с углом формующего пояска 30 мм (увеличение составило до 30 %). В настоящей работе установлено, что для системы Ti-B при малых

временах задержки ( $t_z < 2,5$  с) материал не успевает скомпактироваться и выдавливается в виде отдельных частей, а при более позднем приложении давления ( $t_z > 5$  с) материал теряет способность к высокотемпературному деформированию и застывает в области формующего пояска. Увеличение температурно-временного интервала формования изделия, в какой-то степени позволяет пренебречь теплотерями при СВС-экструзии. Как показано в работе [126] применение матрицы с углом  $180^\circ$  и длиной формующего пояска 11 мм (рисунок 50в) обеспечило еще большее снижение теплотерь, что позволило увеличить длину экструдированного стержня (рисунок 51в). Однако при этом стоит отметить, что в данном случае синтезированный материал практически не подвергается сдвиговому деформированию (рисунок 23).

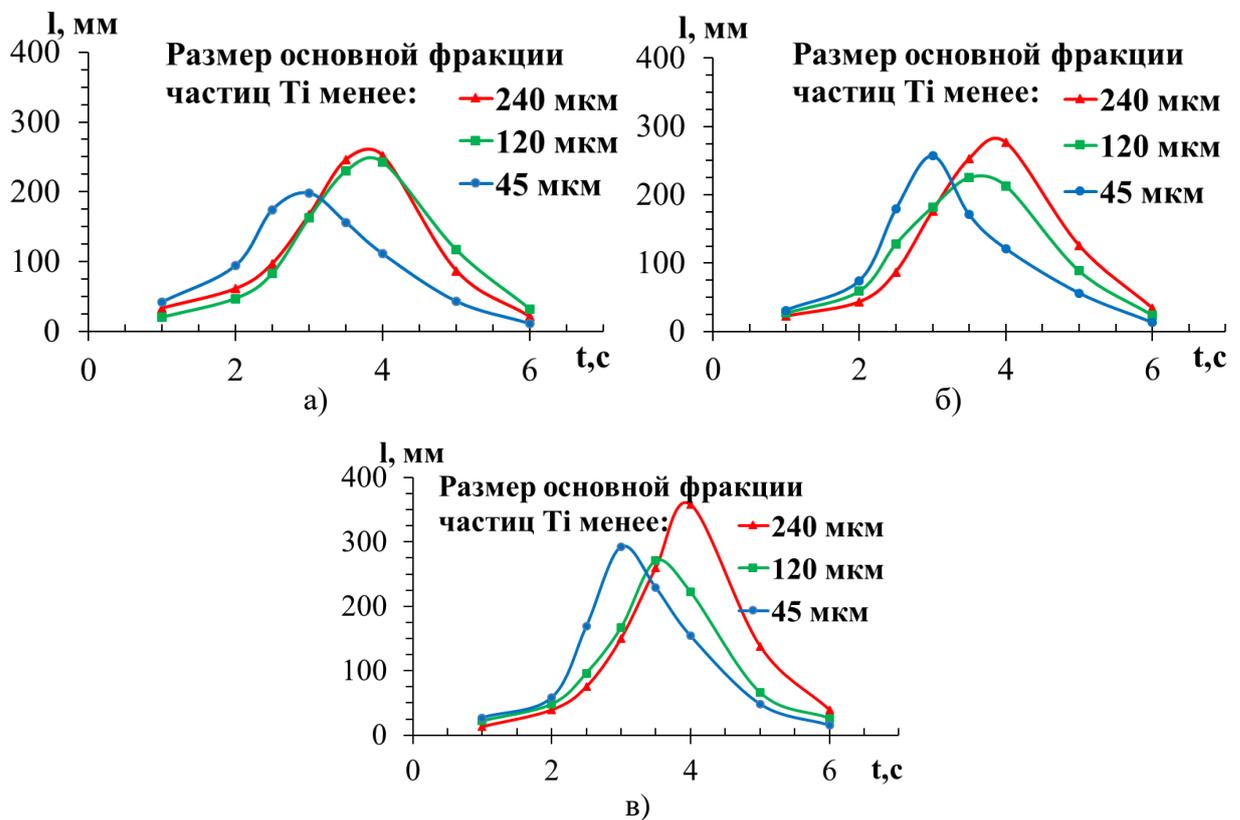


Рисунок 51 – Влияние времени задержки и дисперсности исходного порошка титана на длину экструдированных стержней состава TiB-30масс.%Ti

Оптимизация скорости плунжера пресса для получения стержней системы Ti-B методом СВС-экструзии осуществлялась в диапазоне  $V = 10-90$  мм/с. Эксперименты проводились с использованием матрицы с углом  $120^\circ$  ( $l=11$  мм) и

оптимальным временем задержки 4 с (рисунок 52). Таким образом, экспериментально установлена зависимость длины экструдированных стержней от скорости плунжера пресса. Диапазон скоростей плунжера пресса  $30 < V \leq 40$  мм/с для таких материалов является оптимальным, и обеспечивает устойчивое формование образцов с гладкой бездефектной поверхностью, который позволил повысить длину экструдированного стержня. Области малых  $V < 30$  мм/с и больших скоростей  $V > 40$  мм/с плунжера пресса соответствуют неустойчивому режиму формования изделия из материалов Ti-B. Стержни полученные при таких режимах скоростей имеют чешуйчатую поверхность и содержат множественные трещины. При скоростях ниже 30 мм/с происходит быстрая закупорка матрицы остывшим материалом. Большие теплопотери приводят к образованию дефектной поверхности и растрескиванию материала на несколько стержней малой длины. В области больших скоростей плунжера пресса ( $V > 40$  мм/с) материалу не достаточно времени для консолидации, а более резкое охлаждение материала приводит к образованию на поверхности чешуек.

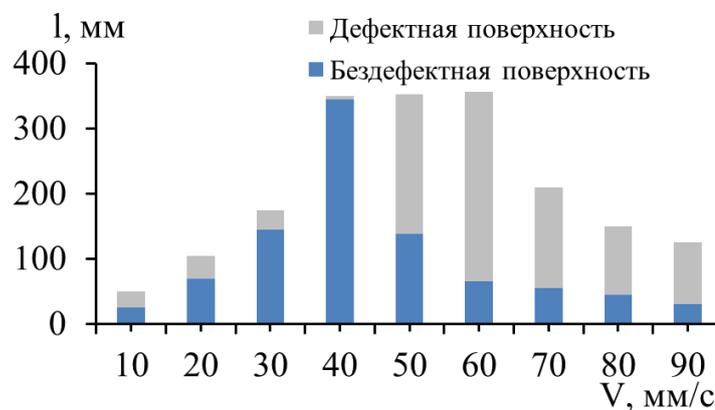


Рисунок 52 – Влияние скорости плунжера пресса на длину экструдированных стержней материалов состава TiB-30масс.%Ti

Для получения стержней из материалов системы Ti-B методом СВС-экструзии не требуется высоких значений прикладываемого плунжером пресса давления. При СВС-экструзии материала состава TiB-30масс.%Ti показано, что после достижения  $P = 40$  МПа влияние прикладываемого давления на длину экструдированных стержней незначительно (рисунок 53). Таким образом,

оптимизация технологических параметров, позволила повысить длину экструдированных стержней на 50 %.

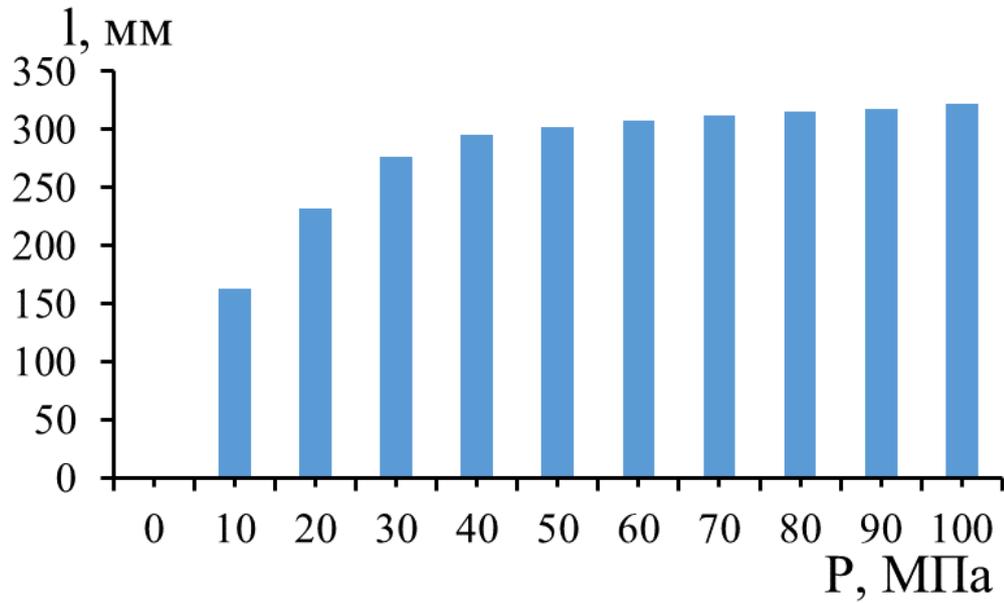


Рисунок 53 – Влияние давления прессования на длину экструдированных стержней из материалов состава TiB-30масс.%Ti

На рисунке 54 представлены фото полученных экспериментальных образцов.



Рисунок 54 – Образцы полученных стержней

В технологии СВС-экструзии контакт воздуха с очагом реакций затруднен (рисунок 55). Марка исходного порошка титана, а значит дисперсность и морфология частиц, влияют на термодинамические характеристики процесса СВС, при этом не оказывают значительного влияния на фазовый состав конечного продукта. В результате экструдированные стержни состоят из основной фазы борида титана  $TiB$  и твердого раствора бора в титане  $Ti[B]_x$ , как было ранее установлено.

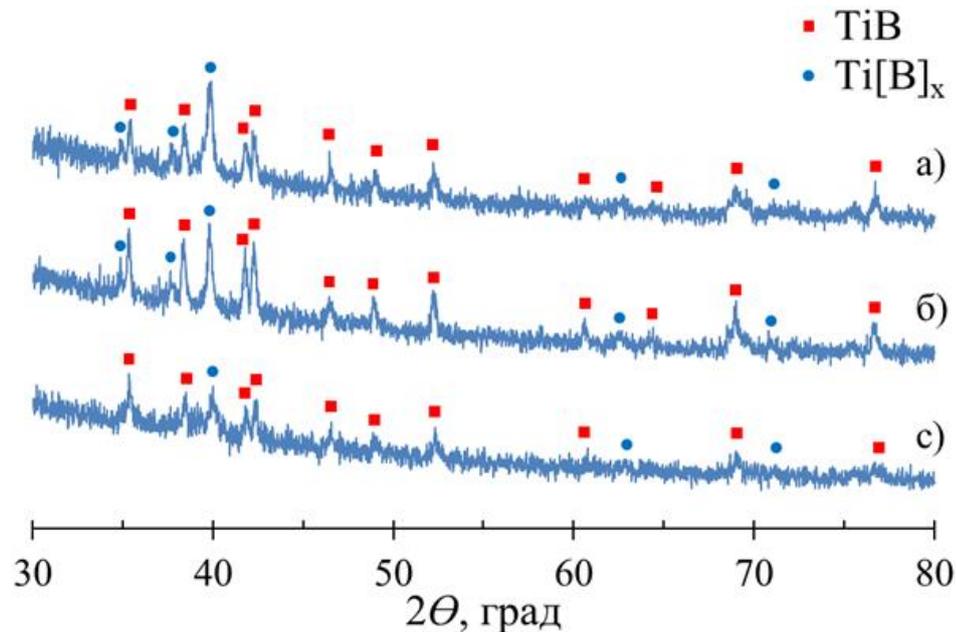
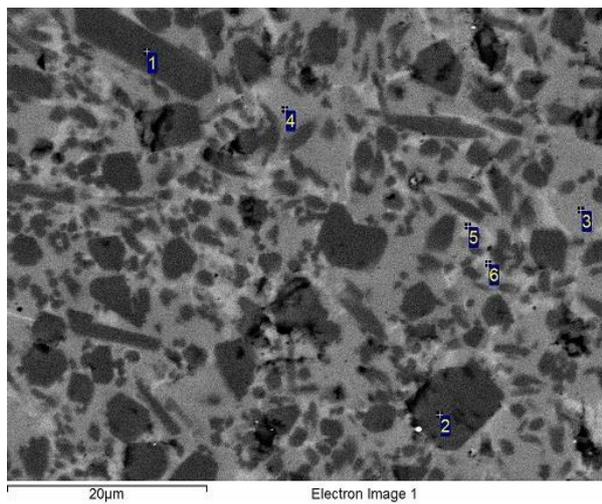


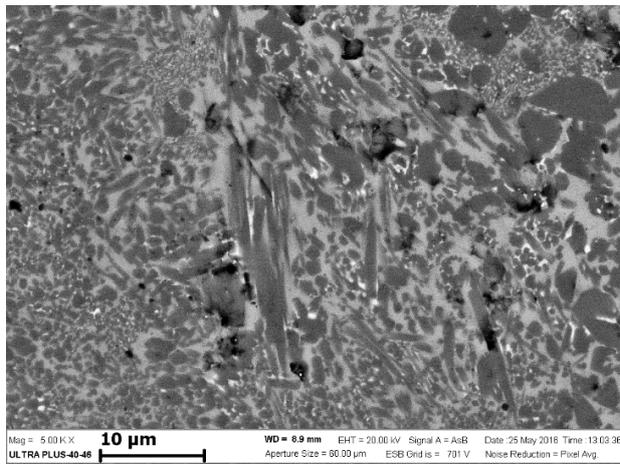
Рисунок 55 – Результаты РФА СВС-стержней состава  $TiB-30\text{mass.}\%Ti$ : а) с исходной компонентой титана марки ПТОМ; б) с исходной компонентой титана марки ПТМ; в) с исходной компонентой титана марки ПТС

На рисунке 56 представлена микроструктура поперечных шлифов стержней состава  $TiB-30\text{mass.}\%Ti$  с использованием в качестве исходной компоненты титана порошок трех промышленных марок: ПТОМ, ПТМ, ПТС. Наличие в материале таких элементов, как Al, Cr, Fe, Ni и W объясняется недостаточной чистотой исходных порошков. Углерод присутствует на поверхности шлифа от полировочных паст. Все примесные элементы содержатся менее чем 5%, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

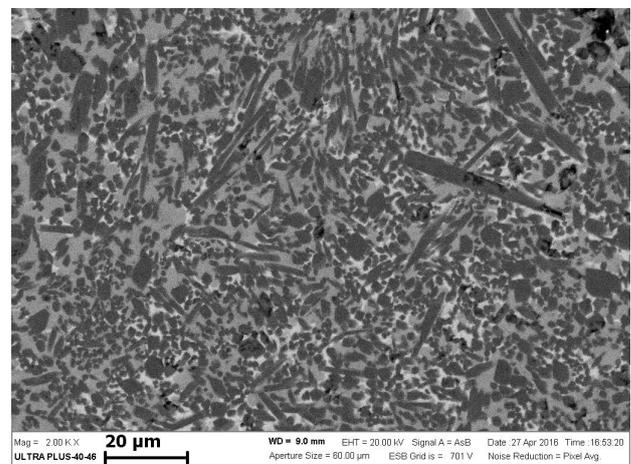


Spectrum	In stats.	B	C	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	W	Total
1	Yes	27.20	9.02	0.25	63.54					100.00
2	Yes	26.42	7.97	0.24	65.37					100.00
3	Yes		4.33	0.58	95.09					100.00
4	Yes		12.16	0.57	87.28					100.00
5	Yes		5.92	0.76	86.31	3.26	0.95	0.84	1.95	100.00
6	Yes		4.58	0.66	87.93	2.93	0.67	1.01	2.22	100.00
Max.		27.20	12.16	0.76	95.09	3.26	0.95	1.01	2.22	
Min.		26.42	4.33	0.24	63.54	2.93	0.67	0.84	1.95	

а)



б)



в)

Рисунок 56 – Микроструктура поперечных шлифов стержней состава TiB-30масс.%Ti с использованием в качестве исходной компоненты титана трех промышленных марок: а) ПТОМ, б) ПТМ, в) ПТС

Увеличении содержания металлической связки до 40 масс.% и более приводит к образованию вискерообразных моноборидов титана длиной 2-3 мкм (рисунок 57). Это происходит потому, что среднее расстояние между центрами кристаллизации боридов титана увеличивается, а процессы рекристаллизации затрудняются из-за и снижения температуры горения повышенных теплопотерь.

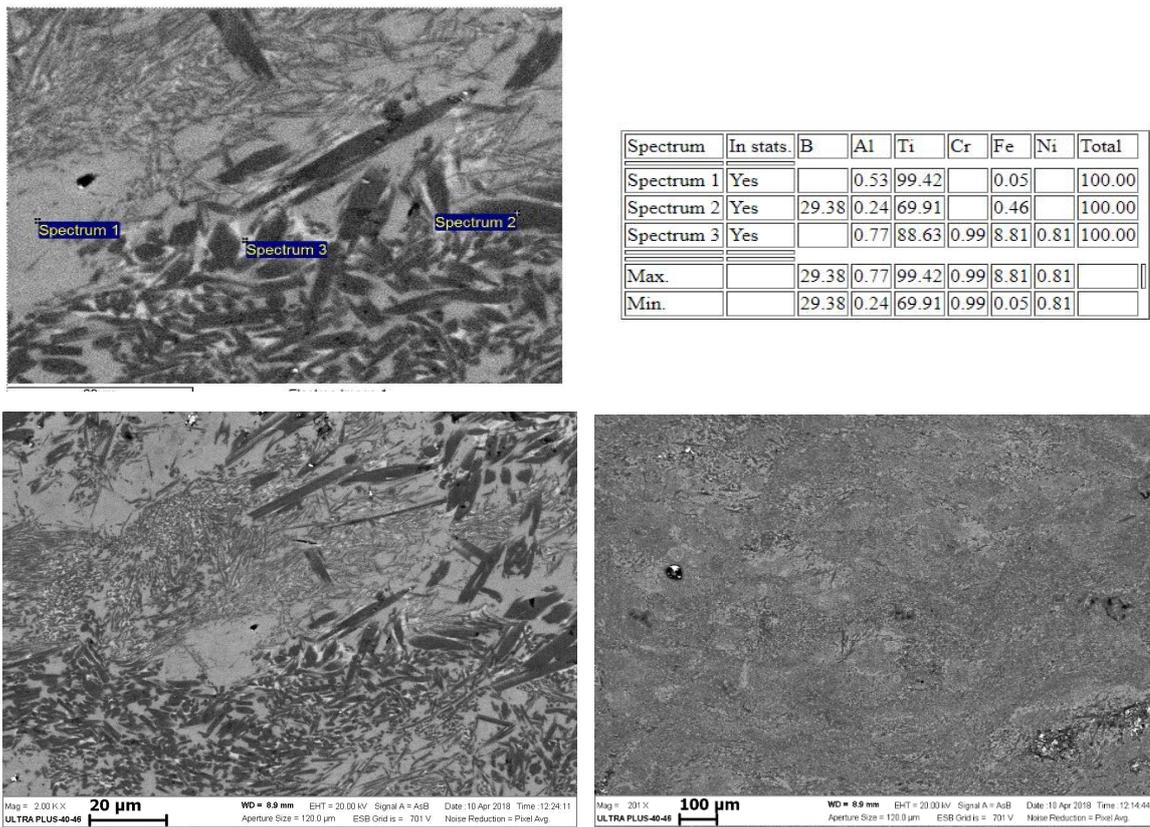


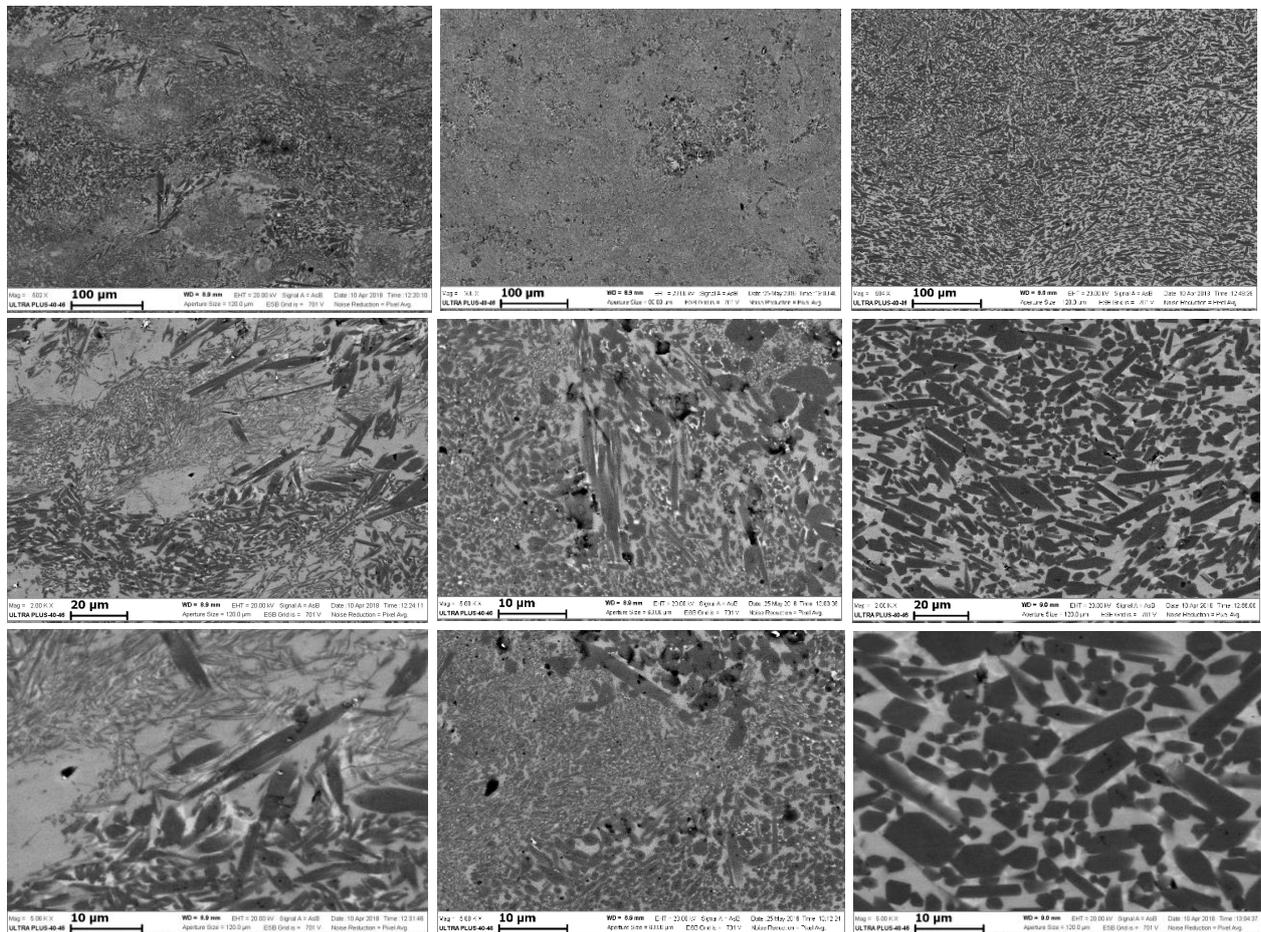
Рисунок 57 – СЭМ стержней состава TiB-40масс.%Ti

Микроструктура полученных материалов составов TiB- $x$ Ti, где  $x=20-40$  масс.%, во всех случаях представлена титановой матрицей (твердым раствором на основе титана Ti[B] <sub>$x$</sub> ) и равномерно распределенной фазой моноборида титана (TiB) в ней. Зерна TiB имеют вытянутую форму вискероидов со значениями длины, значительно превосходящими величину их ширины. С увеличением содержания доли титановой связки наблюдается некоторое укрупнение вискероидов. В связи с тем, что при уменьшении количества боридной составляющей снижается число центров кристаллизации и увеличивается их отдаленность друг от друга, что дает возможность роста более крупных вискероидов борида титана. При содержании титановой связки в количестве превосходящем 20масс.%, рост вискероидов затрудняется из-за большого количества центров кристаллизации, препятствующих друг другу (рисунок 58).

В таблицу 12 занесены характерные размеры вискеро́в TiB и результаты измерений пористости полученных образцов.

Таблица 12 – Характерные размеры вискеро́в TiB и пористости образцов

TiB-30масс.%Ti	Ширина вискеро́в, мкм	Длина вискеро́в, мкм	Пористость, %
Исходный Ti марки ПТОМ	От 1-2 до 5-10	От 2-3 до 20-25	3-8
Исходный Ti марки ПТМ	От 1-2 до 5-10	От 2-3 до 20-25	3-7
Исходный Ti марки ПТС	От 1-2 до 5-10	От 2-3 до 20-25	2-4
TiB-20масс.%Ti			
Исходный Ti марки ПТС	От 1-2 до 5-10	От 2-3 до 18-20	3-4
TiB-40масс.%Ti			
Исходный Ti марки ПТС	От 0,05 до 0,1	От 1-2 до 12-20	
	От 1-2 до 5-10	От 2-3 до 15-40	2-3



а) TiB-40масс.%Ti

б) TiB-30масс.%Ti

с) TiB-20масс.%Ti

Рисунок 58 – СЭМ стержней изучаемых составов: а) TiB-40масс.%Ti; TiB-30масс.%Ti; с) TiB-20масс.%Ti

Для изучения структурных и фазовых составляющих стержни разрезались в продольных и в поперечных сечениях, после этого из центральных и приповерхностных зон изготавливались шлифы (рисунок 59).

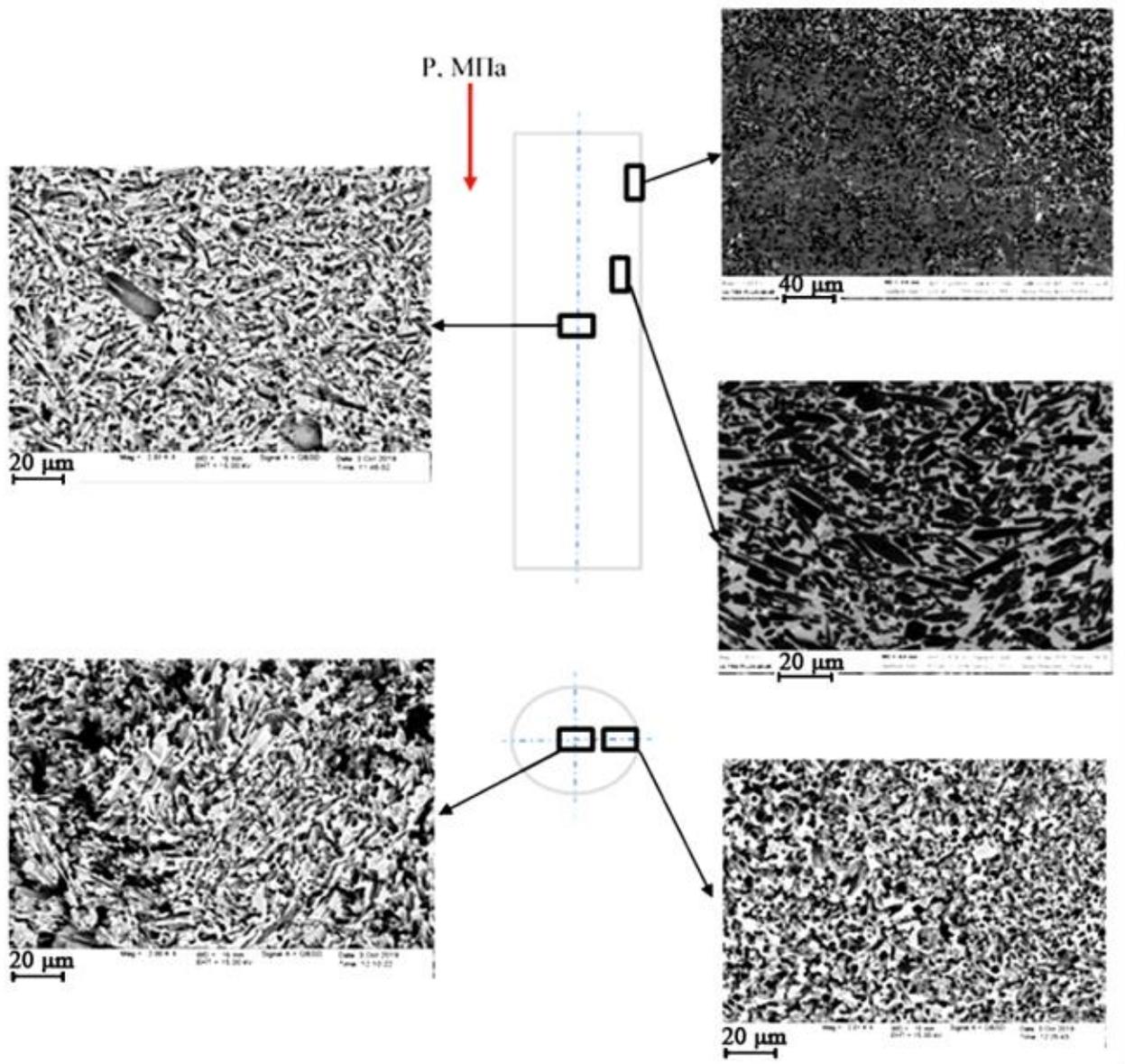


Рисунок 59 – Схема исследования СВС-стержней из композиционных материалов на основе боридов титана с однофазной связкой

Кристаллы моноборида титана предпочитают расти в направлении  $[010]$ , что является причиной образования  $TiB$  в форме вискероов. Их длина может многократно превышать поперечные размеры. Вискеры  $TiB$  образуют шестигранники в поперечном сечении, ограниченные плоскостями  $(100)$ ,  $(101)$  и  $(10\bar{1})$ . При СВС-экструзии стержней системы  $Ti-B$ , вискеры  $TiB$  приповерхностной

зоны стержня, преимущественно, направлены вдоль течения материала за счет трения о стенки пресс-формы и возникающих высоких напряжений. Однако, в области поверхности стержней имеется зона ~100 мкм, в которой обнаруживаются мелкодисперсные частицы диборида титана. Частицы имеют форму неправильного многоугольника с длиной ребра 2-3 мкм. В центральных областях исследуемых стержней, висеры моноборида титана в меньшей степени направлены вдоль направления приложения деформации.

Результаты измерения плотности стержней из материала TiB-30 масс.%Ti представлены в таблице 13. Теоретическая плотность компакта этого состава составляет  $\rho=4,71$  г/см<sup>3</sup>. Для проведения СВС-экструзии материалов системы Ti-B целесообразно использовать исходный порошок титана дисперсностью < 240 мкм, поскольку пористость таких стержней минимальна и составляет 4%. Использование порошков титана дисперсностью < 120 мкм и < 45 мкм неизбежно приводит к повышению пористости стержней после СВС-экструзии, на 7% и 8% соответственно. Столь высокая разница в пористости является следствием более высокой температуры горения при использовании титана дисперсностью < 240 мкм, на 170-250 °С выше, чем при использовании титана дисперсностью < 120 мкм и < 45 мкм. Этот фактор привел к расширению температурно-временного интервала, при котором материал обладает способностью к высокотемпературному сдвиговому деформированию, что и привело к наиболее лучшему заполнению пор при СВС-экструзии.

Таблица 13 – Свойства экструдированных стержней состава TiB-30 масс.%Ti

	Ti(< 45 мкм)	Ti(< 120 мкм)	Ti(< 240 мкм)
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	4,30	4,32	4,52
Пористость, %	8	7	4
Микротвердость (продольное/поперечное сечение), HV	537 / 978	963 / 1024	1112 / 1240

Микротвердость стержней измерялась в продольном / поперечном сечениях (таблице 13). Во всех случаях, микротвердость в поперечных сечениях выше, что также подтверждает образование текстурированности в материале. Стержняам,

полученным с использованием исходного компонента порошка титана дисперсностью < 240 мкм, характерна наибольшая микротвердость по сравнению со стержнями, полученными на основе титана дисперсностей < 120 мкм и < 45 мкм. Причиной такого явления представляется наличие большего размера пор в образцах с дисперсностью титана < 120 мкм и < 45 мкм.

Результаты измерения электропроводности полученных стержней занесены в таблицу 14. Установлено, что проводимость всех изученных электродов близка к проводимости чистого титана, а при увеличении массовой доли бора в составе, происходит незначительное повышение сопротивления.

Таблица 14 – Результаты измерения электропроводности

Составы, масс. %	$\rho$ , Ом*м*10 <sup>-7</sup>	$\sigma$ , S/м*10 <sup>6</sup>
TiB <sub>2</sub> -40% Ti	4,456	2,244
TiB <sub>2</sub> -30% Ti	3,763	2,657
TiB-20% Ti	2,416	4,139
TiB-30% Ti	2,222	4,500
TiB-40% Ti	2,115	4,728

### 5.1.2 Влияние комплексной связки (Fe-Ti) на получение, строение и свойства стержней из композиционных материалов на основе TiB<sub>2</sub>

Использование комплексной связки на основе (Fe-Ti), как установлено выше, позволяет расширить температурный интервал, при котором возможно сформировать длинномерный стержень с бездефектной поверхностью. Комплексная связка оказывает положительное влияние на качество стержней при увеличении диаметра формирующей матрицы. На рисунке 60 представлена зависимость длины экструдированных стержней от времени задержки, при использовании формирующей матрицы диаметром выходного отверстия 10 мм, для составов  $x\text{TiB}_2 + (80\text{масс. \% Fe} - 20\text{масс. \% Ti})$ , где массовая доля диборида титана  $x$  варьировалась от 50 % до 70 % включительно.

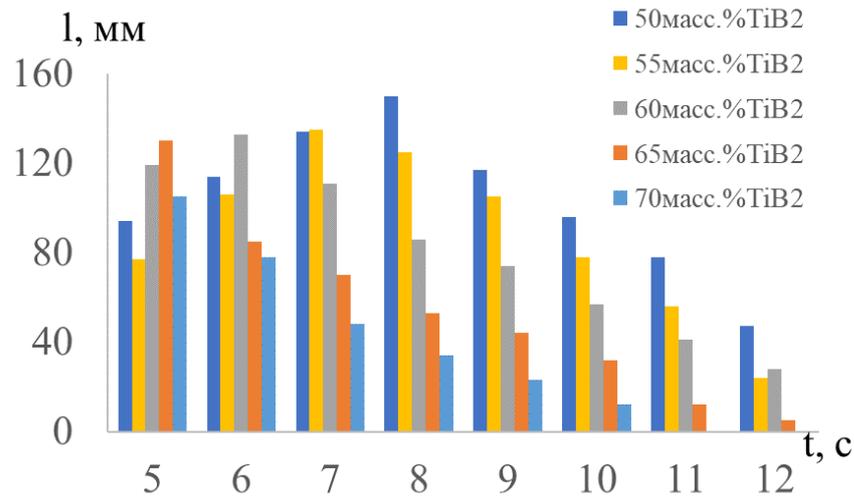


Рисунок 60 – Зависимость длины экструдированных стержней  $d=10$  мм от времени задержки для составов  $x$ масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20 масс.%Ti), где  $50 \leq x \leq 70$

С увеличением доли комплексной связки расширяется диапазон скоростей, при которых возможно получение бездефектных длинномерных стержней (рисунок 61).

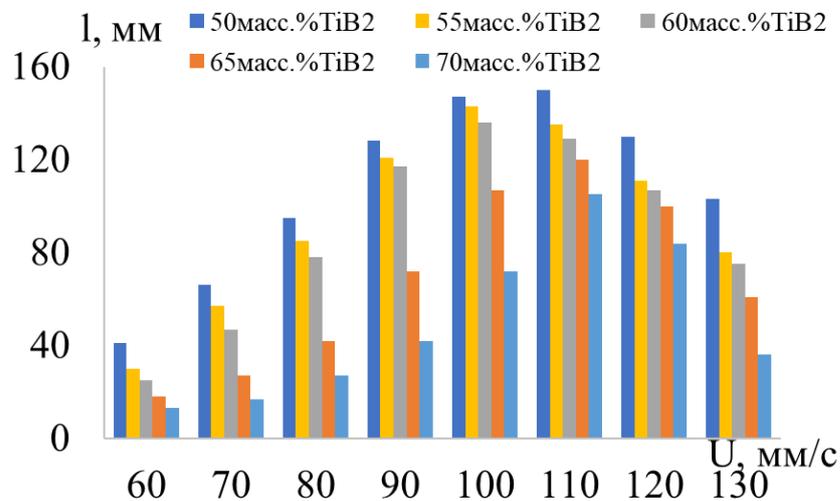


Рисунок 61 – Зависимость длины экструдированных стержней  $d=10$ мм от скорости плунжера для составов  $x$ масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti), где  $50 \leq x \leq 70$

При СВС-экструзии длинномерных стержней с комплексной связкой (Ti-Fe) составы содержащие менее 65 масс.%TiB<sub>2</sub> легко поддаются сдвиговому

деформированию. Интервал оптимальных значений давления плунжера пресса составляет 45-60 МПа (рисунок 62). Для получения длинномерных стержней с высокой долей керамической составляющей (более 65масс.%TiB<sub>2</sub>) уровень необходимых давлений повышается.

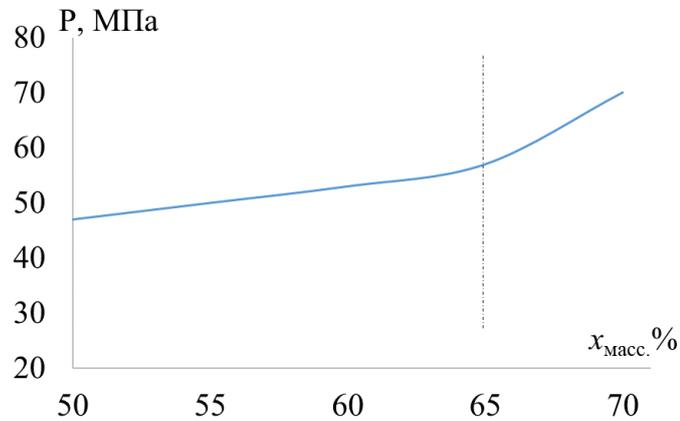


Рисунок 62 – Уровни необходимых значений давления прессования при СВС-экструзии стержней  $d=10\text{ мм}$  для составов  $x_{\text{масс.}}\% \text{TiB}_2 + (80\text{масс.}\% \text{Fe} - 20\text{масс.}\% \text{Ti})$

Для изучения фактора масштабирования при СВС-экструзии, были проведены исследования по экструдированию стержней диаметрами 3, 8 и 10 мм состава 50масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti). На рисунке 63 представлены зависимости длины стержней (диаметром  $d_1=10\text{ мм}$ ,  $d_2=8\text{ мм}$ ,  $d_3=3\text{ мм}$ ) от доли содержания комплексной связки  $x_{\text{масс.}}\%$ . Полученные экспериментальные зависимости имеют аналогичный вид. При этом с увеличением содержания доли связки растет длина получаемых стержней, что особенно хорошо заметно при меньших диаметрах ( $d_2=8\text{ мм}$ ,  $d_3=3\text{ мм}$ ). Таким образом доказано, что процесс СВС-экструзии масштабируем.

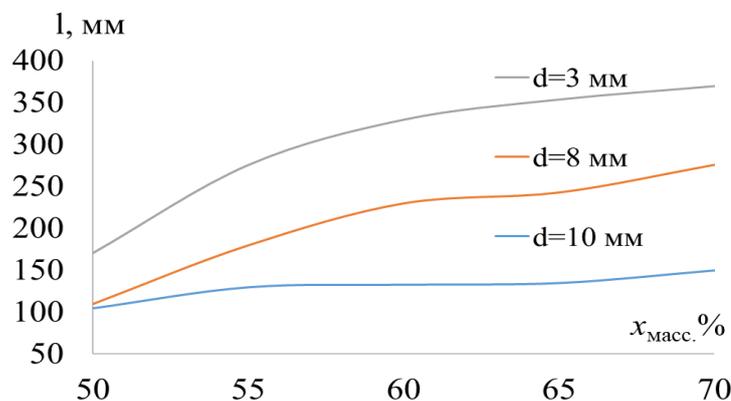


Рисунок 63 – Зависимости длины стержней от доли содержания  $x_{\text{масс.}}\% \text{TiB}_2$

В процессе СВС-экструзии, по мере экструдирования стержня, температура материала монотонно убывает из-за интенсивного теплоотвода при контакте с формирующей матрицей. Возникает вопрос о равномерности распределения структурных составляющих по длине экструдированного стержня. Равномерность распределения структурных составляющих полученных стержней изучалась на составе 50масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti). Стержни разрезались согласно рисунку 64. Исследуемые места окрашены желтым цветом с соответствующим номерным обозначением. В результате проведения РФА, выявлено, что стержни в областях наблюдения 1, 2, 3, 4 согласно рисунку 64 содержат один и тот же фазовый состав: TiB<sub>2</sub>, Fe, TiN.

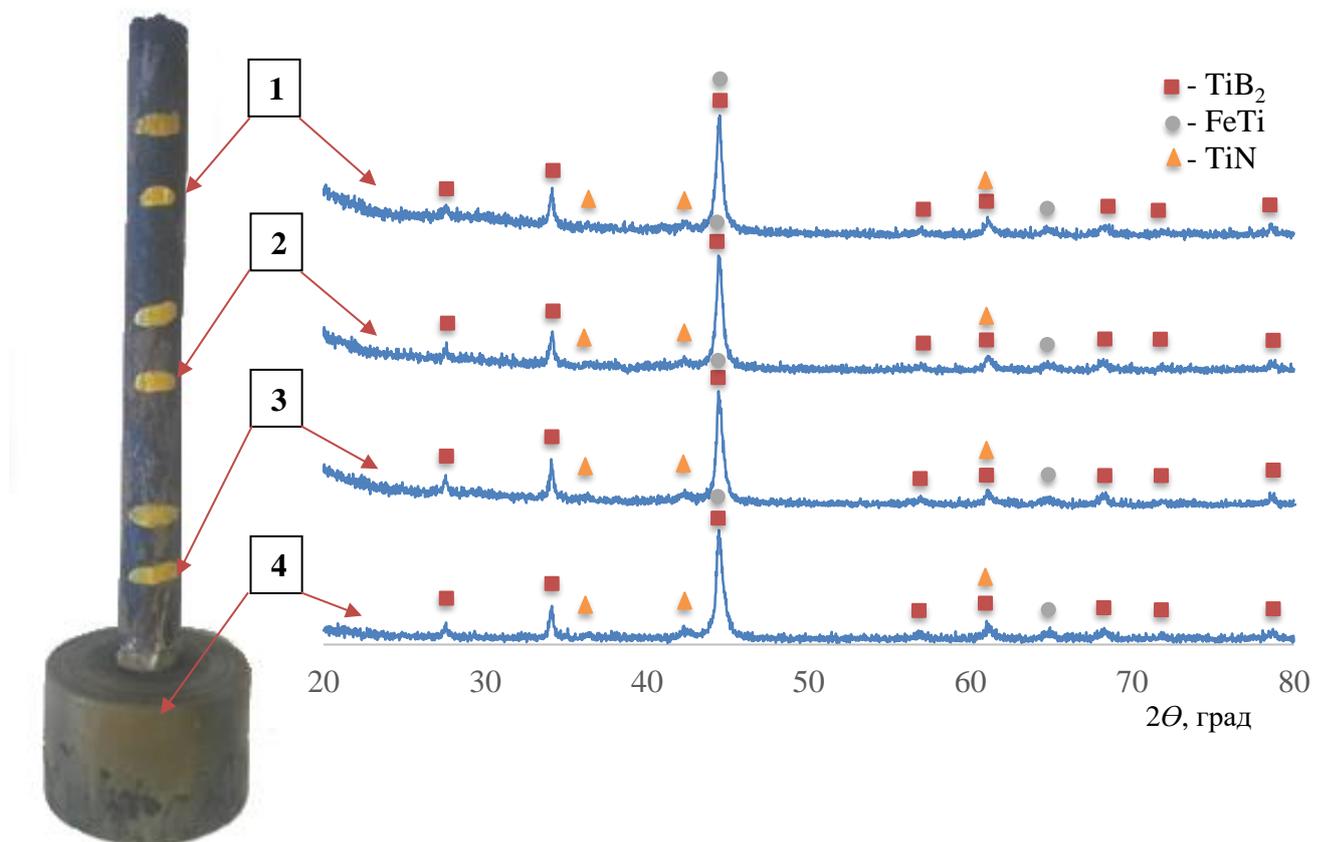


Рисунок 64 – Рентгенофазовый анализ стержня 50масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti)

Также результаты СЭМ показали схожее распределение и размерность структурных составляющих (рисунок 65). Исходя из этого можно сделать вывод о равномерности распределения структурных составляющих вдоль всего стержня, а

также в пресс-остатке. Поскольку в расчётный состав шихтовой смеси титан закладывался в избытке (с учетом доли титана связки), то в результате СВС, его высокая химическая активность привела к реакции с азотом, содержащимся в окружающей среде, а химическое взаимодействие титана с железом не произошло.

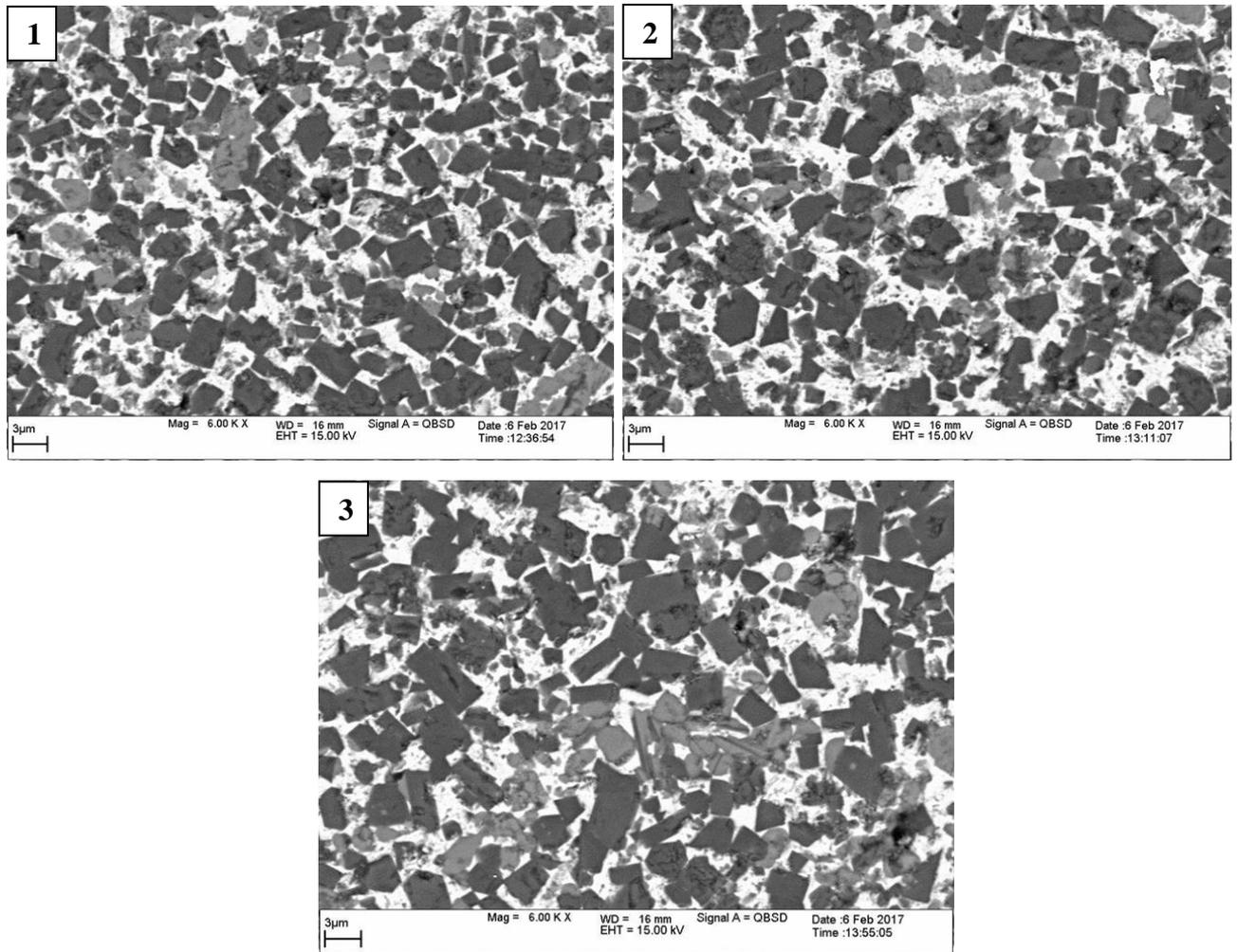


Рисунок 65 – СЭМ в местах наблюдения 1, 2 и 3

На рисунках 66 и 67 представлены результаты РФА стержней  $55\text{масс.}\% \text{TiB}_2 + (80\text{масс.}\% \text{Fe} - 20\text{масс.}\% \text{Ti})$  и для сравнения  $60\text{масс.}\% \text{TiB}_2 + (80\text{масс.}\% \text{Fe} - 20\text{масс.}\% \text{Ti})$  [126], соответственно. Видно, что с изменением доли упрочняющей фазы в материале конечный фазовый состав не изменяется.

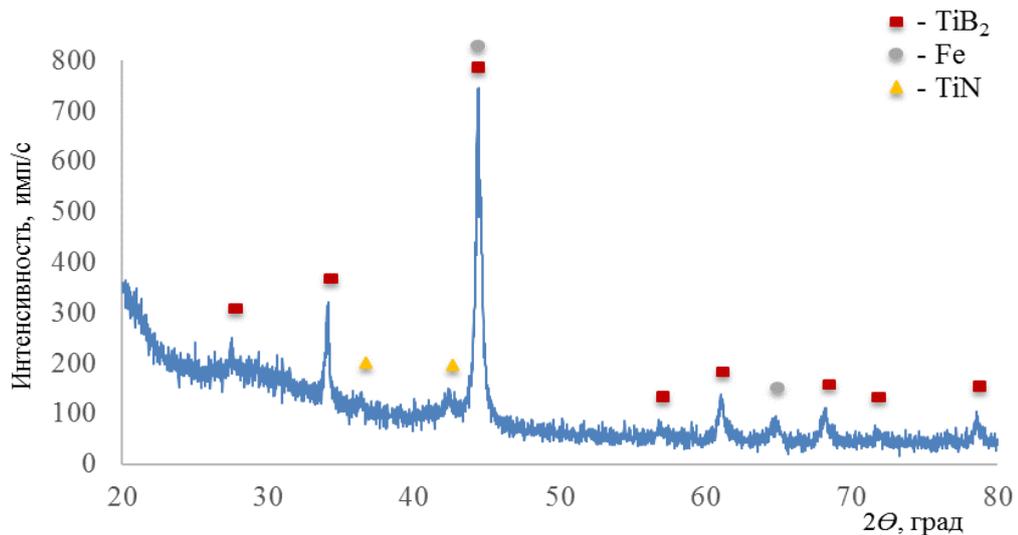


Рисунок 66 – Рентгенофазовый анализ стержня 55масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti)

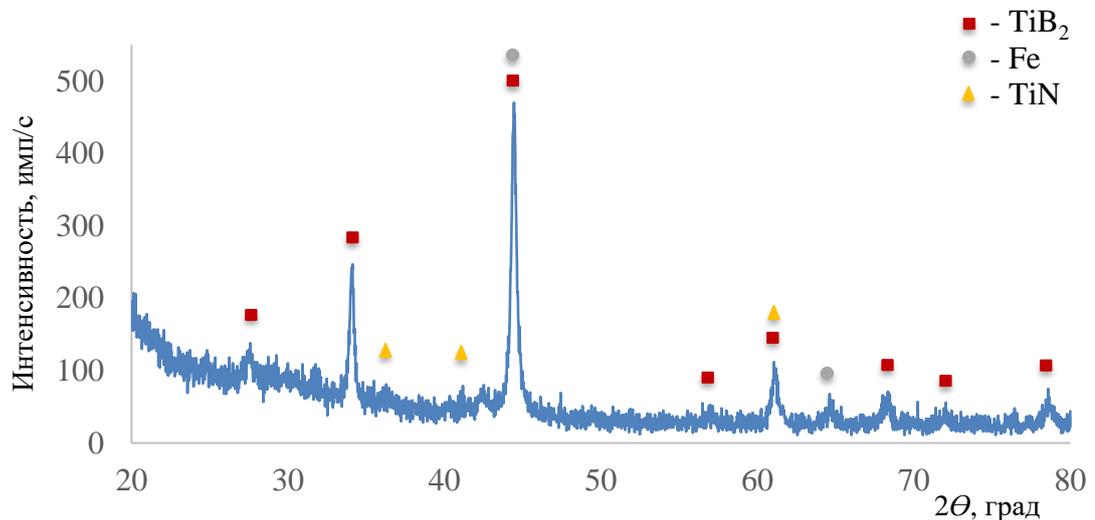


Рисунок 67 – Рентгенофазовый анализ стержня 60масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti) [126]

Результаты количественного анализа содержащихся фаз представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты количественного РФА

	TiB <sub>2</sub> , масс.%	Fe, масс.%	TiN, масс.%
50масс. %TiB <sub>2</sub> + (80масс. %Fe – 20масс.%Ti)	65	24	11
55масс. %TiB <sub>2</sub> + (80масс. %Fe – 20 масс.%Ti)	69	20	11
60масс. %TiB <sub>2</sub> + (80масс. %Fe – 20масс.%Ti)	75	15	10

Исследования структурных составляющих проводили в центре и на периферии стержня в поперечном сечении, согласно рисунку 68.

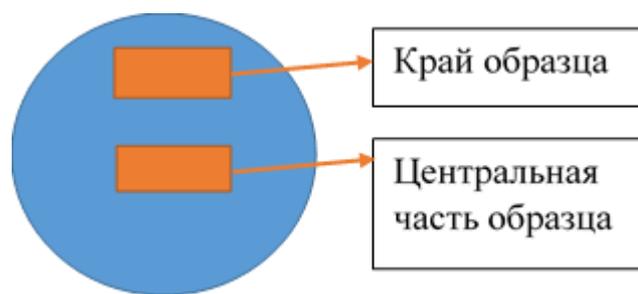


Рисунок 68 – Места для изучения структуры по сечению стержня

СЭМ стержней состава  $50\text{масс.}\% \text{TiB}_2 + (80\text{масс.}\% \text{Fe} - 20\text{масс.}\% \text{Ti})$  показал, что в матрице Fe расположены частицы  $\text{TiB}_2$  типовой гексагональной структуры. Размер частиц в длину доходит до 10 мкм, в ширину до 2-5 мкм (рисунок 69). Наблюдаются также микроскопические частицы TiN.

Результаты рентгеноспектрального анализа представлены на рисунок 70, на котором спектры S3 соответствует TiN (светло-серые области). Спектры S1 соответствуют зернам диборида титана (более темные области). Спектр S2 указывает на металлическую связку на основе железа с включениями титана (20-25 % масс.). На рисунке 71 приведены концентрационные кривые распределения химических элементов по выделенной линии, подтверждающие образование следующих фаз: темные области, соответствуют  $\text{TiB}_2$  (в данном случае бор не отображается), светло-серые TiN. Самая светлая область, отмеченная кругом, соответствует интерметаллиду FeTi.

Микроструктура полученных материалов состава  $55\text{масс.}\% \text{TiB}_2 + (80\text{масс.}\% \text{Fe} - 20\text{масс.}\% \text{Ti})$  схожа с вышеизложенным описанием. Отличием является то, что титан закладывался в шихтовую смесь в избытке на 25,6 масс.%. На рисунке 72 кругом отмечена область нитрида титана. Видно, что интенсивность концентрации азота и титана увеличивается при попадании в серую область. Также отмечена область интерметаллида, где концентрация титана несколько спадает, а концентрация железа увеличивается.

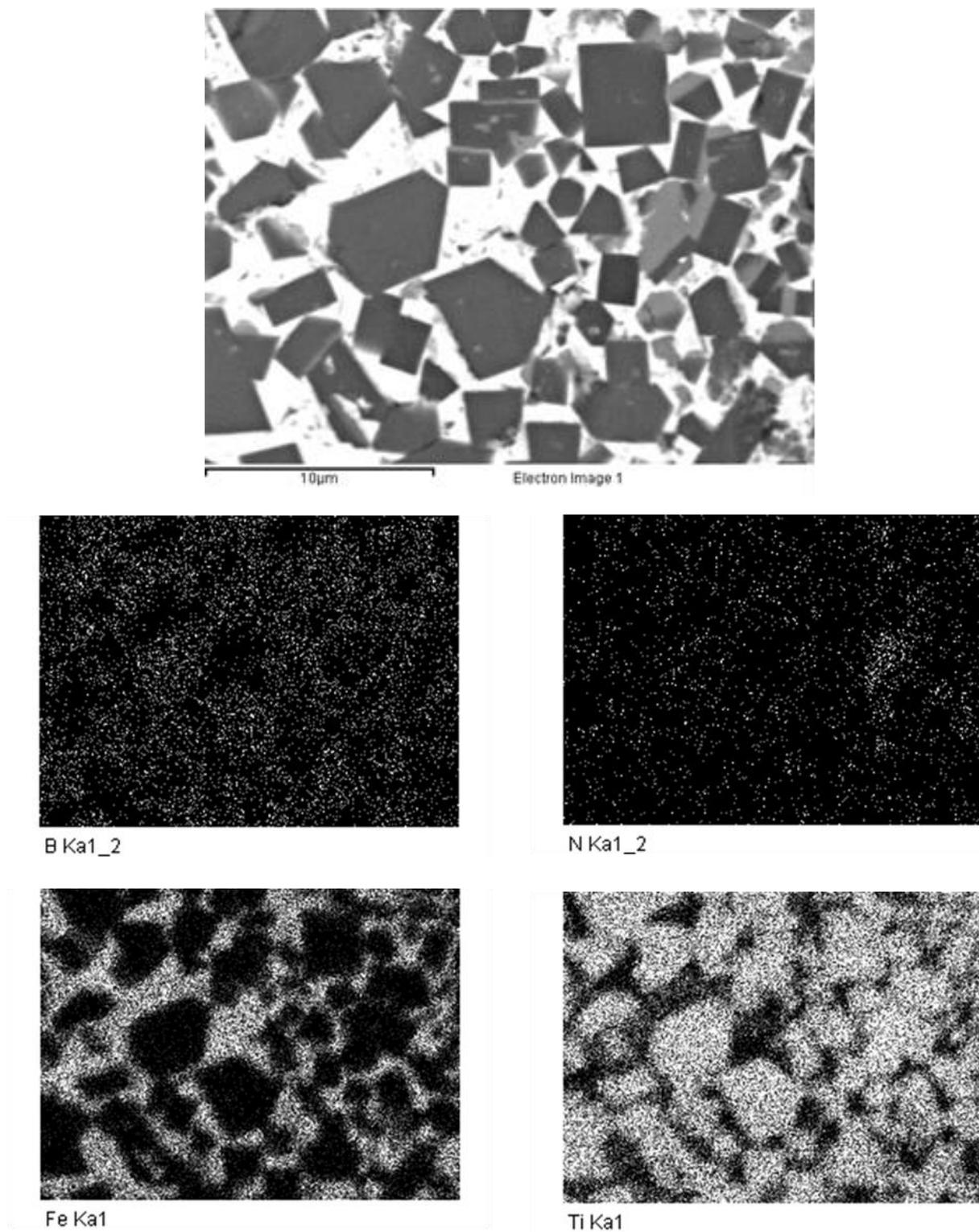
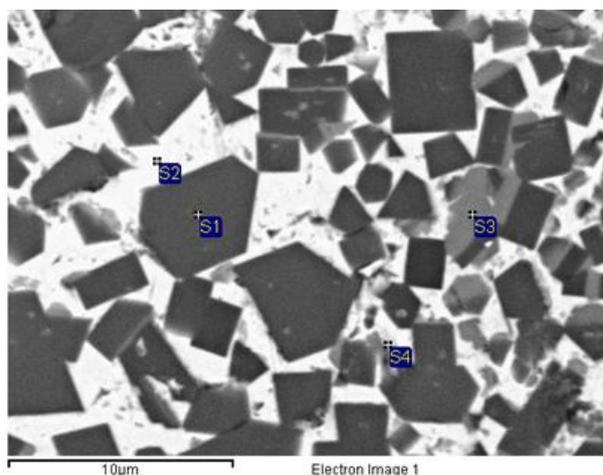
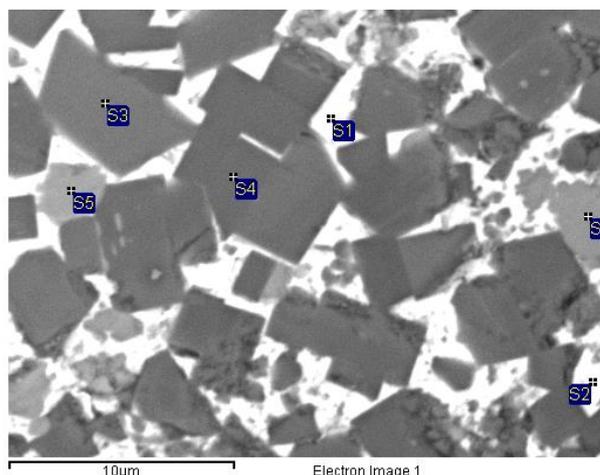


Рисунок 69 – СЭМ образца состава 50масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti) и результаты ЭДА в характеристическом изображении химических элементов



	B	N	Ti	Fe
S1	23.87		75.02	1.11
S2			25.59	74.41
S3		10.70	87.92	1.38
S4			28.05	71.95



	B	N	Ti	Fe
S1			21.58	78.42
S2			9.07	90.93
S3	26.05		73.95	
S4	25.70		74.30	
S5		12.46	85.85	1.69
S6		12.24	87.76	

a)

б)

Рисунок 70 – СЭМ и рентгеноспектральный анализ в точке: а) состав 50масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti); б) состав 55масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti)

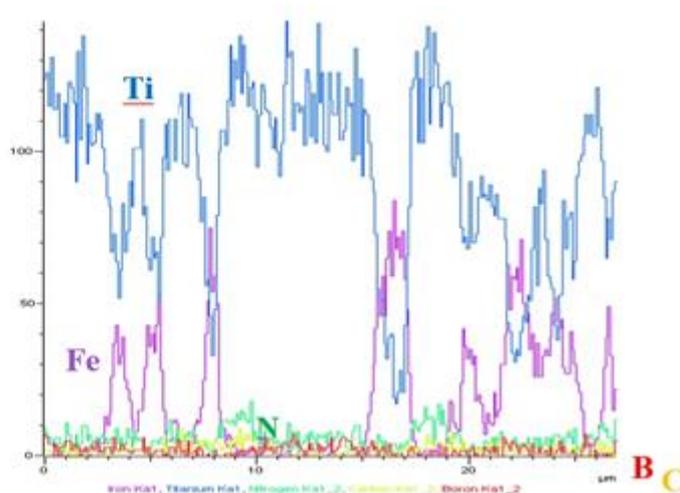
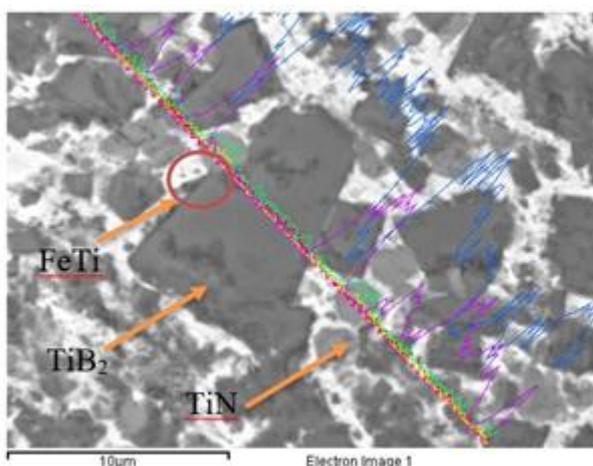


Рисунок 71 – Концентрационные кривые химических элементов по выделенной линии, состав 50масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti)

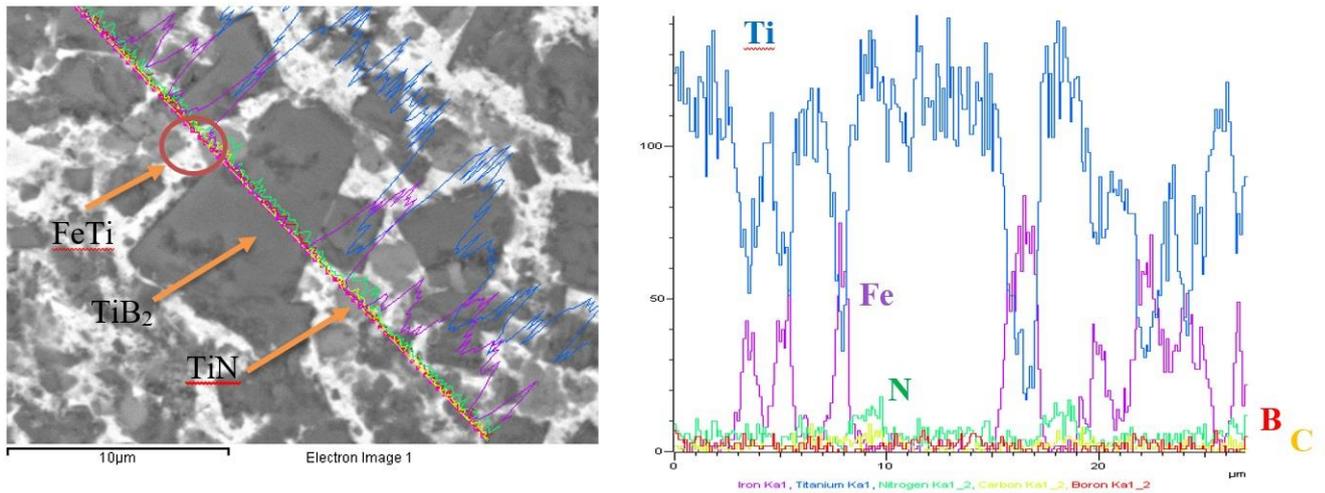


Рисунок 72 – Концентрационные кривые химических элементов по выделенной линии, состав 55масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti)

Из результатов исследований можно утверждать, что структурные составляющие (TiB<sub>2</sub>, Fe, TiN) равномерно распределены по всему сечению образца (рисунок 73).

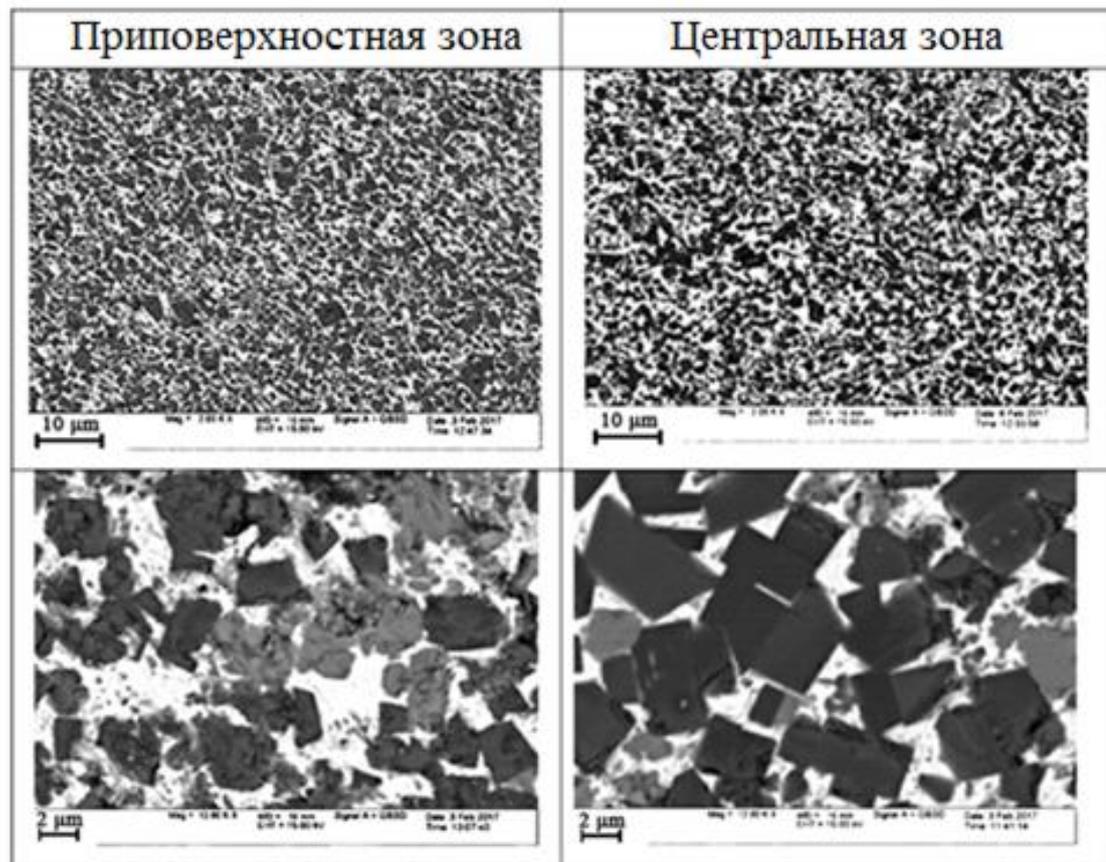


Рисунок 73 – СЭМ образца 55масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti)

Центральная область содержит несколько укрупненные частицы  $\text{TiB}_2$ . Особенность такого процесса кристаллизации связана с более длительным нахождением центральной части стержня под воздействием высоких температур, а поверхность стержня более подвержена теплоотводу за счет физического контакта со стенками калибра.

На рисунке 74 представлены экспериментальные зависимости удельного электросопротивления от температуры нагрева.

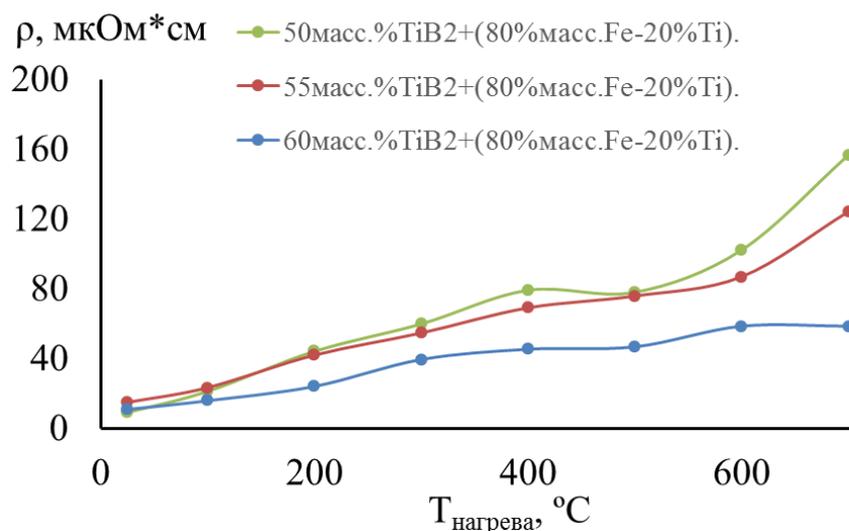


Рисунок 74 – Зависимости удельного электросопротивления полученных материалов от температуры нагрева

Установлено, что при комнатной температуре значения удельного электросопротивления образцов с содержанием 50масс.% $\text{TiB}_2$ , 55масс.% $\text{TiB}_2$  и 60масс.% $\text{TiB}_2$  составляют 10-15  $\text{мкОм}\cdot\text{см}$ . С увеличением металлической связки электросопротивление незначительно снижается. При нагреве образцов электросопротивление увеличивается, а при достижении нагрева в 700  $^{\circ}\text{C}$  значения удельного электросопротивления образцов с содержанием 50масс.% $\text{TiB}_2$ , 55масс.% $\text{TiB}_2$  и 60масс.% $\text{TiB}_2$  увеличиваются в 8,6 и 3 раза соответственно. Это связано с тем, что кристаллическая решетка  $\text{TiB}_2$  меньше подвержена тепловым колебаниям, чем решетка металлической связки.

На универсальной испытательной машине Instron 1195 проводились испытания образцов на растяжение. Площадь сечения образца составила  $S=21,2$  мм<sup>2</sup> (рисунок 75). Скорость нагружения  $V_d=20$  мм/мин.

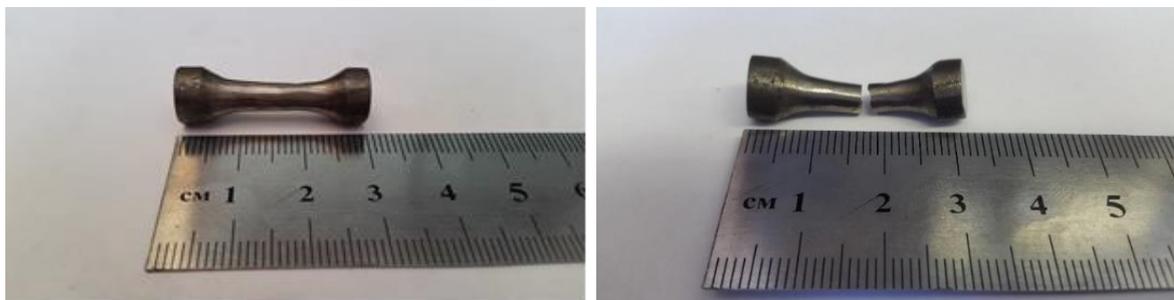


Рисунок 75 - Образец для испытаний предела прочности на разрыв: а) – исходный, б) – после испытаний

На рисунке 76 приведены диаграммы растяжения образцов. На рисунке 77 приведены диаграммы испытаний образцов на изгиб. Во всех случаях произошло хрупкое разрушение без относительного удлинения и сужения. Установлено, что с увеличением содержания доли металлической связки предел прочности на разрыв уменьшается (таблица 14).

Для проведения испытаний на термоудар, образцы в тигле помещались в нагретую до 950 °С печь. После выдержки образцов в течение 20-30 мин, они извлекались из печи и выдерживались при комнатной температуре в течение 20-30 мин. Процедура повторялась три раза. После чего проводился анализ изменений структуры (появление трещин и расслоений).

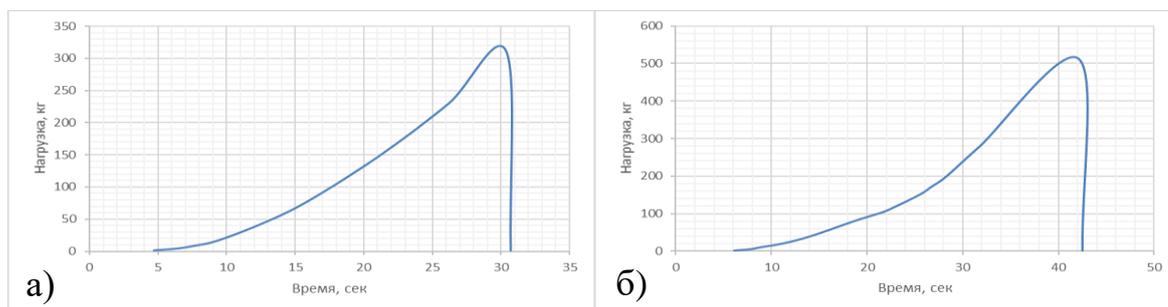


Рисунок 76 – Диаграммы испытаний на растяжение для состава: а) 50масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti); б) 55масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti)

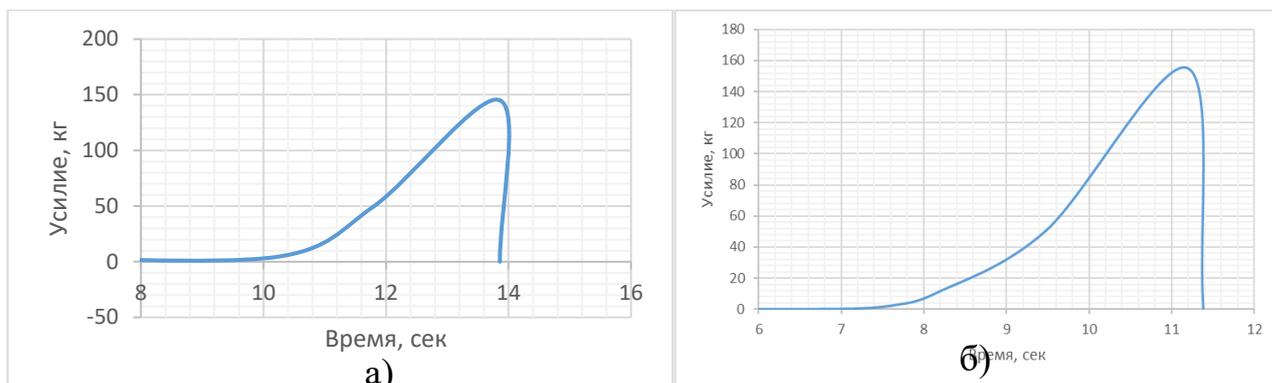


Рисунок 77 – Диаграммы испытаний на изгиб для состава: а) 50масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti); б) 55масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti)

Результаты изучения термоциклирования показали, что образцы всех трех изучаемых составов прошли испытание – трещин, каверн и расслоений не было обнаружено. Форма и геометрия образцов также не изменилась, однако на поверхности образцов после термоциклирования наблюдается скопление оксидных слоев. Очевидным является, что с увеличением в составах доли железа, растет доля окислов после испытания на термоудар. Фото образцов до и после испытаний представлены на рисунке 78.



Рисунок 78 – Фото образца состава 50%TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti) до и после испытания на термоудар

После термоциклирования образцы подвергли испытаниям на растяжение. Перед испытаниями оксидный слой с образца был удален. Результаты приведены на рисунке 79. Во всех случаях разрушение произошло по хрупкому механизму без относительного удлинения и сужения образца.

Результаты всех измерений физико-механических свойств занесены в таблицу 16.

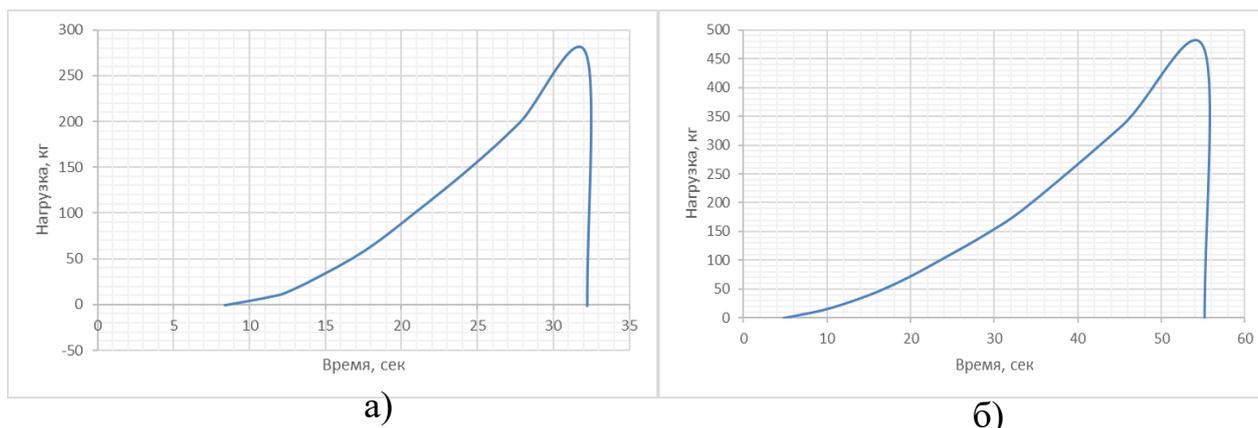


Рисунок 79 – Диаграммы испытаний на растяжение образцов после термоциклирования для состава: а) 50масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti); б) 55масс.%TiB<sub>2</sub>+(80масс. %Fe-20масс.%Ti)

Таблица 16 – Результаты измерений физико-механических свойств

Параметр	50масс.%TiB <sub>2</sub>	55масс.%TiB <sub>2</sub>	60масс.%TiB <sub>2</sub> [126]
Предел прочности на разрыв, МПа	1460	2230	2510
Предел прочности на разрыв (после термоциклирования), МПа	1230	2100	1880
Предел прочности на изгиб, МПа	2600	2800	2850
Твердость, HV	1100	1147	1268
Твердость, HRC	67,0	68,8	69,2
Ударная вязкость, кгс·см	5,0	7,5	3,3

Исследование жаростойкости проводили при температуре 950 °С в течении 10 часов. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Результаты испытаний на жаростойкость

Материал	$q$ , г/м <sup>2</sup>	$V_q$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)
50масс.% TiB <sub>2</sub> +(80масс.%Fe-20масс.%Ti)	$2,23 \cdot 10^3$	$2,23 \cdot 10^2$
55масс.% TiB <sub>2</sub> +(80масс.%Fe-20масс.%Ti)	$1,57 \cdot 10^3$	$1,57 \cdot 10^2$
60масс.% TiB <sub>2</sub> +(80масс.%Fe-20масс.%Ti)	$0,70 \cdot 10^3$	$0,70 \cdot 10^2$

Проведенные исследования показывают, что образцы, состоящие из 55масс.% TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti) в большей степени окисляются при температуре 950 °С в течении 10 часов, и имеют высокие показатели привеса окисленного слоя: скорость прироста составила  $1,57 \cdot 10^2$  г/(м<sup>2</sup>·ч), что на 2 порядка хуже показателей жаростойкости нержавеющей стали 20X23H18 (0,56 г/(м<sup>2</sup>·ч)). При этом толщина оксидного слоя исследуемого образца составила ~0,8 мм. Образцы, состоящие из 50масс.% TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti) в большей степени окисляются по сравнению с образцами состава 55масс.% TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti) при температуре 950 °С в течении 10 часов, и имеют высокие показатели привеса окисленного слоя: скорость прироста составила  $2,23 \cdot 10^2$  г/(м<sup>2</sup>·ч), что в 2 раза хуже образцов состава 55масс.% TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti) и на 2 порядка хуже показателей жаростойкости нержавеющей стали 20X23H18 (0,56 г/(м<sup>2</sup>·ч)). При этом толщина оксидного слоя исследуемого образца составила ~1 мм. Это произошло, скорее всего, из-за высокого содержания металлической связки в виде железа в полученном образце (36 % масс.). Данные выводы подтверждаются проведенными нами ранее исследованиями по изучению жаростойкости образцов состава TiB-30%масс. Ti без металлической связки из железа. Проведенные исследования показывают, что образцы, состоящие из 60масс.% TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti) стойкость к окислению в 2-3 раза лучше, чем у образцов составов 50%масс. TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti) и 55масс.% TiB<sub>2</sub>+(80масс.%Fe-20масс.%Ti) при температуре 950 °С в течении 10 часов. Однако по сравнению с показателями жаростойкости нержавеющей стали 20X23H18 (0,56 г/(м<sup>2</sup>·ч))

полученные значения уступают на 2 порядка. При этом толщина оксидного слоя исследуемого образца составила  $\sim 0,35$  мм. Высокие скорости окисления также подтверждают мнение, что в материале содержится много металлической связки в виде железа (32 % масс.).

### 5.1.3 Практические приложения экструдированных стержней

Для электродуговой наплавки использовались электроды состава TiB-30 масс.%Ti длиной 80-120 мм и диаметром 3 мм [156]. Наплавка производилась в атмосфере Ar и N<sub>2</sub>. На рисунке 80 приведена фотография поперечного шлифа наплавленного образца в атмосфере Ar. Толщина наплавленного слоя 2,5 мм. Следует отметить непрерывность линии сплавления на границе покрытия с титановой подложкой, что говорит о высокой адгезионной прочности. Вдоль поперечного шлифа (от поверхности наплавки до материала подложки) измерялась микротвердость. Она монотонно убывает от 1420 до 350 HV.

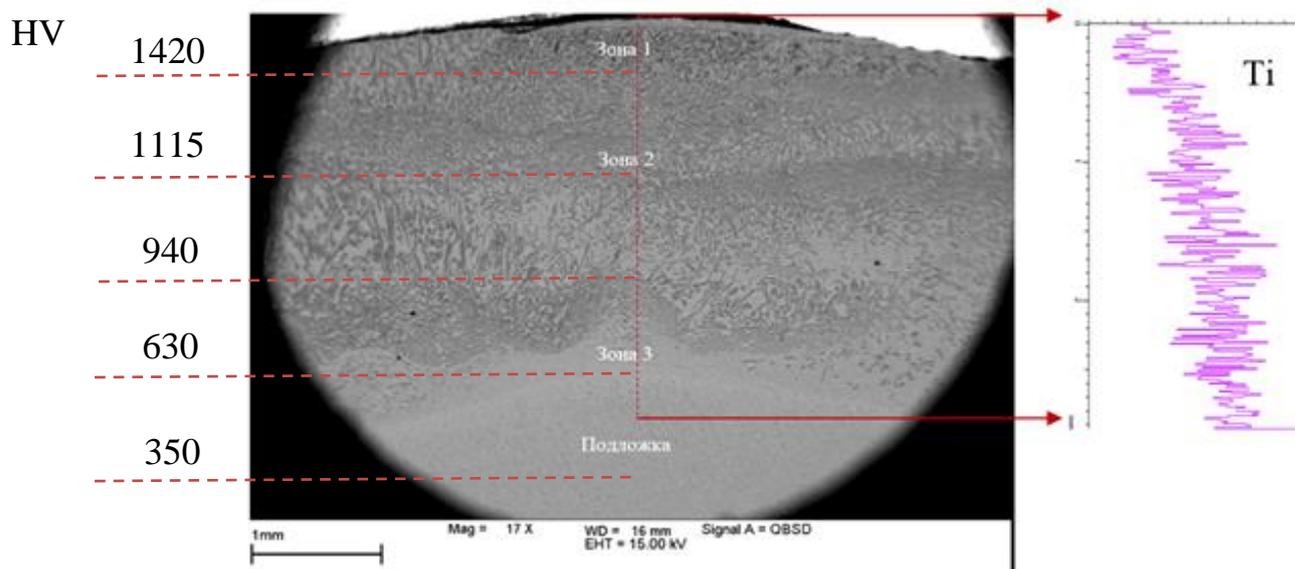


Рисунок 80 – Поперечный шлиф и кривая распределения титана в поперечном сечении наплавленного образца

Содержание титана в наплавленном образце по мере приближения к подложке монотонно увеличивается. Микроструктура наплавленного покрытия (зона 2) схожа с микроструктурой электродов, и состоит из вискерообразных TiB распределенных в матрице твердого раствора Ti[B]<sub>x</sub> (рисунок 81б). Рост вискерообразных в результате охлаждения наплавки происходит преимущественно вдоль продольной

оси образца, что связано с направленным теплоотводом в подложку, при этом происходит формирование столбчатой структуры. Максимальный размер боридных частиц в наплавленном слое достигает 500 мкм. В приповерхностной зоне 1, толщиной ~300 мкм, присутствует избыток бора, в результате чего в структуре материала, помимо моноборида титана TiB (серые вискеры), сформировался диборид титана TiB<sub>2</sub> (черные вискеры) (рисунок 81а). Твердость поверхностного слоя составила 1420 HV. Наличие диборида титана подтверждается результатами РФА (рисунок 82). Образование переходной зоны 3 обусловлено взаимной диффузией расплавленного материала электрода и подложки, где при кристаллизации образуются вытянутые и тонкие вискеры TiB (рисунок 81в), которые являются центрами кристаллизации крупных вискерообразных частиц в зоне 2, растущих вглубь наплавки, размером до 500 мкм. Толщину переходной зоны можно приблизительно оценить в 0,5 мм. Ее наличие между наплавленным композиционным слоем и подложкой свидетельствует о высокой адгезии покрытия с подложкой.

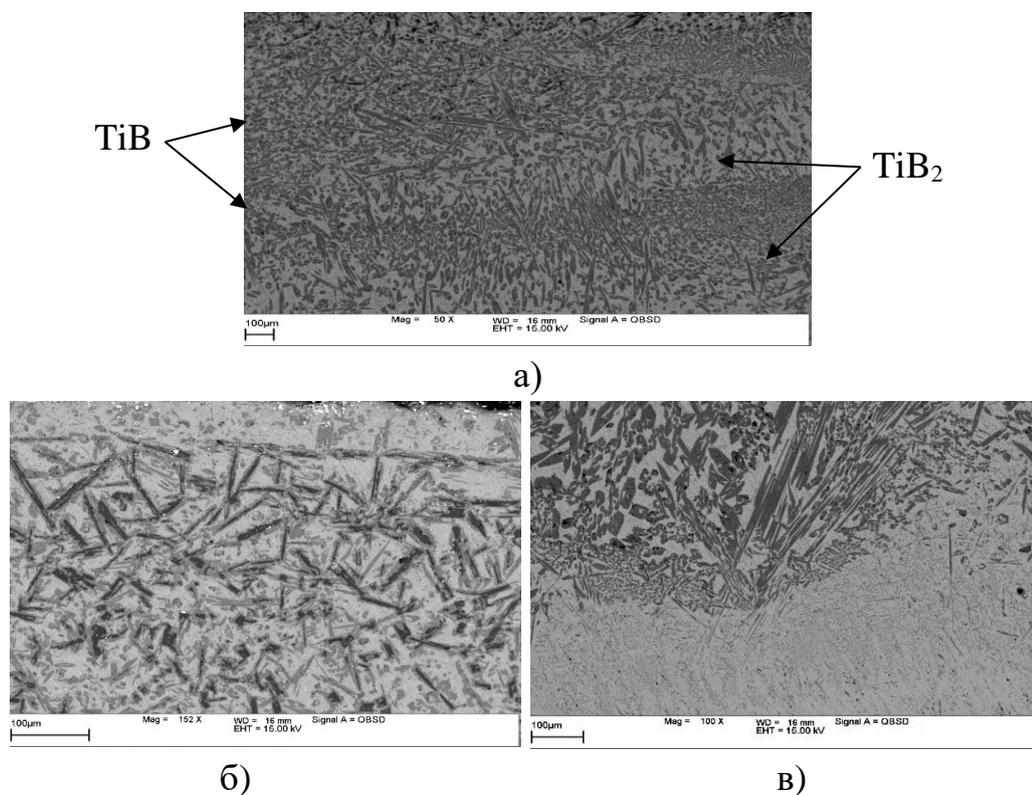


Рисунок 81 – Микроструктура приповерхностной зоны 1 (а), зоны 2 (б) и переходной зоны 3 (в) покрытия

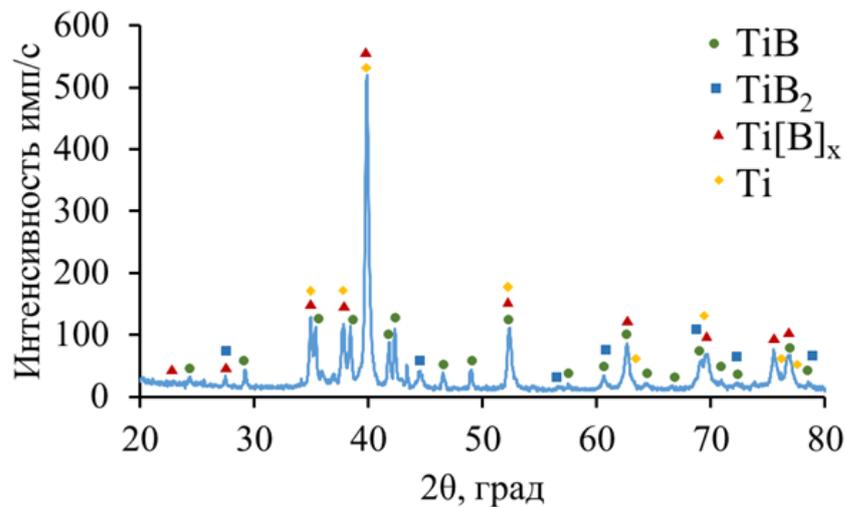


Рисунок 82 – РФА поверхностного слоя наплавленного покрытия

При проведении наплавки в атмосфере  $N_2$ , образуются фазы:  $TiB_2$ ,  $TiN$  и  $Ti[B]_x$  (рисунок 83). Расплавление вискероов  $TiB$  в атмосфере азота приводит к тому, что высвободившийся титан служит центром кристаллизации  $TiN$ , в результате чего в этой области возникает избыток бора, который взаимодействует с моноборидом титана с образованием  $TiB_2$ . При кристаллизации фазы  $TiN$  и  $TiB_2$  продолжают расти без изменений фазового состава даже при их соприкосновении. В результате охлаждения в матрице титана образуется эвтектика  $TiB_2$ - $TiN$ , сохранившая при этом форму исходных вискероов  $TiB$  (рисунок 84). Ширина эвтектических колонн составляет менее 200 нм.

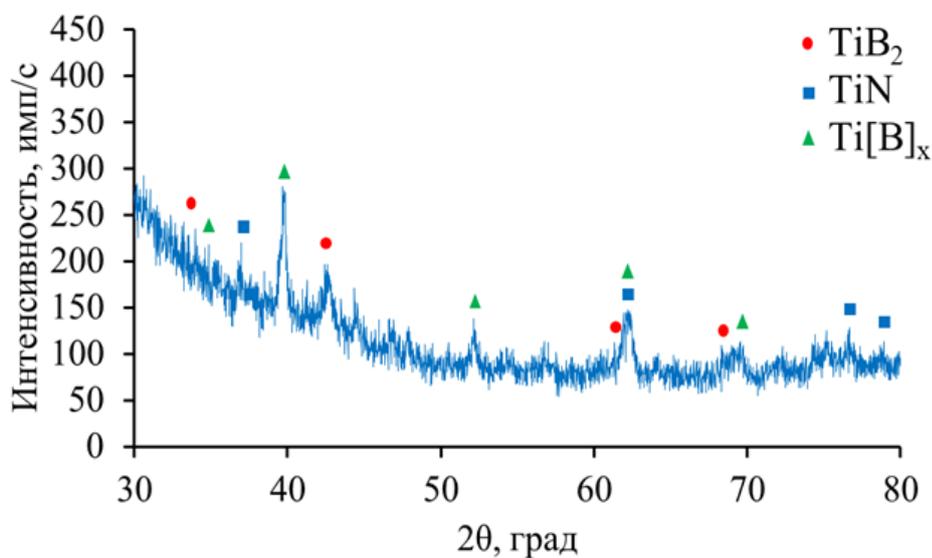
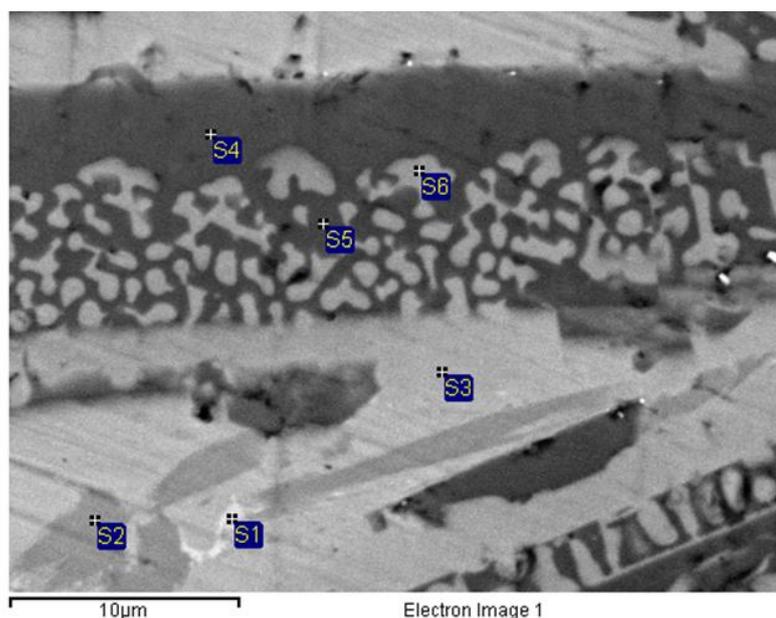
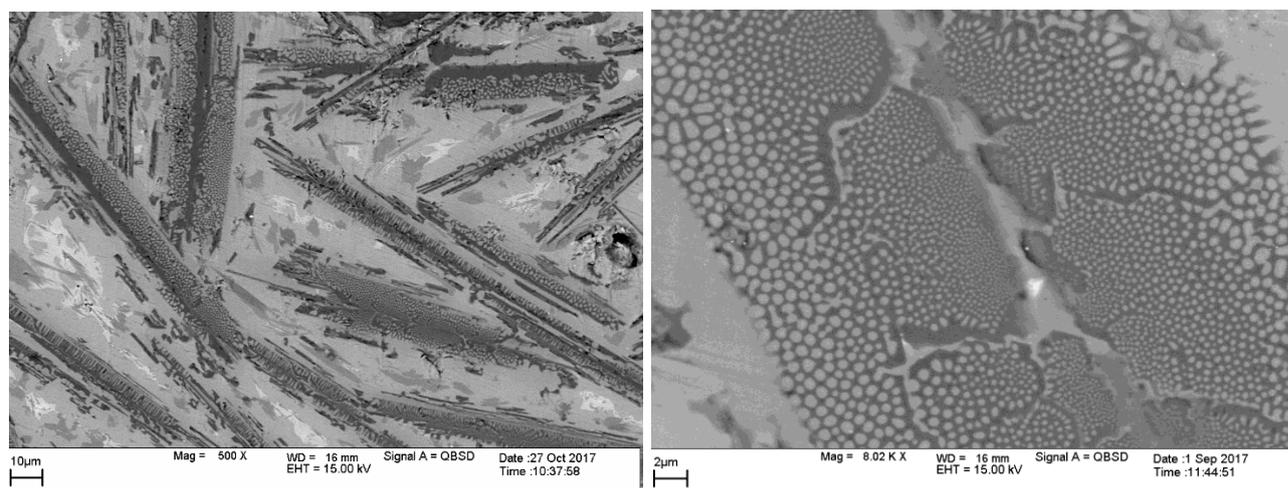


Рисунок 83 – РФА наплавки электродом состава  $TiB$ -30 масс.% $Ti$  в атмосфере  $N_2$



Spectrum	B	C	N	Si	Ti	Cr	Fe	Ni
S1		2.41		0.90	81.40	1.55	12.45	1.29
S2	15.87	4.81			79.31			
S3		3.82	8.65		87.53			
S4	23.75	9.10			67.16			
S5	21.61				78.39			
S6		3.10	15.67		81.23			

Рисунок 84 – Характерный вид микроструктуры наплавки электродом состава TiB-30 масс.%Ti в атмосфере N<sub>2</sub>

Таким образом в результате проведения экспериментальных работ была впервые получена эвтектика TiB<sub>2</sub>-TiN в результате наплавки СВС-электродами состава TiB-30масс.%Ti в атмосфере азота. Остается открытым вопрос образования на границах зерен охрупчивающей фазы BN, который будет в дальнейшем изучен.

Результаты РФА указывают на отсутствие фазы ВN, либо наличие ее менее 5 масс.%.

В Муниципальном бюджетном учреждении «Служба благоустройства» г.о. Черноголовка были внедрены результаты представленных научно-исследовательских работ по упрочнению режущих частей косильного оборудования, используемого в сезонном покосе городских газонов:

1. Трактор Беларус 82.1 с навесной косилкой Orsi гос.номер 50XE 1251;
2. Трактор Беларус 82.1 с навесной косилкой Orsi гос.номер 50XE 2730;
3. Газонокосилка самоходная ETESIA.AK88.

На рисунке 85 приведены фото обработанного инструмента.



Рисунок 85 – Инструмент обработанный СВС-электродами

В результате был получен положительный акт о проведенных испытаниях упрочненного косильного оборудования. Повышенная износостойкость режущих поверхностей ножей косилок, и, как следствие, увеличенный ресурс данных элементов позволили существенно увеличить интервалы замены режущих ножей, а также снизить объемы их закупок. Продолжительное сохранение угла заточки

рабочей поверхности ножей, также явилось положительным фактором в производственном процессе, дающим отличное качество выполнения работы.

Согласно договору №9110R398/856/16 «Разработка композиционных материалов Ti-Al-C и Fe-Ti-V и СВС технологии изготовления из них электродов» (2016-2017 гг.) на выполнение научно-исследовательских работ, были отработаны и оптимизированы технологические и конструкционные режимы получения электродов методом СВС-экструзии в виде цилиндрических стержней диаметром 8-10 мм и длиной более 100 мм. Изучены особенности их строения и физико-механические свойства. На основе проведенных исследований были изготовлены опытные образцы для передачи Заказчику Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр» (рисунок 86):

1. 50масс.% TiB<sub>2</sub>+(80масс.% Fe-20масс.% Ti);
2. 55масс.% TiB<sub>2</sub>+(80масс.% Fe-20масс.% Ti);
3. 60масс.% TiB<sub>2</sub>+(80масс.% Fe-20масс.% Ti) [126];



Рисунок 86 – Опытная партия образцов электродов в виде цилиндрических стержней

В виду конфиденциальности разработанных технологических режимов получения цилиндрических стержней из указанных материалов данные в настоящей диссертации не приведены. По результатам практических испытаний

опытной партии полученных электродов в ООО «РУСАЛ ИТЦ» была установлена перспективность продолжения работы.

## **5.2 Свободное СВС-сжатие материалов на основе боридов титана**

### **5.2.1 Особенности получения и строения пластин на основе TiB-xTi**

Методом свободного СВС-сжатия были получены компактные пластины из материалов на основе TiB-xTi где  $x=20-40$  масс.% [157-160]. При получении варьировались следующие технологические параметры процесса: давление прессования (10-80 МПа), время задержки (0-20 с), скорость перемещения плунжера пресса (60-90 мм/с). Как было выше установлено, с увеличением времени задержки синтезированный материал на основе боридов титана теряет свои пластичные свойства, что приводит к накоплению внутренних напряжений при приложении давления, а также к высокой пористости продукта. Для каждого состава было экспериментально определены оптимальные технологические параметры: время задержки, давление прессования и скорость перемещения плунжера пресса. Установлено, что для получения материалов с минимальными остаточными напряжениями, необходимо невысокое давление прессования (менее 100 МПа), скорость не более 60 мм/с. Таким образом, для получения компактных пластин с минимальной пористостью методом свободного СВС-сжатия необходим гидравлический пресс усилием 120 кН, что в 166 раз меньше усилия используемого ранее пресса в 20 МН при СВС-прессовании крупногабаритных изделий.

На основе отработанных технологических режимов и конструкционных параметров процесса свободного СВС-сжатия реализовано получение компактных пластин размерами от 20x20x5 до 55x100x8 мм (рисунок 87). Установлено, что характер экспериментальных зависимостей от изменения масштабного фактора не изменяется. Однако следует понимать, что разработку оптимальных технологических режимов и конструктивных параметров для каждого размера плиты необходимо проводить индивидуально.

Как установлено ранее, наилучшим образом поддаются формованию материалы с титановой матрицей в количестве 20-40 масс.%. При содержании

менее 20 масс.% свободного титана материал обладает низкой способностью к формованию, что делает затруднительным получение компактного материала из указанного состава. При содержании более 40 масс.% свободного титана экзотермичность состава сильно снижается, что накладывает дополнительные сложности в изготовлении компактного материала. В данном случае необходимо прибегать к дополнительным технологическим операциям, чтобы повысить температуру горения состава и снизить теплотери при сжатии. Поэтому в данной работе были изучены особенности строения материалов на основе  $TiB-xTi$ , где  $x = 20-40$  масс.%  $Ti$ .

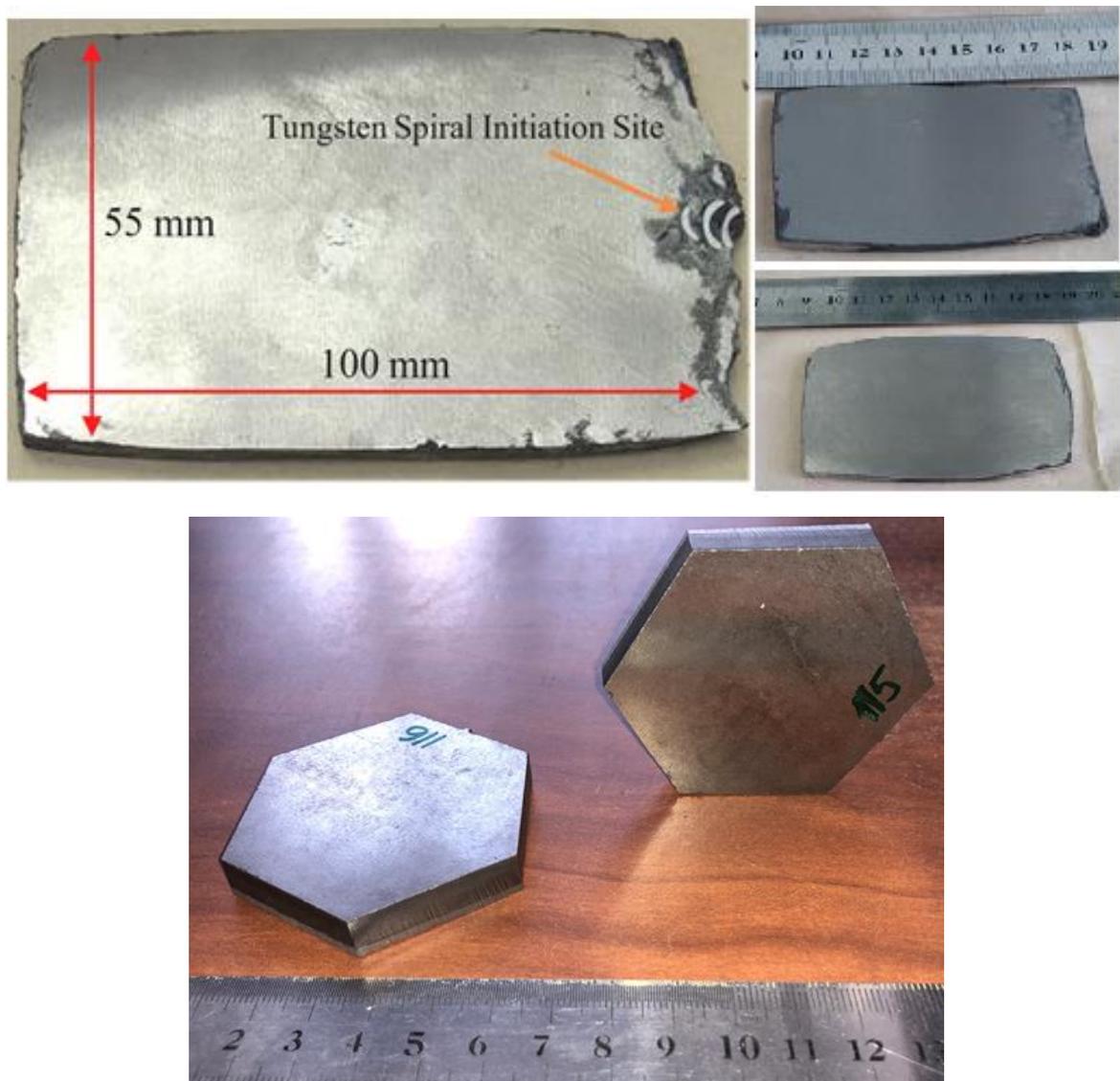


Рисунок 87 – Пластины из материалов на основе  $TiB-xTi$ , полученные методом свободного СВС-сжатия

На рисунке 88 приведены результаты РФА указанных материалов. Установлено, что характеристические пики смещены относительно табличных значений, что говорит о наличии кристаллографической текстурированности.

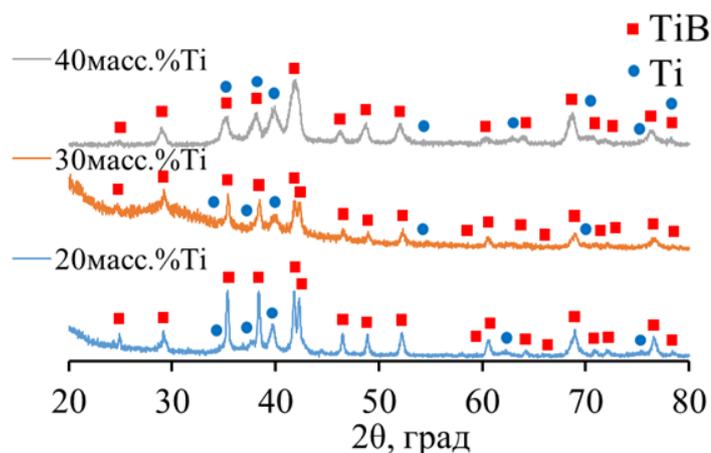


Рисунок 88 – Результаты РФА пластин из материалов на основе: TiB-20 масс.%Ti; TiB-30 масс.%Ti; TiB-40 масс.%Ti

Дифрактограммы, снятые с поверхности полученных материалов, показывают две фазы: моноборид титана и чистый титан. По сравнению с материалами, полученными из коричневого бора, в данном случае других фаз не обнаружено. В таблице 18 приведены параметры кристаллической решетки моноборида титана в сравнении с табличными значениями. Как показали результаты РФА сингония – орторомбическая, при этом параметры кристаллической решетки TiB у полученных композиционных материалов практически схожи с табличными. Для состава TiB-40масс.%Ti наблюдается незначительное увеличение метрики ячейки TiB, а для состава TiB-20масс.%Ti метрика ячейки несколько снижена. Отклонение от теоретических значений лежит в пределах погрешностей измерения.

Таблица 18 – Параметры кристаллических решеток

Материал	Параметр кристаллической решетки, Å		
	a	b	c
TiB (карточка PDF 000-73-2148)	6,120	3,060	4,560
TiB (TiB-20 масс.%Ti)	6,117	3,055	4,563
TiB (TiB-30 масс.%Ti)	6,113	3,049	4,559
TiB (TiB-40 масс.%Ti)	6,112	3,071	4,557

При повышении массовой доли избыточного титана размер вискероов снижается. Так при содержании титана 20 масс.%Ti длина вискероов TiB составила до 25-30 мкм, ширина 5-10 мкм; при содержании титана 30 масс.% Ti длина вискероов TiB составила до 10-15 мкм, ширина 2-5 мкм; при содержании титана 40 масс.% Ti длина вискероов TiB составила до 5 мкм, ширина менее 1 мкм (рисунок 89).

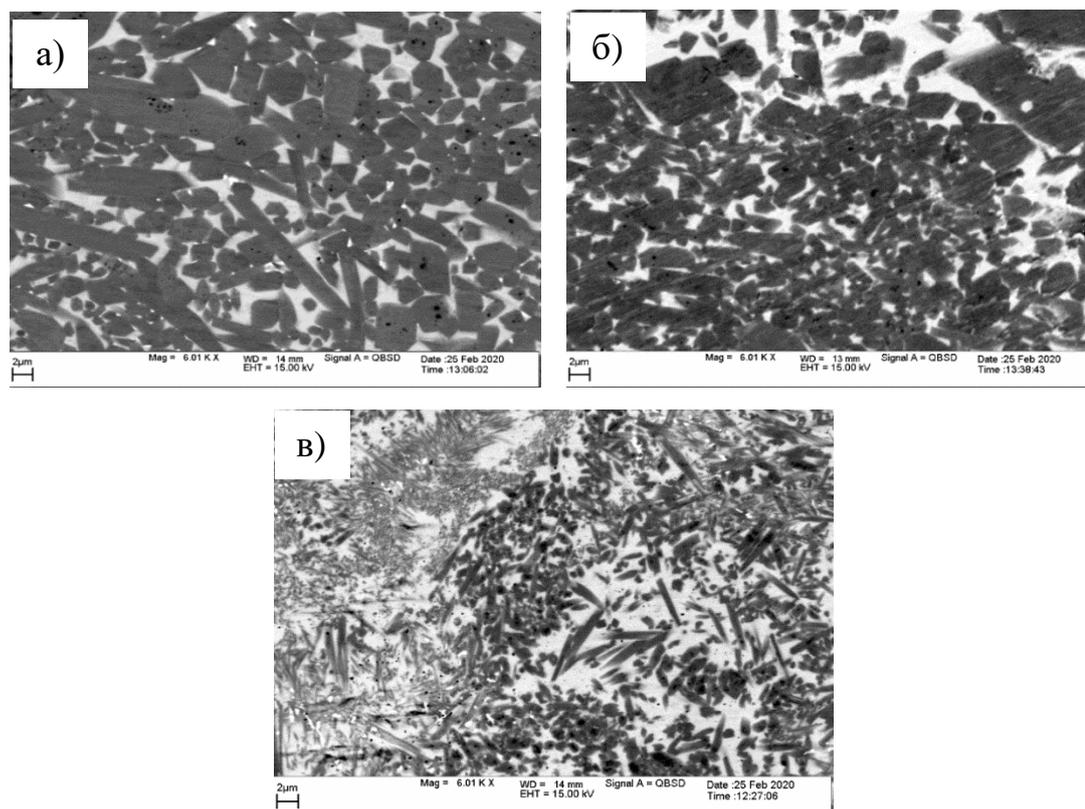
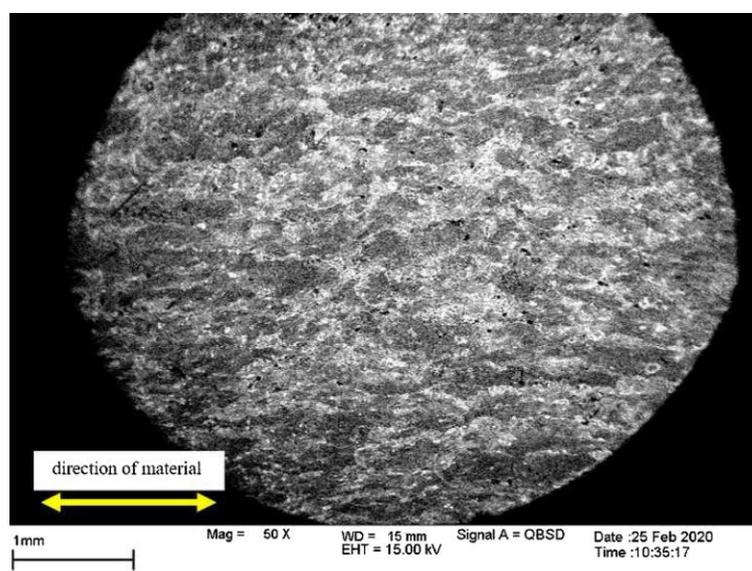


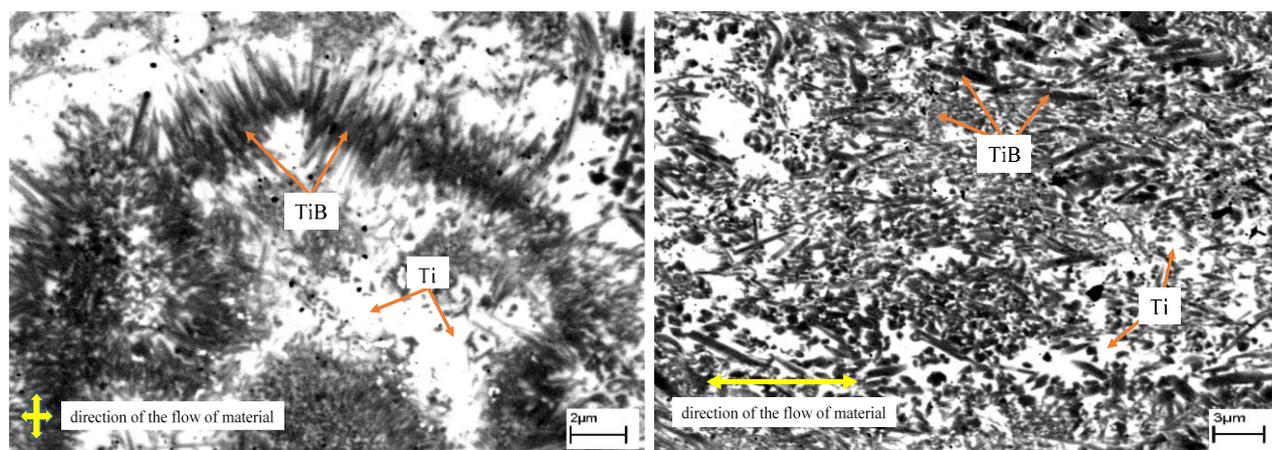
Рисунок 89 – Микроструктура с содержанием избыточного титана в пластинах, масс. %: а) - 20, б) - 30, в) - 40

Рассмотрим особенности макро- и микроструктуры полученных образцов состава TiB-40 масс.%Ti. Структура материала (образец типа 1, рисунок 91) состоит из слоев макрообъемов, ориентированных перпендикулярно приложенной нагрузке (рисунок 90а), что говорит о текстурированности материала. Можно выделить макрослои, состоящие из моноборида титана (темные участки), которые расположены в матрице титана (светлые участки). Наличие в материале свободного титана обеспечивает наилучшую способность к деформации сдвига при свободном СВС-сжатии. На поверхности композиционного материала (образец типа 2,

рисунок 91) вискры TiB ориентированы преимущественно в направлении течения материала и имеют следующие размеры: ширина - 60-100 нм, длина - до 3 мкм (рисунок 90б). В связи с тем, что поверхность синтезированного материала охлаждается более интенсивно, чем нижние слои, размер вискеров TiB увеличивается до 2 мкм в ширину и до 20 мкм в длину по мере углубления в композиционный материал. При этом большую часть объема материала занимают вискры TiB шириной менее 1–3 мкм и длиной менее 300 мкм. В образцах типа 1, как и в образцах типа 2, вискры ориентированы преимущественно вдоль направления течения материала при сжатии.



а)



б)

в)

Рисунок 90 – Микроструктура композиционного материала TiB-40масс.%Ti: а) макрообъемы; б) образец тип 1; в) образец тип 2.

Варьируя состав исходной шихты становится возможным регулировать структуру композиционного материала на основе боридов титана. Особенно этот эффект наблюдается при содержании 40 масс.% титана, где размер вискероов TiB сократился до 10 раз. Это происходит за счет того, что избыточный титан при горении смеси забирает часть теплоты химической реакции на свое плавление, что снижает температуру горения смеси и время нахождения материала при повышенной температуре. За счет чего рост вискероов и частиц ограничен в своих размерах, в отличие от материалов с меньшим содержанием титановой связки.

### 5.2.2 Физико-механические характеристики пластин на основе TiB-xTi

С целью изучения физико-механических характеристик полученных материалов в зависимости от ориентации вискероов TiB были изготовлены образцы двух типов (рисунок 91) размерами 8x8x20 мм, вырезанные из компактного материала на расстоянии от края: 10, 20 30 мм соответственно.

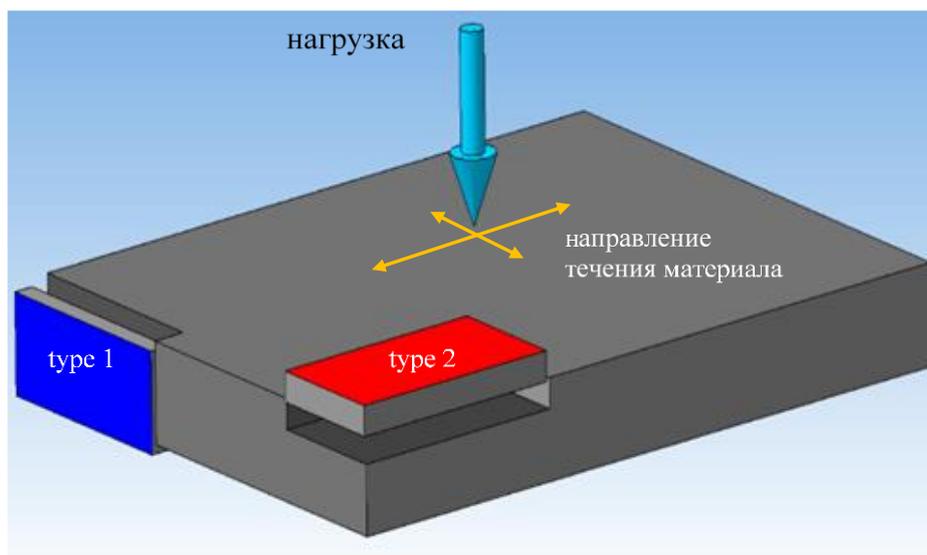


Рисунок 91 – Схема двух типов образцов для материаловедческих исследований

Как показали измерения, гидростатическая пористость полученных образцов обоих типов в зависимости от удаления от края материала составила  $4,52 \pm 0,01$  г/см<sup>3</sup> (таблица 19). Таким образом, экспериментальные результаты и результаты СЭМ подтверждают равномерное распределение структурных составляющих во всем объеме полученного композиционного материала. Следует отметить, что для

полученных материалов пористость составила не более 0,6 %. Этот результат стал возможным за счет того, что при высокотемпературном сдвиговом деформировании течение материала произошло перпендикулярно приложенной нагрузке (на рисунке 90 указано направление течения синтезированного материала). Это течение привело к сдвигу одного слоя синтезированного материала относительно другого, что позволило максимально заполнить поры. Аналогичное течение материала и его сдвиговое деформирование происходит при СВС-экструзии. При получении материалов рассматриваемого состава методом СВС-прессования за счет того, что не было сдвигового деформирования слоев друг относительно друга, а было лишь объемное уплотнение при прессовании, то пористость была выше и составила 2.96 % [161].

Таблица 19 – Значения гидростатической плотности и пористости

Параметр	Теоретическое значение	Расстояние от длинного края материала (образец тип 1), мм			Расстояние от короткого края материала (образец тип 2), мм		
		10	20	30	10	20	30
Гидростатическая плотность, г/см <sup>3</sup>	4,536	4,517	4,518	4,525	4,517	4,520	4,525
Пористость, %	0	0,6	0,4	0,2	0,6	0,4	0,2

Для образцов двух типов были измерены значения электрического сопротивления, которые также показывают незначительные расхождения значений друг от друга. Измерения проводили на CRYOTEL 1000 RS, при постоянной силе тока, составляющей 100 мА.

Усредненные измеренные значения электрического сопротивления и рассчитанные величины электрической проводимости приведены в таблице 20. Установлено, что с ростом температуры нагрева образцов обоих типов электрическое сопротивление увеличивается линейно (рисунок 92), что указывает на металлическую проводимость полученного композиционного материала.

Таблица 20 – Усредненные значения электрического сопротивления и электрической проводимости

Параметр	Тип образца	
	Тип 1	Тип 2
Электрическое сопротивление, Ом·см	$33,53 \cdot 10^{-6}$	$31,93 \cdot 10^{-6}$
Электрическая проводимость, См·см <sup>-1</sup>	$29,8 \cdot 10^3$	$31,3 \cdot 10^3$

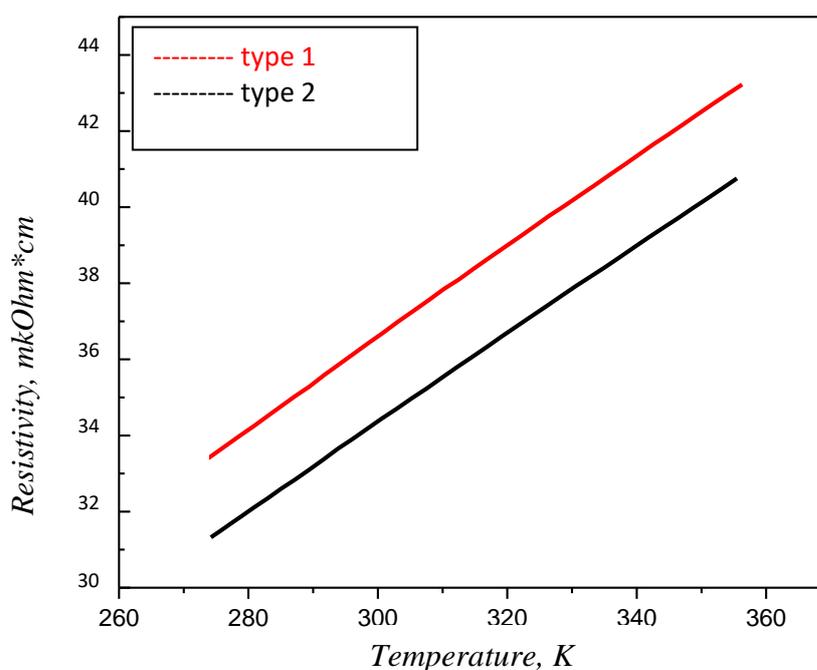


Рисунок 92 – Зависимость электрического сопротивления материала состава TiV-40масс.%Ti от температуры нагрева

Как видно из таблицы полученных значений твердости и модуля Юнга (таблица 21) и усредненных экспериментальных кривых (рисунок 93), твердость и модуль упругости снижаются при увеличении доли титановой связки (значения получены методом наноиндентирования). В большинстве случаев образцы типа 2 имеют большие значения твердости и упругости по сравнению с образцами типа 1, что также подтверждает образование механической текстурированности. При проведении испытаний с образцами состава TiV-20масс.%Ti в ряде случаев были зафиксированы повышенные значения твердости и модуля упругости. Это может говорить о том, что индентор зафиксировал область содержащую фазу диборида титана. В данном случае количество испытаний N было увеличено. Следует учесть, что метод наноиндентирования достаточно трудоемкий и предъявляет высокие

требования для исходных образцов. К примеру, максимальное значение модуля упругости для состава TiB-20масс.%Ti составило 1477,9 ГПа (таблица 21), что выше в 3,8 раза аналогичного материала, полученного СВС-прессованием.

Таблица 21 – Механические свойства композиционных материалов

Параметр		TiB-20масс.%Ti		TiB-30масс.%Ti		TiB-40масс.%Ti	
		Тип 2	Тип 1	Тип 2	Тип 1	Тип 2	Тип 1
H, ГПа	Среднее	28,2	30,2	18,1	17,5	16,7	12,6
	Min	9,3	12,2	12,6	11,3	12,5	9,2
	Max	74,3	61,9	25,8	26,8	19,3	16,6
	N	18	7	14	15	9	8
E, ГПа	Среднее	452,2	362,3	304,9	300	330,4	275,9
	Min	218,3	244,1	247,4	191,2	264,9	195,7
	Max	1477,9	474,0	379	385,3	374,2	324,4
	N	18	7	14	15	9	8

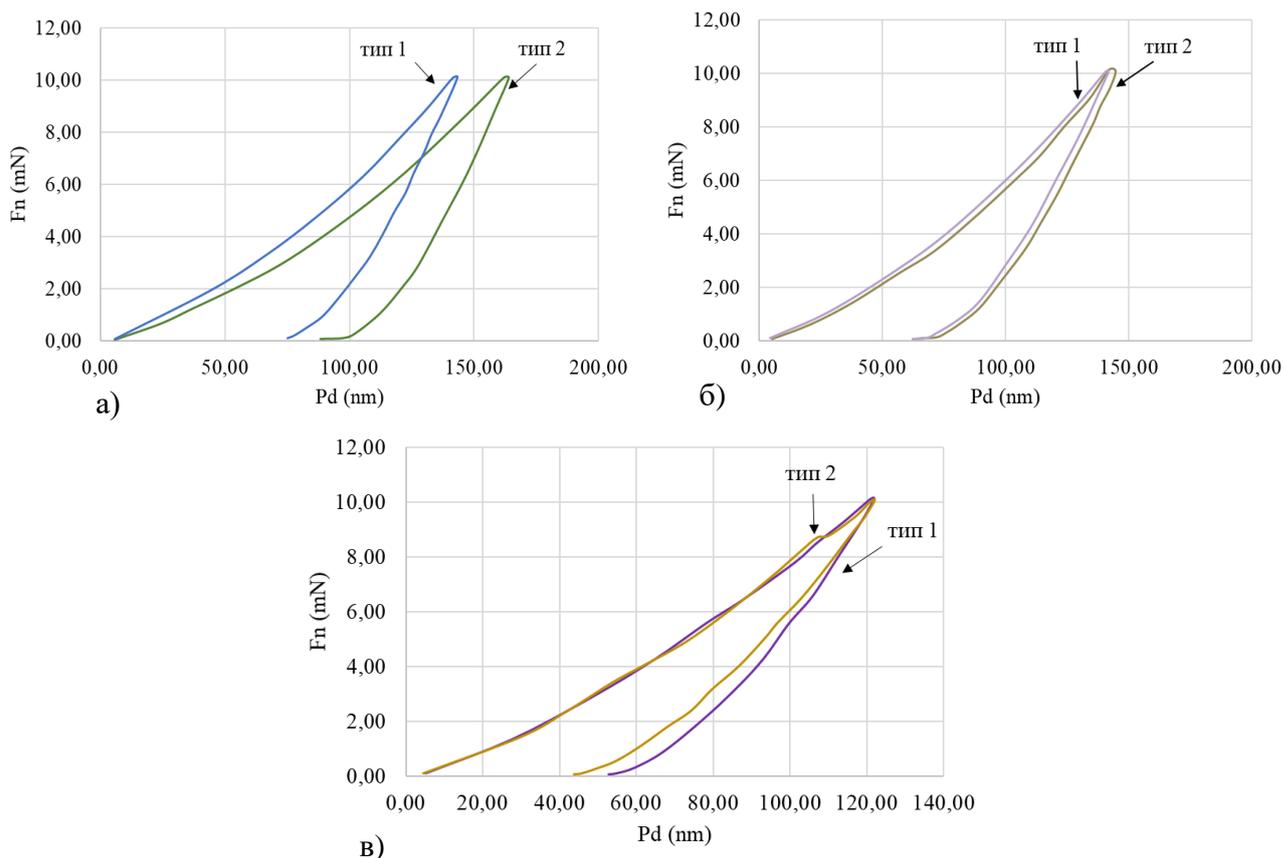


Рисунок 93 – Экспериментальные усредненные кривые наноиндентирования образцов состава: а) TiB40масс.%Ti; б) TiB-30масс.%Ti; в) TiB-20масс.%Ti

Для составов TiB40масс.%Ti, TiB-30масс.%Ti и TiB-20масс.%Ti были измерены твердость, предел прочности на сжатие ( $\sigma_{\text{в}}$ ), модуль Юнга (E) при испытании на сжатие образцов, предел прочности на изгиб и ударная вязкость (таблица 22). К примеру, кривые нагружения при испытаниях на изгиб образцов состава TiB-20масс.%Ti представлены на рисунке 94.

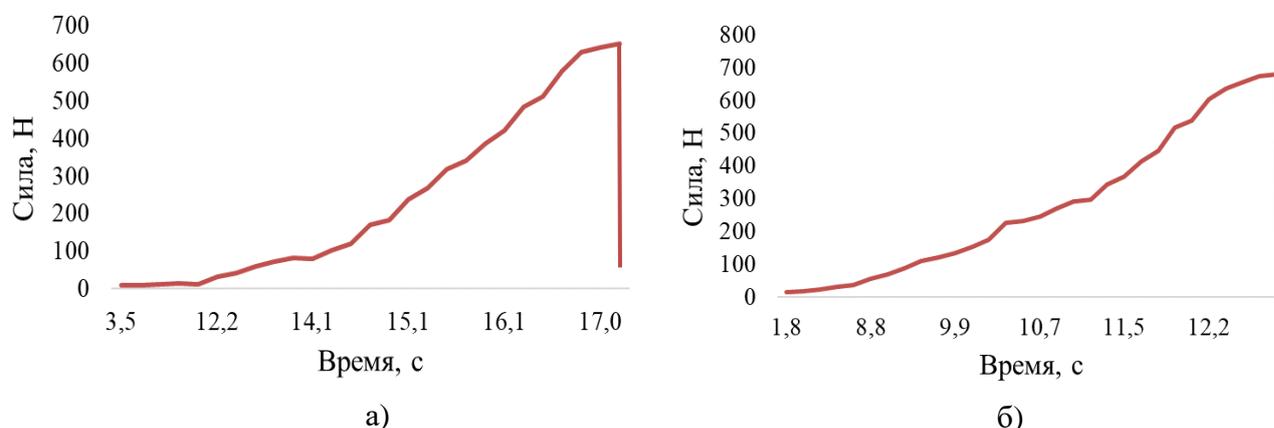


Рисунок 94 – Кривая нагружения при испытаниях на изгиб образцов состава TiB-20масс.%Ti: а) Тип 1; б) Тип 2

Таблица 22 – Механические свойства композитов на основе TiB

TiB-40масс.%Ti		$\rho_{\text{отн}}$	Твердость (HRA)	Прочность на изгиб (МПа)	Прочность на сжатие $\sigma_{\text{в}}$ (МПа)	Модуль Юнга E (ГПа)	Ударная вязкость КСУ, кДж/мм <sup>2</sup>
<b>TiB-40масс.%Ti</b>							
Свободное СВС-сжатие	Тип 1	99,7	86±1,5	540±12	2134±43	371±30	4,5±1,2
	Тип 2	99,7	86±1,5	600±12	2495±202	541±23	5,3±0,1
СВС-прессование [161]		97,0	84	515	2410	271	6,2
<b>TiB-30масс.%Ti</b>							
Свободное СВС-сжатие	Тип 1	99,7	87±1,5	502±20	-	-	5,3±0,3
	Тип 2	99,7	86±1,5	510±40	-	-	6,0±0,1
СВС-прессование [161]		97,0	88	416	2260	326	6,1
<b>TiB-20масс.%Ti</b>							
Свободное СВС-сжатие	Тип 1	99,7	86±1,5	415±20	-	-	4,3±0,2
	Тип 2	99,7	87±1,5	440±40	-	-	5,2±0,2
СВС-прессование [161]		97,0	87	277	2230	391	5,2

Проведен сравнительный анализ с результатами измерений физико-механических свойств аналогичных по составу материалов, полученных методом

СВС-прессования. Из полученных результатов видно, что наибольшим значением предела прочности на сжатие обладают образцы типа 2. Значения модуля упругости выше до 1,7 раз, а ударная вязкость выше до 1,2 раза у образцов типа 2 по сравнению с образцами типа 1. При сравнении модуля упругости с аналогичным материалом, полученным методом СВС-прессования, то он выше до 2 раз для образцов, полученных свободным СВС-сжатием. Прочностные характеристики материала повышаются за счет того, что ориентация вискероупрочняющей фазы TiB происходит в двух направлениях перпендикулярных приложенной нагрузке при испытании (рисунок 91). Для образцов типа 1 ориентация вискероупрочняющей фазы происходит перпендикулярно и параллельно направлению приложения нагрузки при испытании. Таким образом, важное значение имеет плоскость, по которой были вырезаны образцы из компактного материала. Твердость материалов, полученных методом свободного СВС-сжатия находится на одном уровне по сравнению с материалами, полученными методом СВС-прессования. Для образцов из материала состава TiB-40масс.%Ti она несколько выше, чем у аналога. [161]. Значения предела прочности на изгиб у материалов, полученных методом свободного СВС-сжатия, выше аналогов до 1,6 раза. При этом наибольшим пределом прочности обладают образцы из материала состава TiB-40масс.%Ti. В работе [162] также было установлено влияние ориентации вискероупрочняющей фазы TiB в зависимости от приложенной нагрузки на механические характеристики для Ti-6Al-4V/TiB composites, в работе [163] для TiB-Reinforced Ti-3Al-2.5V Matrix Composites.

Излом композиционного материала имеет характерный вид хрупкого разрушения. При рассмотрении характера излома установлено, что разрушение композиционного материала произошло на межфазной границе между титаном и вискерами TiB (рисунок 95).

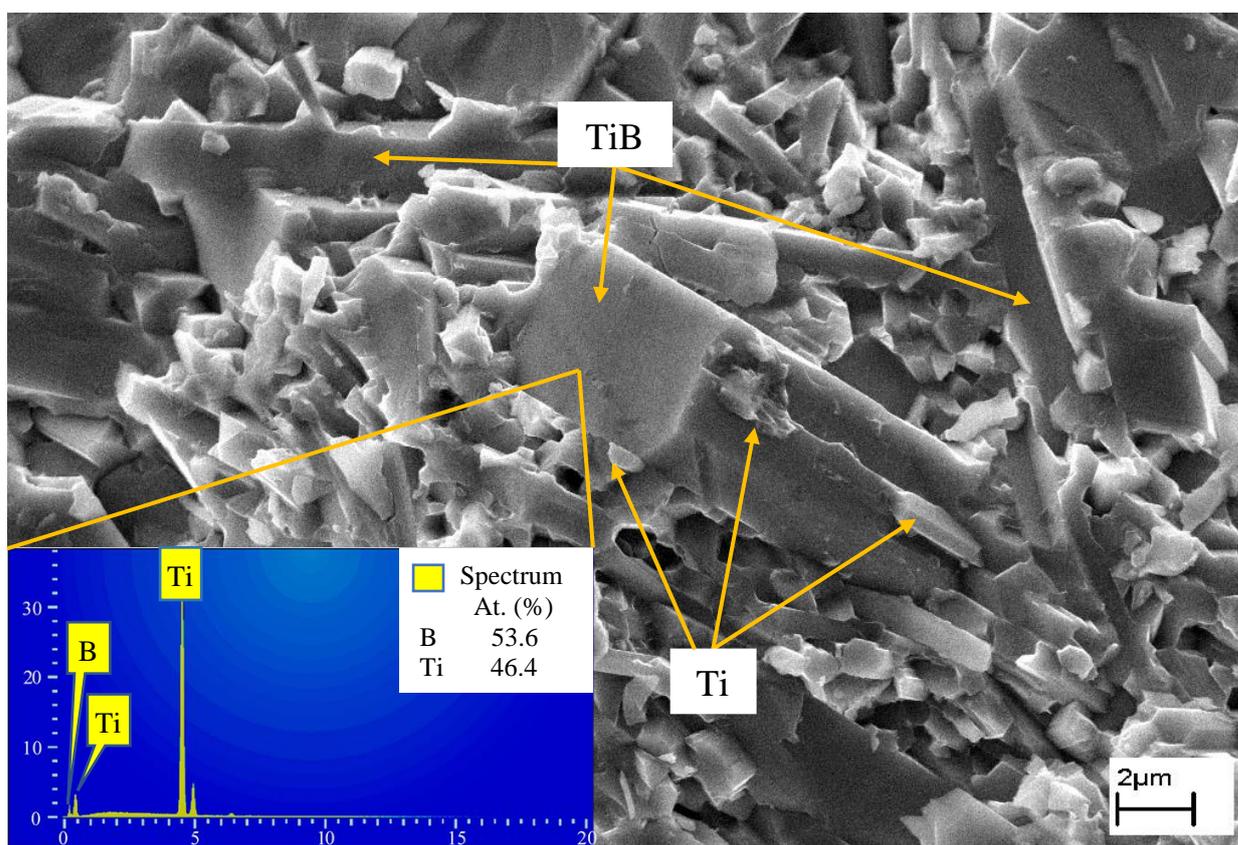
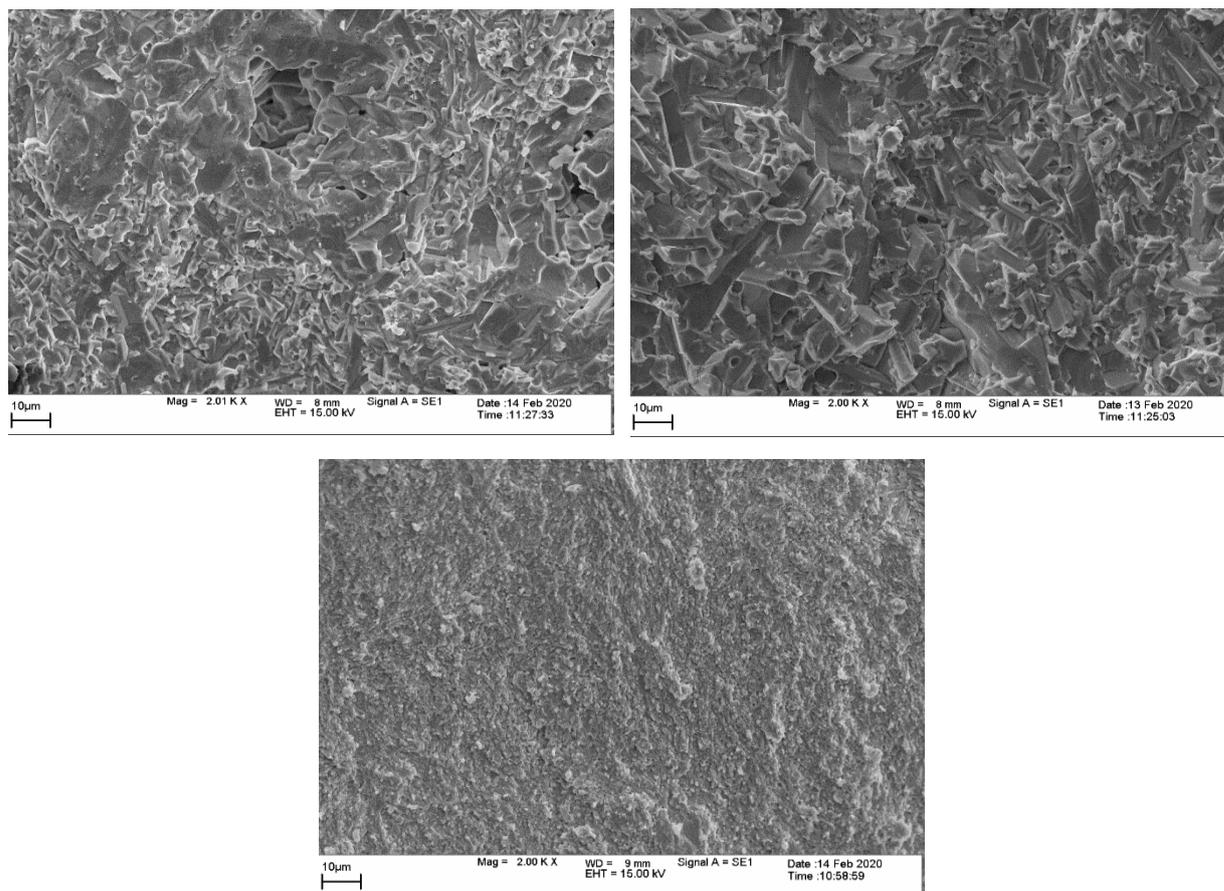


Рисунок 95 – СЭМ и ЭДА места излома материала TiB40масс.%Ti

На поверхности вискера TiB видна часть оставшегося титана (указана стрелками), при этом излом самого вискера не наблюдается. Это говорит о том, что прочность сцепления титана с вискерами TiB меньше, чем прочность самих вискеро́в. Таким образом ориентация вискеро́в TiB оказывает влияние на ударную вязкость материала. Ориентация вискеро́в в двух направлениях перпендикулярных нагрузке (образец тип 2) позволяет повысить ударную вязкость за счет того, что при ударе появляющиеся трещины тормозятся в большей степени о вискеры и им необходимо затрачивать энергию на их огибание. При деформировании образцов тип 1, одно из направлений вискеро́в совпадает с нагрузкой при деформировании, что позволяет трещинам, распространяться параллельно вискерам TiB по межфазной границе, прочность которой ниже. Аналогичная зависимость была обнаружена в работах [163, 164].

На рисунке 96 приведены результаты СЭМ мест излома материала для каждого изучаемого состава. Видно, что с увеличением доли свободного титана

размер структурных составляющих снижается. Также видно, что разрушение произошло по межфазной границе «вискер TiB - Ti» (рисунок 97).



Рисунке 96 – СЭМ места излома материала для составов: а - TiB-20 масс.%Ti, б - TiB-30 масс.%Ti, в - TiB-40 масс.%Ti

При отработке технологических и конструкционных параметров процесса были выявлены закономерности их влияния на качество и структуру полученных материалов, что отражается на их физико-механических характеристиках. Увеличение доли макродефектов и пористости в образце ведет к снижению прочности материала. К примеру, время задержки для материалов состава TiB-40 масс.%Ti, полученных при 18 и 25 с, приводит к увеличению пористости образца, что снижает предел прочности на изгиб в 1,5-2 раза с 60 кг/мм<sup>2</sup> до 30-35 кг/мм<sup>2</sup>.

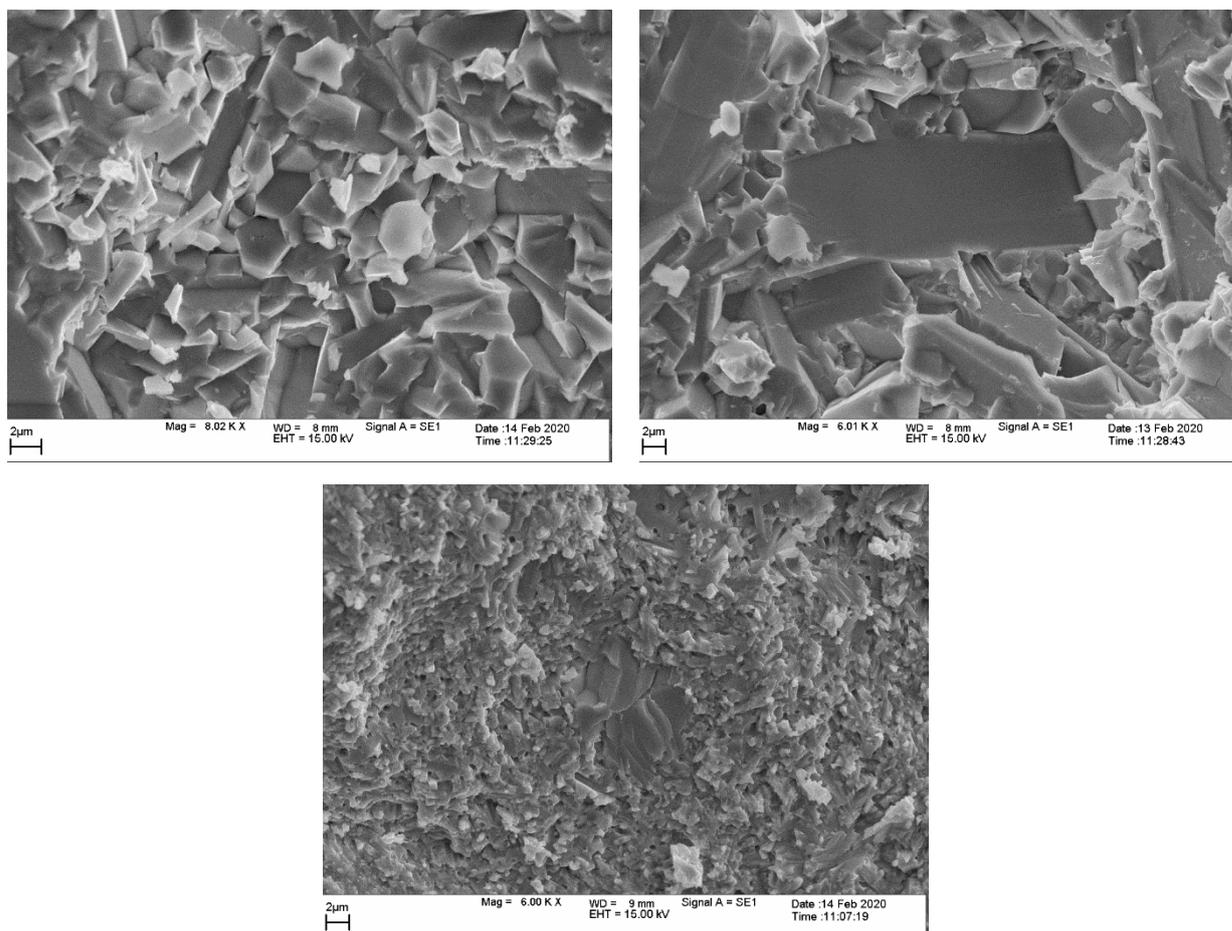
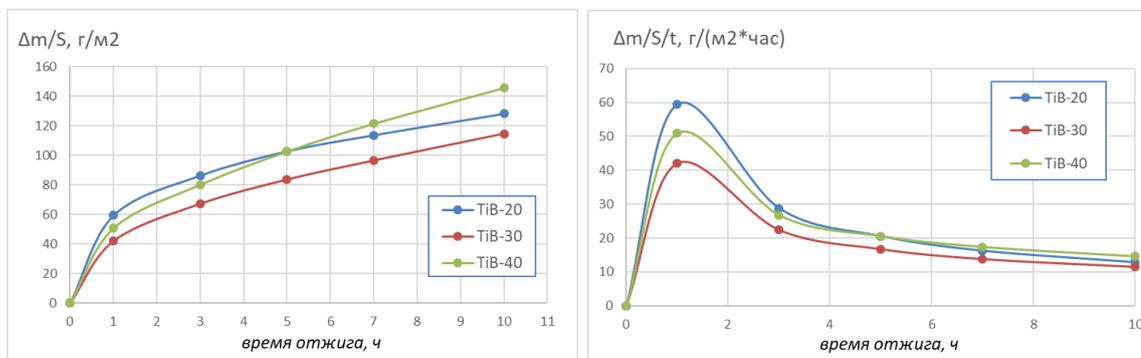


Рисунок 97 – СЭМ места излома материала для составов: а - TiB-20 масс.%Ti, б - TiB-30 масс.%Ti, в - TiB-40 масс.%Ti

Исследование жаростойкости полученных образцов проводили в печах при температурах 1000 - 1300 °С в течении 10 часов (рисунки 98-101). Из экспериментов видно, что окисление материалов происходит с увеличением массы во времени с образованием на поверхности оксидной пленки.

В первые часы окисления при всех температурах отжига происходит максимальный прирост массы, при котором имеем максимум максимальной истинной скорости прироста массы, далее скорость прироста снижается. Установлено, что с увеличением доли свободного титана в материале окисление происходит более интенсивно. При температуре отжига 1000 °С образование пленки на поверхности материалов незначительное. С увеличением температуры свыше 1100 °С наблюдается окисление материала для состава TiB-40 масс.%Ti более интенсивное, что также можно визуальнo наблюдать по фото. При

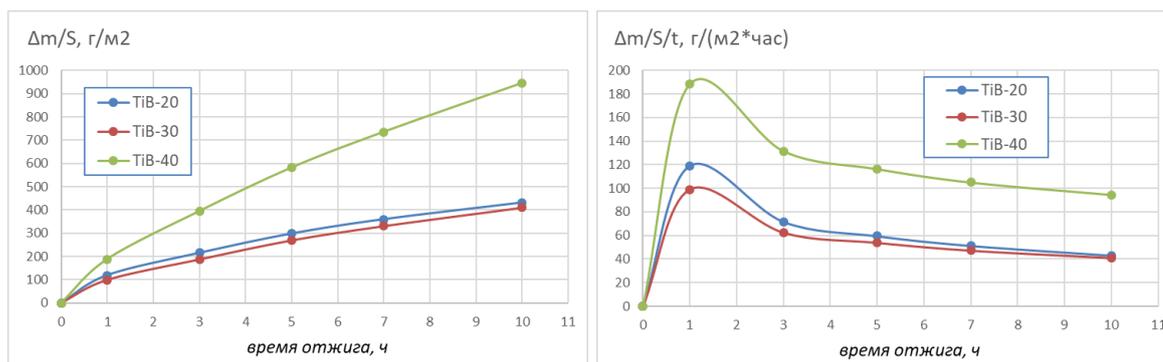
температурах отжига 1200-1300 °С наблюдается частичное разрушение образцов, с образованием окислов по всей поверхности материала. в дальнейшем будут проведены эксперименты по изучению изменения структуры материалов после отжига, а также отжиг полученных материалов при температурах 600-900 °С.



а)

б)

Рисунок 98 – Результаты отжига образцов при температуре 1000 °С: а) удельный прирост массы образцов; б) истинная скорость прироста массы образцов



а)

б)

Рисунок 99 – Результаты отжига образцов при температуре 1100 °С: а) удельный прирост массы образцов; б) истинная скорость прироста массы образцов

Для сравнения характера окисления материалов на основе TiB-Ti был проведен отжиг образцов из материала TiB-40 масс.%Ti при температуре 1300 °С (рисунок 100). Видно, что при температуре 1300 °С материал на основе TiB-40 масс.%Ti превосходит по жаростойкости аналогичный материал, отожжённый при меньшей температуре (1200 °С). При этом сам материал не разрушился, а на поверхности обнаружена оксидная пленка.

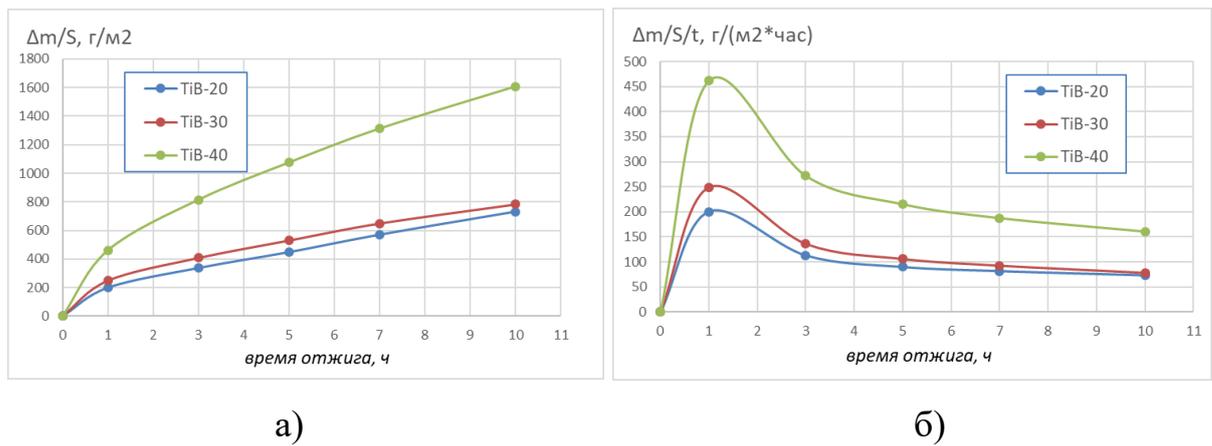


Рисунок 100 – Результаты отжига образцов при температуре 1200 °С: а) удельный прирост массы образцов; б) истинная скорость прироста массы образцов

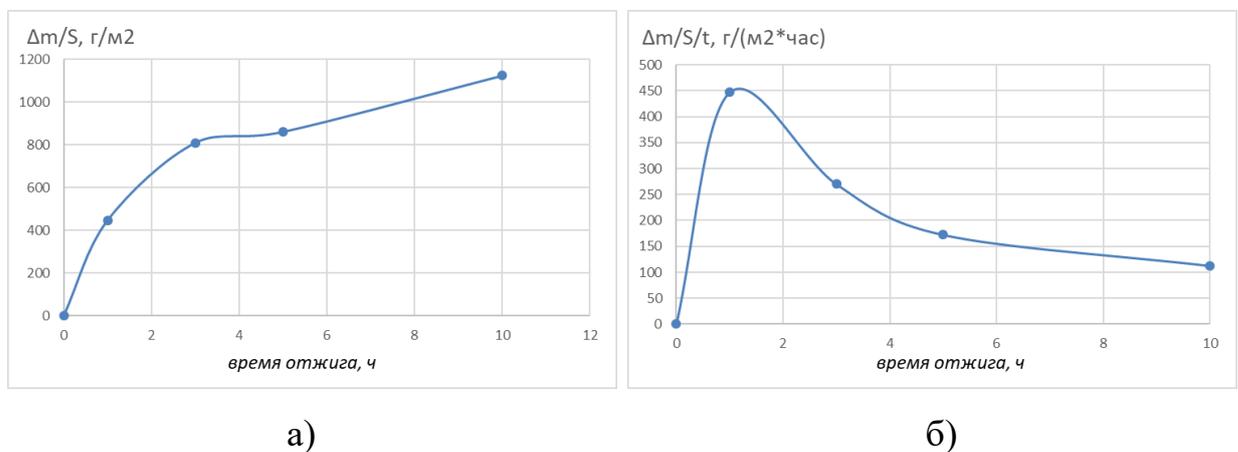


Рисунок 101 – Результаты отжига образцов при температуре 1300 °С: а) удельный прирост массы образцов; б) истинная скорость прироста массы образцов

В работе методом свободного СВС-сжатия были получены слоистые металлокерамические композиционные материалы (рисунок 102). Наличие разнородных слоев в полученных композиционных материалах, позволяет улучшить их свойства, за счет сочетания физико-механических свойств матрицы и твердосплавного керамического материала. За счет прохождения волны горения по образцу происходит химическая реакция между исходными компонентами экзотермических слоев, а также при содержании слоя, состоящего из металла, происходит его плавление и взаимодействие с близлежащими слоями. В результате химического взаимодействия и приложенного внешнего давления происходит образование химической и физической связей между слоями. При этом происходит

формирование компактного материала с минимальной пористостью (менее 2%). Варьированием количества слоев, толщиной, составом, последовательностью расположения слоев, возможно получить слоистые композиционные материалы заданных размеров в одну технологическую стадию [148], а также мишеней для магнетронного напыления [149].

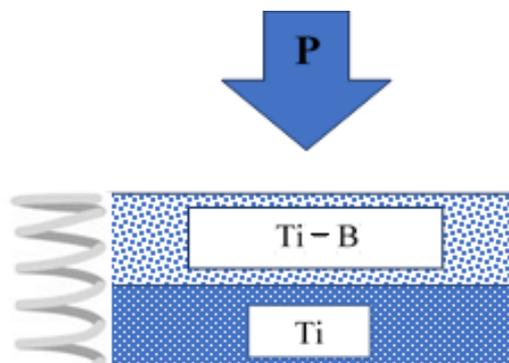


Рисунок 102 – Схема получения слоистых композиционных материалов

Для получения СКМ был взят состав с избыточным содержанием титана из расчета, что после синтеза образуется соединение  $TiB-30\text{масс.}\%Ti$ . Из предварительно смешанных порошков 81.6масс.% титана (>99.1%, 45 мкм) и 18.4масс.% бора (аморфный черный бор, 99%, 5 мкм) формовали цилиндрические заготовки диаметром 30 мм, высотой 15 мм с относительной плотностью 0,55-0,6 и размещали их на подложке из сплава ВТ6 ( $Ti6Al4V$ ) размерами 30x30 мм и толщиной 7 мм. После инициирования горения вольфрамовой спиралью сформованной заготовки, прохождения волны горения в режиме СВС, времени задержки 1 с, со скоростью плунжера пресса 60 мм/с осуществляли сжатие синтезированного материала усилием 50 МПа. После сжатия и времени выдержки под давлением 5 с образец помещали в печь на 2 ч с последующим охлаждением при температуре 500 °С для снятия термоупругих напряжений. Как показали предварительные эксперименты при температурах ниже 500 °С за счет термоупругих напряжений происходит растрескивание полученных образцов.

На основе результатов РФА установлено, что при химическом взаимодействии исходных компонентов бора и титана образуется основная фаза - моноборид титана, а также фаза диборида титана. Т.к. титан был взят в избытке, то

в материале он выступал в роли матрицы. За счет проведения экспериментов на открытом воздухе и высокой химической активности избыточного титана, образовалась дополнительно фаза  $Ti_{0,76}N$  (кубическая кристаллическая решетка,  $a = 4,235 \text{ \AA}$ ), которая, обладая повышенными значениями твердости (до 20 ГПа), повышает механические характеристики поверхности СКМ.

Синтез изучаемого материала проходит с плавлением титана (температура горения выбранного состава составила  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), который в жидком состоянии под действием силы гравитации и внешнего давления заполняет поры в низлежащих слоях, тем самым обедняя или обогащая объемы в материале. В соответствии с фазовой диаграммой Ti-B (рисунок 3) кристаллизация моноборида титана происходит по перитектическому превращению из расплава Ti-B, что приводит к тому, что образовавшиеся вначале зерна  $TiB_2$  из-за нехватки свободного титана остаются в материале и кристаллизуются в виде гексагональных структур размерами менее 1 мкм (рисунок 103). По мере приближения к подложке доля титана повышается, а количество зерен диборида и борида титана снижается.

При сжатии за счет контакта поверхности синтезированного материала с плунжером пресса и подложкой из ВТ6 происходят кондуктивные теплотери, которые приводят к более быстрому остыванию поверхностных слоев по сравнению с центральной частью. Это ограничивает время нахождения материала при повышенных температурах и препятствует росту зерен. В результате такого остывания в полученном СКМ на поверхности и рядом с подложкой наблюдаются более мелкие зерна борида титана размерами 1-10 мкм, а по мере приближения к центральной части СКМ зерна борида титана вырастают до более крупных размеров до 20 мкм. При этом наблюдается ориентация зерен борида титана вдоль направления течения материала при деформировании (рисунок 104). Кристаллографическую текстурированность полученного материала также подтверждают результаты РФА [153]. В работе установлено, что за счет более быстрого остывания поверхности материала, поверхность СКМ имеет пористость до 10-20 %, которая снижается по мере приближения к центральной части до 1-2%. За счет высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов горения при

СВС-сжатию, происходит перемещение синтезированного материала в поры и дефекты, что снижает пористость и дефектность образования СКМ.

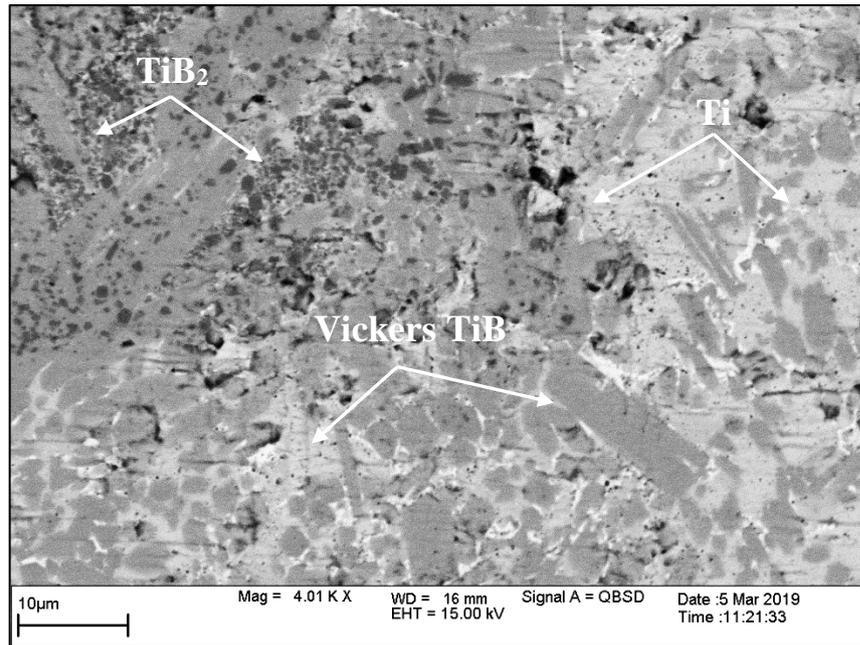


Рисунок 103 – Результаты СЭМ СКМ

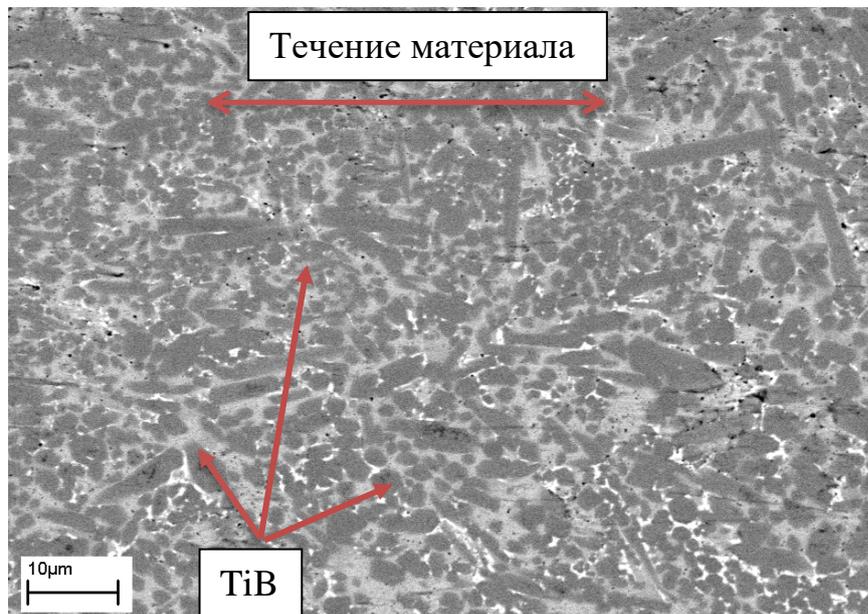


Рисунок 104 – СЭМ композиционного материала

В условиях эксперимента происходит также плавление поверхностного слоя подложки из ВТ6 и при приложении внешнего давления после прохождения волны горения по образцу происходит взаимодействие (перемешивание) расплавленного титана и алюминия с синтезированным материалом керамического композита на

границе раздела. При этом формируется диффузионная зона величиной 10-50 мкм, наличие которой приводит к улучшению адгезионной прочности между слоями. Основное влияние на величину диффузионной зоны оказывает время задержки перед приложением давления. С увеличением времени задержки величина диффузионной зоны уменьшается, за счет остывания и потери пластичных свойств расплавленного материала. Диффузию расплавленного алюминия и ванадия (который находится в твердом состоянии) в керамический композит подтверждают результаты СЭМ и ЭДС (рисунок 105). Установлено, что алюминий и ванадий, за счет диффузионных процессов и внешнего давления перемешались с расплавленными компонентами синтезированного материала. Таким образом алюминий и ванадий в СКМ обнаружены на расстоянии до 50 мкм от поверхности титановой подложки. При ЭДС обнаружены следы кремния в СКМ за счет подготовки образцов для проведения анализов.

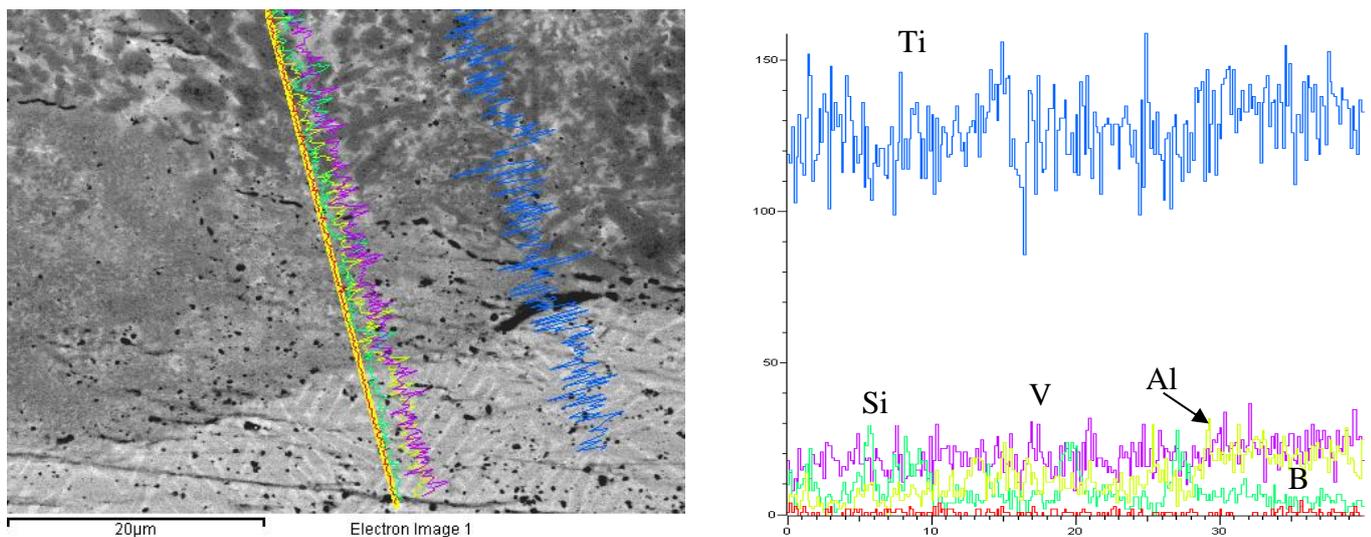


Рисунок 105 – Результаты СЭМ и ЭДА диффузионной зоны СКМ

Измерения микротвердости по высоте СКМ проводили на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г. Измерения показали, что значения микротвердости снижаются по мере приближения к подложке от 9,5 до 2,4 ГПа (рисунок 106). На поверхности повышенные значения микротвердости обусловлены наличием нитридной фазы титана. Зоны, в которых содержится фаза диборида титана обладают еще большими значениями микротвердости до 11 ГПа.

Эти зоны расположены от поверхности СКМ приблизительно на расстоянии 1-2 мм. По мере удаления от поверхности СКМ на расстояние более 4 мм происходит более резкое падение значений микротвердости за счет снижения количества твердой фазы в композите. На границе раздела керамический композит – титановая подложка ВТ6 наблюдается переходная зона, после которой микротвердость подложки равна 2,4 ГПа и далее не изменяется.

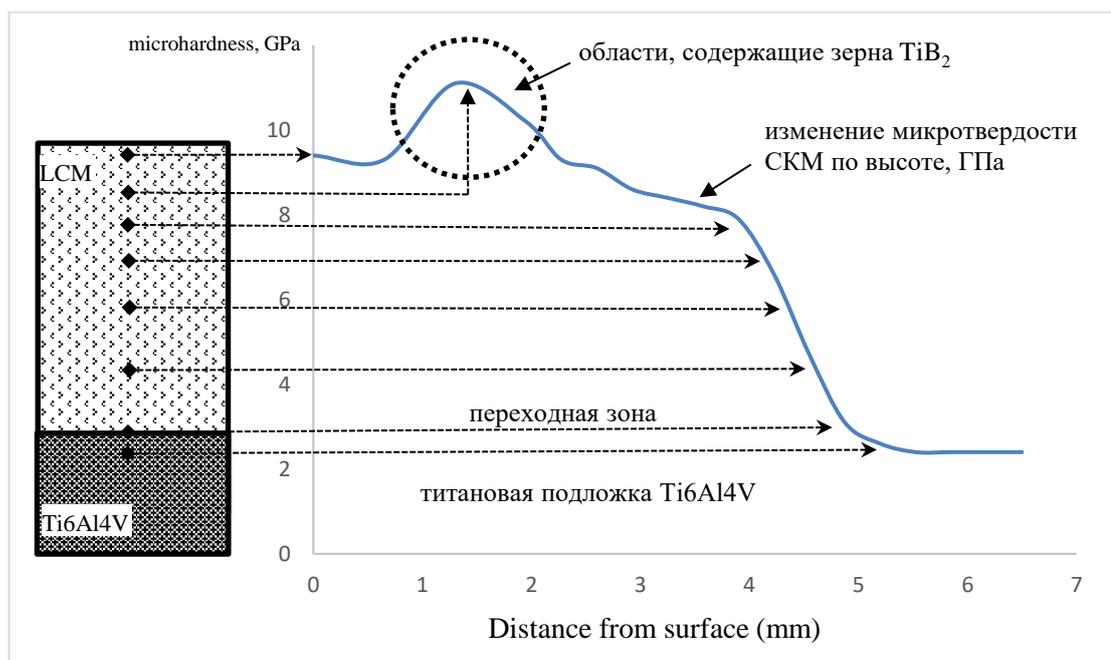


Рисунок 106 – Результаты измерения микротвердости по высоте СКМ

Таким образом на основе проведенной работы показано образование слоистого композиционного материала за счет особенностей протекания синтеза используемого состава исходных реагентов титана и бора, а также за счет высокотемпературного сдвигового деформирования, реализуемого в условиях свободного СВС-сжатия.

### Выводы по главе 5:

- Изучены технологические аспекты получения длинномерных стержней цилиндрической формы ( $d=2-10$  мм и  $l$  до 350 мм) из композиционных материалов на основе боридов титана, с наличием как однофазной, так и комплексной связки. Экспериментально найдены оптимальные сочетания технологических режимов СВС-экструзии (время задержки, скорость плунжера прессы и величина

прикладываемого давления) и массового соотношения компонентов однофазной и комплексной связи, которые позволили увеличить длину стержней до 50 %.

- Показано, что дисперсность исходных компонентов шихтовой смеси не оказывает влияния на конечный фазовый состав продукта СВС-экструзии. Выявлено, что за счет сдвиговых напряжений, направленных вдоль течения материала, и трения о стенки пресс-формы, вискеры в материале преимущественно имеют продольную ориентацию вдоль приложения нагрузки. Для стержней из материалов на основе  $TiB_{2+x}(80\text{масс.}\%Fe-20\text{масс.}\%Ti)$  показана равномерность распределения структурных и фазовых составляющих по всей длине полученных стержней диаметрами 2-10 мм и пресс-остатка, а именно диборид титана  $TiB_2$  с размером частиц порядка 5-10 мкм, ферротитан  $FeTi$  и нитрид титана  $TiN$ .

- Изучен комплекс физико-механических свойств (микро- и макротвердость, предел прочности на разрыв, предел прочности на изгиб, ударная вязкость и электросопротивление) и проведены испытания на жаропрочность полученных стержней составов:  $TiB-xTi$  ( $20 \leq x \leq 40$ ) и  $TiB_{2+x}(80\text{масс.}\%Fe-20\text{масс.}\%Ti)$  ( $30 \leq x \leq 50$ ).

- Показана перспектива применения стержней на основе системы  $TiB-xTi$  в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электродуговой наплавки. При наплавке в защитной атмосфере Ar, структура покрытия имеет схожий с электродами состав. Максимальный размер боридных частиц в наплавленном слое достигает 500 мкм, в приповерхностной зоне, высотой ~300 мкм, присутствует избыток бора, в результате чего в структуре материала, помимо моноборида титана  $TiB$ , сформировался диборид титана  $TiB_2$ , что обеспечило повышенную твердость покрытия. Образование переходной зоны на границе с подложкой обусловлено взаимной диффузией расплавленного материала электрода и подложки, где при кристаллизации образуются вискеры  $TiB$ . Толщину переходной зоны можно приблизительно оценить в 0,5 мм. Ее наличие между наплавленным композиционным слоем и подложкой свидетельствует о высокой адгезии покрытия с подложкой. Установлено, что защитное покрытие повысило твердость материала в 4 раза.

- Впервые при наплавке в атмосфере  $N_2$  в титановой матрице была получена эвтектика  $TiB_2-TiN$ , сохранившая размеры форму вискерообразователей  $TiB$  в материале наплавляемого электрода. Ширина эвтектических колонн составила менее 200 нм.
- Для составов  $TiB-20\text{масс.}\%Ti$ ,  $TiB-30\text{масс.}\%Ti$ ,  $TiB-40\text{масс.}\%Ti$  были экспериментально определены оптимальные технологические режимы свободного СВС-сжатия и получены компактные пластины размерами до 80x120x8 мм. Установлено, что для получения материалов с минимальными остаточными напряжениями, необходимо невысокое давление прессования (менее 50 МПа).
- Установлено, что сдвиговое деформирование синтезированного материала при сжатии приводит к образованию текстурированности, что подтверждается смещением дифракционных пиков относительно стандартных положений при РФА. При этом наблюдается небольшое смещение пиков для образцов, полученных перпендикулярно приложенной нагрузке, относительно образцов, полученных параллельно приложенной нагрузке. Полученный фазовый состав полностью согласовывается с результатами сканирующей электронной микроскопии и подтверждает равномерность распределения структурных составляющих по всему объему пластин.
- Установлено, что вискеры  $TiB$  преимущественно ориентированы по направлению течения материала и имеют размеры: ширина 60-100 нм, длина до 3 мкм. За счет более интенсивного охлаждения поверхности, по мере углубления в центральную часть композиционного материала, вискеры  $TiB$  увеличиваются в размерах: до 2 мкм ширины и до 20 мкм длины. При этом основную долю в объеме материала составляют вискеры  $TiB$  шириной менее 1–3 мкм и длиной менее 300 мкм. Установлено влияние массовой доли свободного титана на структуру синтезированных материалов.
- Изучен комплекс физико-механических свойств (плотность, электропроводность, микро- и макротвердость, предел прочности на разрыв, предел прочности на изгиб и ударная вязкость) и проведены испытания на жаропрочность полученных пластин составов:  $TiB-20\text{масс.}\%Ti$ ,  $TiB-30\text{масс.}\%Ti$ ,  $TiB-40\text{масс.}\%Ti$ . Наличие ориентации вискерообразователей  $TiB$  вдоль направления течения

материала позволило улучшить механические характеристики композиционного материала по сравнению с материалами, полученными без сдвигового деформирования. Прочность материала возрастает при перпендикулярном расположении вискеро́в к прикладываемой нагрузке. Показано, что разрушение композиционного материала происходит по межфазной границе «вискеро́в TiB - титан».

- Методом свободного СВС-сжатия впервые был получен слоистый композиционный материал на основе TiB-30масс.%Ti на титановом сплаве Ti6Al4V высотой керамического слоя 2-5 мм в зависимости от приложенного давления. В полученном материале выявлены зоны, обогащенные диборидом титана, и зоны с ориентацией вискеро́в борида титана вдоль направления течения материала. Установлено, что за счет образования в материале нитридной и диборидной фазы титана, повышается микротвердость поверхности СКМ до 11 ГПа, которая по мере приближения к подложке снижается до 2,4 ГПа. В результате микротвердость поверхности титанового сплава повышается в 4,5 раза.

## Общие выводы

1. Впервые изучены реологические характеристики порошковых смесей Ti-B и Ti-B-Fe в широком диапазоне соотношений массовых компонентов при их одноосном холодном уплотнении в режиме постоянной скорости плунжера пресса. Для составов  $TiB_xTi$  ( $20 \leq x \leq 40$  масс.%),  $TiB_{2-x}Ti$  ( $20 \leq x \leq 50$  масс.%) и  $TiB_{2-x}(Fe-Ti)$  ( $30 \leq x \leq 50$  масс.%) экспериментально определены реологические характеристики и выявлены интервалы давлений прессования, обеспечивающие оптимальную относительную плотность шихтовых заготовок для проведения СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия.
2. Показано влияние массового соотношения исходных компонентов, дисперсности и плотности шихтовой заготовки на температуру и скорость горения порошковых материалов на основе боридов титана с однофазной и комплексной связками. Впервые экспериментально определены закономерности формуемости материалов на основе систем Ti-B и Ti-B-Fe. Доказано, что способность материала к формованию определяется не только количеством жидкой фазы, но и пластичностью самой связки. Установлено, что формование моноборидов титана возможно без наличия свободного титана в конечном продукте синтеза, а для диборидов титана минимальное содержание составляет 5 масс.%. Показано, что формование происходит за счет образования промежуточной пластичной матрицы, которая выполняет две функции – пластификатора и реагента для образования упрочняющей фазы.
3. Изучены технологические аспекты получения длинномерных стержней цилиндрической формы (диаметром 2-10 мм и длиной до 350 мм) из композиционных материалов на основе боридов титана, с наличием как однофазной, так и комплексной связками. Экспериментально найдены оптимальные сочетания технологических режимов СВС-экструзии (время задержки, скорость плунжера пресса и величина прикладываемого давления) и массового соотношения компонентов однофазной и комплексной связки, которые позволили увеличить длину стержней до 50 %.

4. Изучен фазовый состав и микроструктура стержней из материалов на основе  $TiB-xTi$  ( $20 \leq x \leq 40$  масс.%) и  $TiB_{2+x}(80 \text{масс.}\%Fe-20 \text{масс.}\%Ti)$  ( $30 \leq x \leq 50$  масс.%). Показана равномерность распределения структурных и фазовых составляющих по всей длине и объему полученных стержней. Выявлено, что за счет сдвиговых напряжений, направленных вдоль течения материала, и трения о стенки пресс-формы, вискеры в материале преимущественно имеют продольную ориентацию вдоль направления приложения нагрузки.
5. Впервые стержни на основе системы  $TiB-xTi$  ( $20 \leq x \leq 40$  масс.%) были применены в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электродуговой наплавки. Впервые в наплавленном слое была получена эвтектика  $TiB_2-TiN$  с шириной эвтектических колонн менее 200 нм. Установлено, что защитное покрытие повысило твердость материала в 4 раза.
6. Впервые для составов  $TiB_{2-x}Ti$  ( $20 \leq x \leq 50$  масс.%) были экспериментально определены оптимальные технологические режимы свободного СВС-сжатия и получены компактные пластины размерами до 80x120x8 мм. Установлено, что сдвиговое деформирование синтезированного материала при сжатии приводит к образованию текстурированности, что подтверждается смещением дифракционных пиков относительно стандартных положений при РФА и результатами СЭМ.
7. Изучен комплекс физико-механических свойств (плотность, электропроводность, микро- и макротвердость, предел прочности на разрыв, предел прочности на изгиб и ударная вязкость) полученных пластин и проведены испытания на жаростойкость. Доказано, что ориентация вискеро-в  $TiB$  вдоль направления течения материала позволила повысить механические характеристики композиционных материалов по сравнению с материалами, полученными без деформации сдвига до 2 раз. Показано, что разрушение композиционного материала происходит по межфазной границе « $TiB$  - титан».

## Список литературы

- 1) Zhang LC, Attar H. Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites for Biomedical Applications: A Review // *Advanced engineering materials*. – 2016. – V. 18. – №4. –P. 463-475.
- 2) Cordeiro JM, Barao VAR. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? // *Materials science & engineering c-materials for biological applications*. – 2017. – V. 71. –P. 1201-1215. DOI: 10.1016/j.msec.2016.10.025
- 3) Hayat MD, Singh H, He Z, Cao P. Titanium metal matrix composites: An overview // *Composites part A-applied science and manufacturing*. – 2019. – V. 121. – P. 418-438. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.04.005
- 4) Hao YL, Li SJ, Yang R. Biomedical titanium alloys and their additive manufacturing // *Rare metals*. – 2016. – V. 35. №9. P. 661-671. DOI: 10.1007/s12598-016-0793-5
- 5) Tjong, S.C. Processing-structure-property aspects of particulate- and whisker-reinforced titanium matrix composites / S.C. Tjong, Yiu-Wing Mai // *Composites Science and Technology*. – 2008. – V. 68. – P. 583-601.
- 6) Nasakina E.O., Sudarchikova M.A., Demin K.Yu., Gol'Dberg M.A., Baskakova M.I., Tsareva A.M., Ustinova Yu.N., Leonova Yu.O., Sevost'Yanov M.A. The effect of the titanium surface layer thickness on the characteristics of a layered composite material // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. № 012057.
- 7) Huang L, Qian Ma, Liu Z. In situ preparation of TiB nanowires for high-performance Ti metal matrix nanocomposites // *Journal of alloys and compounds*. – 2018. – V. 735. P. 2640-2645.
- 8) Ding HY, Zhou GH, Liu T, Xia MJ, Wang XM. Biotribological properties of Ti/TiB<sub>2</sub> multilayers in simulated body solution // *Tribology International*. – 2015. – V. 89 P. 62-66.
- 9) Fattahi M, Ershadi MN, Vajdi M, Moghanlou FS, Namini AS, Asl MS. On the simulation of spark plasma sintered TiB<sub>2</sub> ultra high temperature ceramics: A numerical

- approach // *Ceramics international*. – 2020. – V. 46. – №10. P. 14787-14795. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.003
- 10) Ravnikar D, Trdan U, Nagode A, Sturm R. Energy Density Effect of Laser Alloyed TiB<sub>2</sub>/TiC/Al Composite Coatings on LMZ/HAZ, Mechanical and Corrosion Properties // *Metals*. – 2020. – V. 10. №3. – P. 411-415. DOI: 10.3390/met10030411
- 11) Kumar PS, Krishna VM, Kavimani V, Prakash KS, Kumar GS. Effect of TiB<sub>2</sub> on the Corrosion Resistance Behavior of In Situ Al Composites // *International journal of metalcasting*. – 2020. – V. 14. – №1. – P. 84-91. DOI: 10.1007/s40962-019-00330-3
- 12) Atturan UA, Nandam SH, Murty BS, Sankaran S. Deformation behaviour of in-situ TiB<sub>2</sub> reinforced A357 aluminium alloy composite foams under compressive and impact loading // *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*. – 2017. – V. 684. – P. 178-185 DOI: 10.1016/j.msea.2016.12.048
- 13) Zhou MY, Ren LB, Fan LL, Zhang YWX, Lu TH, Quan GF, Gupta M. Progress in research on hybrid metal matrix composites // *Journal of alloys and compounds*. – 2020. V. 838. № 155274. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155274
- 14) Bao Y, Huang LJ, An Q, Jiang S, Zhang R, Geng L, Ma XX. Insights into arc-assisted self-propagating high temperature synthesis of TiB<sub>2</sub>-TiC ceramic coating via wire-arc deposition // *Journal of the european ceramic society*. – 2020. – V. 40. – № 13. – P. 4381-4395. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.005
- 15) Ibrahim AMH, Balog M, Krizik P, Novy F, Cetin Y, Svec P, Bajana O, Drienovsky M. Partially biodegradable Ti -based composites for biomedical applications subjected to intense and cyclic loading // *Journal of alloys and compounds*. – 2020. – V. 839. № 155663. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155663
- 16) Wojtas D, Wierzbanowski K, Chulist R, Pachla W, Bieda-Niemiec M, Jarzebska A, Maj L, Kawalko J, Marciszko-Wiackowska M, Wronski M, Sztwiertnia K. Microstructure-strength relationship of ultrafine-grained titanium manufactured by unconventional severe plastic deformation process // *Journal of alloys and compounds*. – 2020. – V. 837. – № 155576. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155576

- 17) Li HL, Jia DC, Yang ZH, Zhou Y. Achieving near equiaxed alpha-Ti grains and significantly improved plasticity via heat treatment of TiB reinforced titanium matrix composite manufactured by selective laser melting // Journal of alloys and compounds. – 2020. – V. 836. – №. 155344. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155344
- 18) Luo SD, Song T, Lu SL, Liu B, Tian J, Qian M. High oxygen-content titanium and titanium alloys made from powder // Journal of alloys and compounds. – 2020. – V. 836. – №. 155526. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155526
- 19) Song B, Xiao WL, Fu Y, Ma CL, Zhou L. Role of nanosized intermediate phases on alpha precipitation in a high - strength near beta titanium alloy // Materials letters. – 2020. – V. 275. – №. 128147. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128147
- 20) Jeje SO, Shongwe MB, Ogunmuyiwa EN, Rominiyi AL, Olubambi PA. Microstructure, Hardness, and Wear Assessment of Spark-Plasma-Sintered Ti-xAl-1Mo Alloy // Metallurgical and materials transactions A-physical metallurgy and materials science. – 2020. – V. 51. – №. 8. – P. 4033-4044. DOI: 10.1007/s11661-020-05842-w
- 21) Li JR, Xu JK, Lian ZX, Yu ZJ, Yu HD. Fabrication of antireflection surfaces with superhydrophobic property for titanium alloy by nanosecond laser irradiation // Optics and laser technology. – 2020. – V. 126. № 106129. DOI: 10.1016/j.optlastec.2020.106129
- 22) Bagliuk GA, Stasiuk AA, Savvakina DG. Effect of Titanium Diboride Content on Basic Mechanical Properties of Composites Sintered from TiH<sub>2</sub> + TiB<sub>2</sub> Powder Mixtures // Powder metallurgy and metal ceramics. – 2020. – V. 58. №. 11-12. – P. 642-650. DOI: 10.1007/s11106-020-00120-1
- 23) Tan DW, Chen ZW, Wei WX, Song BC, Guo WM, Lin HT, Wang CY. Wear behavior and mechanism of TiB<sub>2</sub>-based ceramic inserts in high-speed cutting of Ti6Al4V alloy // Ceramics international. – 2020. – V.46. – №. 6. – P. 8135-8144. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.041
- 24) Huang KL, Chen W, Wu MX, Wang J, Jiang K, Liu J. Microstructure and densification of the Ti6Al4V-70%TiB<sub>2</sub> metal-ceramic by coupled multi-physical fields-activated sintering // Journal of alloys and compounds. – 2020. – V. 820. № 153091. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153091

- 25) Yang HY, Wang Z, Yue X, Ji PJ, Shu SL. Simultaneously improved strength and toughness of in situ bi-phased  $TiB_2$ -Ti(C,N)-Ni cermets by Mo addition // Journal of alloys and compounds. – 2020. – V. 820. №153068. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153068
- 26) Han JC, Liu ZD, Jia Y, Wang T, Zhao LP, Guo JB, Xiao SL, Chen YY. Effect of  $TiB_2$  addition on microstructure and fluidity of cast TiAl alloy // Vacuum. – 2020. – V. 174. – №. 109210. DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109210
- 27) Shojaei P, Trabia M, O'Toole B, Jennings R, Zhang X, Liao YL. Enhancing hypervelocity impact resistance of titanium substrate using Ti/SiC Metal Matrix Nanocomposite coating // Composites part B-engineering. – 2020. – V. 194. – №. 108068. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108068
- 28) Pillai KVA, Hariharan P, Murthy RK. Micro ED Milling of Ti-6Al-4V with SiC Nano Powder Mixed Dielectrics at Different Ranges of Discharge Energy // Silicon. – 2020. DOI: 10.1007/s12633-020-00578-z
- 29) Liu Y, Dong LL, Lu JW, Huo WT, Du Y, Zhang W, Zhang YS. Microstructure and mechanical properties of SiC nanowire reinforced titanium matrix composites // Journal of alloys and compounds. – 2020. – V. 819. 152953. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152953
- 30) Zhang TB, Zhao NQ, Shi CS, He CAN, Liu EZ. Regulation of the interface binding and mechanical properties of TiB/Ti via doping-induced chemical and structural effects // Computational materials science. – 2020. – V. 174. №. 109506. DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.109506
- 31) Bao Y, Huang LJ, An Q, Jiang S, Zhang R, Geng L, Ma XX. Metal transfer and microstructure evolution during wire-feed deposition of TiB/Ti composite coating // Journal of materials processing technology. – 2020. – V. 274. – №. 116298. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2019.116298
- 32) Lin YH, Lin ZH, Chen QT, Lei YP, Fu HG. Laser in-situ synthesis of titanium matrix composite coating with TiB-Ti network-like structure reinforcement // Transactions of nonferrous metals society of china. – 2019. – V. 29. – №8. – P. 1665-1676. DOI: 10.1016/S1003-6326(19)65073-9
- 33) Cai C, He S, Li LF, Teng Q, Song B, Yan CZ, Wei QS, Shi YS. In-situ TiB/Ti-6Al-4V composites with a tailored architecture produced by hot isostatic pressing:

Microstructure evolution, enhanced tensile properties and strengthening mechanisms // Composites part B-engineering. – 2019. – V. 164. – P. 546-558. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.01.080

34) Zhao S, Xu YJ, Pan CL, Liang LH, Wang XG. Microstructural Modeling and Strengthening Mechanism of TiB/Ti-6Al-4V Discontinuously-Reinforced Titanium Matrix Composite // Materials. – 2019. – V. 12. – №5. P. 827. DOI: 10.3390/ma12050827

35) Cai C, Radoslaw C, Zhang JL, Yan Q, Wen SF, Song B, Shi YS. In-situ preparation and formation of TiB/Ti-6Al-4V nanocomposite via laser additive manufacturing: Microstructure evolution and tribological behavior // Powder technology. – 2019. – V. 342. – P. 73-84. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.09.088

36) Li XQ, Jin TN, Du SJ, Chang L, Lin YH, Lei YP. Formation Mechanism of the Tubular TiB in Situ Formed in TiB/Ti-6Al-4V Composite Coatings by Laser Cladding // Rare metal materials and engineering. – 2018. – V. 47. – № 3. – P. 915-919.

37) Mao JW, Huang GF, Wang LQ, Han YF, Lu WJ. Microstructural Evolutions of In-situ TiB Whisker Reinforcement during Laser Welding TiB/Ti Composites // Rare metal materials and engineering. – 2017. – V. 46. – P. 112-117.

38) Hu YB, Cong WL, Wang XL, Li YC, Ning FD, Wang H. Laser deposition-additive manufacturing of TiB-Ti composites with novel three-dimensional quasi-continuous network microstructure: Effects on strengthening and toughening // Composites part B-engineering. – 2018. – V. 133. – P. 91-100. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.09.019

39) Zhang JY, Zhangfan, Ke WX, Fu ZY. Growth of TiB Whisker in In-Situ Fabricating TiB/Ti Composites // Science of advanced materials. – 2018. – V. 10. – P. 66-69. DOI: 10.1166/sam.2018.2853

40) Cai C, Song B, Qiu CL, Li LF, Xue PJ, Wei QS, Zhou JX, Nan H, Chen HX, Shi YS. Hot isostatic pressing of in-situ TiB/Ti-6Al-4V composites with novel reinforcement architecture, enhanced hardness and elevated tribological properties // journal of alloys and compounds. – 2017. – V. 710. P. 364-374. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.160

41) Selvakumar M, Ramkumar T, Mohanraj M, Chandramohan P, Narayanasamy P. Experimental investigations of reciprocating wear behavior of metal matrix (Ti/TiB)

composites // Archives of civil and mechanical engineering. – 2020. – V. 20. – №1. – P. 24-26. DOI: 10.1007/s43452-020-00028-y

42) A.S. Konstantinov, P.M. Bazhin, A.M. Stolin, E.V. Kostitsyna, A.S. Ignatov. Ti-B-based composite materials: Properties, basic fabrication methods, and fields of application (review) // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – V. 108. – P. 79–88.

43) Sun FB, Huang LJ, Zhang R, Wang S, Jiang S, Sun Y, An Q, Jiao Y, Geng L. In-situ synthesis and superhigh modulus of network structured TiC/Ti composites based on diamond-Ti system // Journal of alloys and compounds. – 2020. – V. 834. – № 155248. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155248

44) Liu Y, Li SF, Misra RDK, Geng K, Yang YF. Planting carbon nanotubes within Ti-6Al-4V to make high-quality composite powders for 3D printing high-performance Ti-6Al-4V matrix composites // Scripta materialia. – 2020. – V. 183. – P. 6-11. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.03.009

45) Fan KW, Zhang FM, Shang CY, Saba F, Yu J. Mechanical properties and strengthening mechanisms of titanium matrix nanocomposites reinforced with onion-like carbons // Composites part A-applied science and manufacturing. – 2020. – V. 132. № 105834. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.105834

46) Vereschaka A, Grigoriev S, Tabakov V, Migranov M, Sitnikov N, Milovich F, Andreev N. Influence of the nanostructure of Ti-TiN-(Ti,Al,Cr)N multilayer composite coating on tribological properties and cutting tool life // Tribology international. – 2020. – V. 150. – № 106388. DOI: 10.1016/j.triboint.2020.106388

47) Kazemi M, Ahangarani S, Esmailian M, Shanaghi A. Investigation on the corrosion behavior and biocompatibility of Ti-6Al-4V implant coated with HA/TiN dual layer for medical applications // Surface & coatings technology. – 2020. – V. 397. – № 126044. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126044

48) Li QL, Zhao ML, Li L, Dong L, Wu J, Li DJ. Co-regulation of Cu/Zn contents enhanced the biological and mechanical properties of TiN coated Ti-6Al-4V alloy // Surface & coatings technology. – 2020. – V. 395. – № 125943. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125943

- 49) Miraz AM, Williams E, Meng WJ, Ramachandran BR, Wick CD. Improvement of Ti/TiN interfacial shear strength by doping? A first principles density functional theory study // Applied surface science. – 2020. – V. 517. – № 146185. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146185
- 50) Hashimoto K, Shiratori D, Nakauchi D, Kato T, Kawaguchi N, Yanagida T. Evaluation of radiation-induced luminescence properties in Tl-doped SiO<sub>2</sub> glasses prepared by the spark plasma sintering method // Journal of the ceramic society of japan. – 2020. – V. 128. – №5. – P. 267-272. DOI: 10.2109/jcersj2.20014
- 51) Santana JA, Kunst SR, Oliveira CT, Bastos AA, Ferreira MGS, Sarmiento VHV. PMMA-SiO<sub>2</sub> Organic-Inorganic Hybrid Coating Application to Ti-6Al-4V Alloy Prepared through the Sol-Gel Method // Journal of the brazilian chemical society. – 2020. – V. 31. – №2. – P. 409-420. DOI: 10.21577/0103-5053.20190198
- 52) Bian H, Song YY, Liu D, Lei YZ, Song XG, Cao J. Joining of SiO<sub>2</sub> ceramic and TC4 alloy by nanoparticles modified brazing filler metal // Chinese journal of aeronautics. – 2020. – V. 33. – №1. – P. 383-390. DOI: 10.1016/j.cja.2019.03.040
- 53) Shi SF, Cho S, Goto T, Sekino T. Ti and SmAlO<sub>3</sub> co-affected Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics: Microstructure, electrical and mechanical properties // Journal of alloys and compounds. – 2020. – V. 835. – № 155427. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155427
- 54) Jamil M, Khan AM, Hegab H, Gupta MK, Mia M, He N, Zhao GL, Song QH, Liu ZQ. Milling of Ti-6Al-4V under hybrid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MWCNT nanofluids considering energy consumption, surface quality, and tool wear: a sustainable machining // International journal of advanced manufacturing technology. – 2020. – V. 107. – №9-10. – P. 4141-4157. DOI: 10.1007/s00170-020-05296-9
- 55) Ju J, Zhou Y, Wang KM, Liu YH, Li JJ, Kang MD, Wang J. Tribological investigation of additive manufacturing medical Ti6Al4V alloys against Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic balls in artificial saliva // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2020. – V. 104. – № 103602. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.103602
- 56) Shi GP, Zhang L, Wang Z. Modelling the Elements Reaction-Diffusion Behavior on Interface of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Prepared by Hot Pressing Sintering // Metals. – 2020. – V. 10. – №2. – P. 259-263. DOI: 10.3390/met10020259

- 57) Singh H, Ul Haq MI, Raina A. Dry Sliding Friction and Wear Behaviour of AA6082-TiB(2)in Situ Composites // *Silicon*. – 2020. – V. 12. – №6. – P. 1469-1479. DOI: 10.1007/s12633-019-00237-y
- 58) Wang H, Hu ZY, Cheng XW, Zhang ZH, Song Q, Li XY. A rapid route to fabricate in situ TiB-whisker-reinforced Ti-6Al-4V alloy composites by spark plasma sintering and heat treatment // *Materials research express*. – 2019. – V. – №12. – P. 1265d3. DOI: 10.1088/2053-1591/ab6116
- 59) Li F, Tang Q. First-Principles Calculations of TiB MBene Monolayers for Hydrogen Evolution // *Acs applied nano materials*. – 2020. – V. 2. – №11. – P. 7220-7227. DOI: 10.1021/acsanm.9b01718
- 60) Huang YG, Wang Y, Zhang XH, Wang HQ, Li QY. Preparation of wettable TiB<sub>2</sub>-TiB/Ti cathode by electrolytic boronizing for aluminum electrolytic // *Journal of central south university*. – 2019. – V. 26. – №10. – P. 2681-2687. DOI: 10.1007/s11771-019-4205-5
- 61) Lin YH, Yao JH, Wang L, Zhang QL, Li XQ, Lei YP, Fu HG. Effects of TiB<sub>2</sub> Particle and Short Fiber Sizes on the Microstructure and Properties of TiB<sub>2</sub>-Reinforced Composite Coatings // *Journal of materials engineering and performance*. – 2018. – V. 27. – №4. – P. 1876-1889. DOI: 10.1007/s11665-018-3291-0
- 62) Izui H, Oota A, Matsuura K, Kamegawa S. Tensile behavior of TiB-reinforced Ti matrix composites with different titanium powders // *Mechanical engineering journal*. – 2016. – V. 3. – №4. – P. 150-157. DOI: 10.1299/mej.15-00571
- 63) Li PF, Zhou RL, Zeng XC. Computational Analysis of Stable Hard Structures in the Ti-B System // *Acs applied materials & interfaces*. – 2015. – V. 7. – №28. – P. 15607-15617. DOI: 10.1021/acсами.5b04332
- 64) Mishra S, Sharma A, Jung DH, Jung JP. Recent Advances in Active Metal Brazing of Ceramics and Process // *Metals and materials international*. – 2020. – V. 26. – №8. – P. 1087-1098. DOI: 10.1007/s12540-019-00536-4
- 65) Rajabi A, Mashreghi AR, Hasani S. Non-isothermal kinetic analysis of high temperature oxidation of Ti-6Al-4V alloy // *journal of alloys and compounds*. – 2020. – V. 815. – P. 151-163. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151948

- 66) Zheng ZB, Eisenlohr P, Bieler TR, Pagan DC, Dunne FPE. Heterogeneous Internal Strain Evolution in Commercial Purity Titanium Due to Anisotropic Coefficients of Thermal Expansion // *Jom.* – 2020. – V. 72. – №1. – P. 39-47. DOI: 10.1007/s11837-019-03743-x
- 67) Gepreel MAH, Niinomi M, Nakai M, Morinaga M. Invar properties in Ti-alloys achieved through alloy design and thermomechanical treatments // *Jom.* – 2019. – V. 71. – №10. – P. 3631-3639. DOI: 10.1007/s11837-019-03599-1
- 68) Lu XF, Lin X, Chiumenti M, Cervera M, Li JJ, Ma L, Wei L, Hu YL, Huang WD. Finite element analysis and experimental validation of the thermomechanical behavior in laser solid forming of Ti-6Al-4V // *Additive manufacturing.* – 2018. – V. 21. – P. 30-40. DOI: 10.1016/j.addma.2018.02.003
- 69) Pal S, Lojen G, Hudak R, Rajtukova V, Brajliah T, Kokol V, Drstvensek I. As-fabricated surface morphologies of Ti-6Al-4V samples fabricated by different laser processing parameters in selective laser melting // *Additive manufacturing.* – 2020. – V. 33. – P. 101-107. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101147
- 70) Bonu V, Jeevitha M, Kumar VP, Srinivas G, Siju, Barshilia HC. Solid particle erosion and corrosion resistance performance of nanolayered multilayered Ti/TiN and TiAl/TiAlN coatings deposited on Ti6Al4V substrates // *Surface & coatings technology.* – 2020. – V. 387. – P. 125-131. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125531
- 71) Li J, Liu LS, Xu S, Zhang JY. Mechanical, electronic properties and deformation mechanisms of Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> under uniaxial compressions: a first-principles calculation // *ACTA Physica sinica.* – 2020. – V. 69. – №4. – P. 43-58. DOI: 10.7498/aps.69.20191194
- 72) Rou S, Chandran KSR. First principles calculation of single-crystal elastic constants of titanium tetraboride (Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>) and experimental validation // *Journal of the american ceramic society.* – 2018. – V. 101. – №9. – P. 4308-4320. DOI: 10.1111/jace.15562
- 73) Щербаков В. А., Грядунов А. Н. Получение и свойства керамических композитов В4С-ТiВ2 и В4С-ZrВ2 // *Фундаментальные исследования.* – 2017. – № 10-1. – С. 62-66.

- 74) Ковалев Д.Ю., Константинов А.С., Коновалихин С.В., Болоцкая А.В. Исследование фазообразования при СВС смеси Ti - В с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // Физика горения и взрыва. 2020. – Т. 56. – № 6. – С. 33-39. DOI: 10.15372/FGV20200604
- 75) M. Selva Kumar, P. Chandrasekar, P. Chandramohan, M. Mohanraj. Characterisation of titanium–titanium boride composites processed by powder metallurgy techniques // Materials characterization. – 2012. – V. 73. – P. 43-51. DOI: 10.1016/j.matchar.2012.07.014
- 76) Abkowitz, S. Cerime. Ti Discontinuously Reinforced Ti-Matrix Composites: Manufacturing, Properties, and Applications // J. Miner. Met. Mater. Soc. – 2004. – V. 56. – P. 38-41.
- 77) Soboyejo W.O., Lederich R.J., Sastry S.M.L. Mechanical Behavior of Damage Tolerant TiB Whisker-Reinforced in situ Titanium Matrix Composites // Acta Mater. – 1994. – V. 42. – No. 8. – P. 2579-2591.
- 78) Lederich R.J., Soboyejo W.O., Srivatsan T.S. Preparing Damage-Tolerant Titanium Matrix Composites // J. Miner. Met. Mater. Soc. – 1994. – V. 11. – P. 68-71.
- 79) Сысоева Н.В., Моисеев В.Н. Высокопрочные гранулированные титановые сплавы с интерметаллидным типом упрочнения // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. – №7. С. 38-42.
- 80) Tamirisakandala S. Powder Metallurgy Ti-6Al-4V-xB Alloys Processing, Microstructure, and Properties // J. Miner. Met. Mater. Soc. – 2004. – V. 56. – P. 60-63.
- 81) Li, Shufeng. Strengthening behavior of in situ-synthesized (TiC–TiB)/Ti composites by powder metallurgy and hot extrusion // Materials & design. – 2016. – V. 95. – P. 127-132.
- 82) Takashi S. The Automotive application of discontinuously reinforced TiB-Ti composites // JOM. – 2004. – V. 56. – №5. P. 33-36.
- 83) Бажин П.М., Столин А.М., Щербаков В.А., Замяткина Е.В. «Композитная нанокерамика, полученная методом СВС-экструзии». // ДАН, Химическая технология. – 2010. – Т. 430. – № 5. – С. 650-653.
- 84) Столин А.М., Бажин П.М., Пономарев Р.Н. Физико-химические особенности структурообразования в продуктах горения при воздействии на них давления и

сдвига // Труды международного симпозиума «Физика и химия процессов, ориентированных на создание новых наукоемких технологий, материалов и оборудования». Черноголовка: ИСМАН, 2007. С. 275-280

85) A. M. Stolin and P. M. Bazhin. SHS Extrusion: An Overview // International journal of self-propagating high-temperature synthesis. – 2014. – V.23. – №2. –P.65–73.

86) Namini AS, Azadbeh M, Asl MS. Effects of in-situ formed TiB whiskers on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti-B<sub>4</sub>C and Ti-TiB<sub>2</sub> composites // Scientia iranica. – 2018. – V. 25. – №2. – P. 762-771. DOI: 10.24200/sci.2017.4499

87) Asl MS, Namini AS, Motallebzadeh A, Azadbeh M. Effects of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered titanium // Materials chemistry and physics. – 2018. – V. 203. – P. 266-273. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.069

88) Yamaguchi T, Furuta T, Saito T. “Development of P/M Titanium Engine Valve” // SAE Technical. – 2000. – P. 90-94.

89) Cao YK, Zeng FP, Lu JZ, Liu B, Liu Y, Li YP. In Situ Synthesis of TiB/Ti6Al4V Composites Reinforced with Nano TiE through SPS // Materials transactions. – 2017. – V. 56. – №2. – P. 259-263. DOI: 10.2320/matertrans.M2014347

90) Karthiselva NS, Murty BS, Bakshi SR. Low temperature synthesis of dense TiB<sub>2</sub> compacts by reaction spark plasma sintering // International journal of refractory metals & hard materials. – 2015. – V. 48. – P. 201-210. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.09.015

91) Gasik M.M. Functionally graded materials: bulk processing techniques // Int. J. Mater. Prod. Technol. – 2010. – V. 39. – P. 20-29.

92) Zhaohui Zhang, Xiangbo Shen, Chao Zhang, Sai Wei, Shukui Lee, Fuchi Wang, A new rapid route to in-situ synthesize TiB–Ti system functionally graded materials using spark plasma sintering method // Mater. Sci. Eng. – 2013. – V. 565. – P. 326-332.

93) Min Young Koo, Jae Sung Park, Min Kyu Park, Kyung Tae Kim, Soon Hyung Hong, Effect of aspect ratios of in situ formed TiB whiskers on the mechanical properties of TiBw/Ti–6Al–4V composites // Scr. Mater. – 2012. – V. 66. – P. 487-490.

- 94) Hiroshi I., Akinori O., Konomi M., Shoji K. Tensile behavior of TiB-reinforced Ti matrix composites with different titanium powders // *Mechanical Engineering Journal*. – 2016. – V. 3. – P.1-8.
- 95) Deng X.Y., Li D.J. Preparation of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics // *Science in China. Ser. E*. – 2009. – V. 52. – №6. – P. 1730-1734.
- 96) Wei S, Zhao-Hui Z., Fu-Chi W. Effect of Ti content and sintering temperature on the microstructures and mechanical properties of TiB reinforced titanium composites synthesized by SPS process // *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*. – 2013. – V. 560. – P. 249-255.
- 97) Kang N, Coddet P, Liu Q, Liao HL, Coddet C. In-situ TiB/near alpha Ti matrix composites manufactured by selective laser melting // *Additive manufacturing*. – 2016. – V. 11. – P. 1-6. DOI: 10.1016/j.addma.2016.04.001
- 98) Yakout M, Elbestawi MA, Veldhuis SC. A study of the relationship between thermal expansion and residual stresses in selective laser melting of Ti-6Al-4V // *Journal of manufacturing processes*. – 2020. – V. 52. – P. 181-192. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.01.039
- 99) Karthiselva N.S., Murty B.S., Srinivasa R. B. Low temperature synthesis of dense TiB<sub>2</sub> compacts by reaction spark plasma sintering // *International journal of refractory Metals and Hard Materials*. – 2014. – V. 48. – P. 201-210. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.09.015
- 100) Das M, Bhattacharya K, Dittrick SA. In situ synthesized TiB-TiN reinforced Ti6Al4V alloy composite coatings: Microstructure, tribological and in-vitro biocompatibility // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2014. – V. 29. – P. 259-271. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2013.09.006
- 101) Hooyar A., Konda G. P., Lai-Chang Z., Calin M., Okulov I.V., Scudino S., Jürgen Eckert C.Y. Effect of Powder Particle Shape on the Properties of In Situ Ti–TiB Composite Materials Produced by Selective Laser Melting // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2015. – V. 31. – P. 1001-1005.
- 102) Attar H., Löber L., Funk A., Calin M., Zhang L.C., Prashanth K.G., Scudino S., Zhang Y.S., Eckert J. Mechanical behavior of porous commercially pure Ti and Ti–TiB

composite materials manufactured by selective laser melting // *Materials Science & Engineering A.* – 2015. – P.350-356.

103) Dutta B., Froes F.H. The additive manufacturing (AM) of titanium alloys // *Titanium Powder Metallurgy.* – 2015. – P 447-468.

104) Merzanov A.G. History and recent developments in SHS // *Ceram. Int.* – 1995. – V.21. – №5. – P. 371-379.

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

106) Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов / Под ред. В.Т. Телепы, А.В. Хачояна. – Черногловка: ИСМАН, 1998. – 512 с.

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

108) Merzhanov A.G., Rogachev A.S. Structural macrokinetics of SHS processes // *Pure and applied chemistry.* – 1992. – V. 64. – №.7. – P. 941-953.

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

110) Левашов Е.А. Разработка технологических процессов получения новых керамических и керамикометаллических материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: дис. д-ра техн. наук: 01.04.17 / Левашев Евгений Александрович - М., – 1995. – 97 с.

111) Боровинская И.П., Ратников В.И., Вишнякова Г.А. Некоторые химические аспекты силового СВС-компактирования // *Инж.-физ. журн.* – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 517.

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

- 113) 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.
- 114) Кванин В.Л., Балихина Н.Т., Боровинская И.П. Пресс-форма и установка для получения крупногабаритных твердосплавных изделий методом силового СВС компактирования // КИШП. – 1992. – №. 5. – С. 14-19.
- 115) Питюлин А.Н. СВС-прессование // Технология. Сер. Оборудование, материалы, процессы. – 1988. – Вып. 1. – С. 34-44.
- 116) Питюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС процессах // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Территория. – 2001. – С. 333-353.
- 117) Питюлин А.Н. СВС-прессование инструментальных твердых сплавов и функционально-градиентных материалов: автореф. дисс. д-ра. техн. наук: 01.04.17 / Питлютин Александр Николаевич. – Черноголовка. 1996.– 43 с.
- 118) Амосов А.П. Особенности макроструктурного состояния и механизма уплотнения при силовом СВС-компактировании твердосплавных материалов // А.П. Амосов, А.Ф. Федотов, М.А. Ермоленко - Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2002. – №. 2. – С. 60.
- 119) Амосов А.П. и др. СВС-прессование металлокерамических заготовок многокомпонентных катодов для нанесения ионно-плазменных покрытий // Заготовительные производства в машиностроении. – 2011. – №. 8. – С. 43-45.
- 120) Liu L., Yongbing L., Lianfeng J., Zhanyi C., Xiaohong Y. Effect of Ball Milling Process on the in Situ Synthesis of Nano-TiB Whiskers // Rare metal materials and engineering. – 2016. – V. 45. – P.1157-1161.
- 121) Podlesov V.V., Radugin A.V., Stolin A.M. Technological fundamentals of SHS extrusion // Inzh. Fiz. Zh. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 525-37.
- 122) Shishkina T.N., Podlesov V.V., Stolin A.M. Microstructure and properties of extruded SHS materials // Journal of engineering physics and thermophysics. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 1082-1090.

- 123) Buchatskii L.M., Stolin A.M. High-temperature rheology of SHS materials // *Journal of engineering physics and thermophysics*. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 1120-1129.
- 124) Stel'makh L.S., Stolin A.M., Khusid B.M. Rheologic Kinetics of Extrusion of Viscous Compressible Materials // *Inzh.-Fiz. Zh.* – 1991. – Т. 61. – №. 2. – С. 268.
- 125) Мержанов А.Г., Столин А.М., Подлесов В.В. Способ получения электродного материала для электроискрового легирования. WO 89/00342. 1989.
- 126) Бажин П.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования для получения композиционных материалов и изделий на основе тугоплавких соединений: дис. д-ра техн. наук: 05.16.06 / Бажин Павел Михайлович – М., - 2019.- 380 с.
- 127) Столин А.М., Бажин П.М. Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) // *Теоретические основы химической технологии*. – 2014. – Т. 48. – №. 6. – С. 603-603.
- 128) Bazhin P.M., Stolin A.M., Konstantinov A.S., Kostitsyna E.V., Ignatov A.S. Ceramic Ti—B Composites Synthesized by Combustion Followed by High-Temperature Deformation // *Materials*. – 2016. – V.9. – №12. –P. 1025-1029. doi:10.3390/ma9121027.
- 129) Bazhin P.M., Stolin A.M., Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Mikheyev M.V. The effect of mechanical treatment on the phase formation of the synthesized material based on molybdenum disilicide // *Advanced materials and technologies*. – 2016. – №1. – P. 4-8 [DOI: 10,17277/amt.2016.01.pp.004-008]
- 130) Константинов А.С., Болоцкая А.В., Бажин П.М., Столин А.М. СВС-экструзия длинномерных стержней на основе TiB/Ti // *Вестник СамГТУ*. – 2017. – №4. – С. 160-165.
- 131) Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Chizhikov A.P., Kostitsyna E.V., Bychkova M.Ya. Synthesis and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>-based eutectic ceramic powder material dispersion-hardened with ZrB<sub>2</sub> and WB particles prepared by SHS // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – P. 13815-13819.

- 132) Столин А.М., Бажин П.М., Кузнецов Д.В., Константинов А.С., Турганов З.Т., Есболов Н.Б. Синтез модифицирующих добавок на основе тугоплавких материалов в условиях горения и последующего высокотемпературного деформирования // Новые огнеупоры. – 2016. – №.3. – С.72-73.
- 133) Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М. Перспективы применения металлокерамических Ti-B композиционных материалов в качестве современных огнеупорных материалов // Новые огнеупоры. – 2017. – №3. – С.42-43.
- 134) Bazhin P.M., Stolin A.M., Konstantinov A.S. The Impact of Mechanical Effects on Granulometric Composition of TiB<sub>2</sub> – Based Materials // advanced materials & technologies. – 2017. – №.3. – P. 40-43. DOI: 10.17277/amt.2017.03.pp.040-043.
- 135) Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М., Зарипов Н.Г., Боков А.В. Влияние массовых соотношений компонент на реологическое поведение шихтовой смеси Ti-B // Advance materials. – 2018. – №.4. – С. 160-165
- 136) Bazhin P.M., Stolin A.M., Konstantinov A.S. The impact of mechanical effects on granulometric composition of TiB-based materials // Advanced Materials & Technologies. – 2017. – №. 3. – С. 40-43.
- 137) Бажин П.М., Столин А.М., Чижиков А.П., Стельмах Л.С. Патент РФ № 2657894. Способ изготовления плит из керамических и композиционных материалов. - 2018.
- 138) А. М. Столин, П. М. Бажин, А. С. Константинов, член-корреспондент РАН М. И. Алымов. Получение крупногабаритных компактных плит из керамических порошковых материалов методом свободного СВС-сжатия // Доклады академии наук. – 2018. – V.180. – №6. – P. 681-683. [Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S., and Corresponding Member of the RAS M.I. Alymov. Production of Large Compact Plates from Ceramic Powder Materials by Unconfined SHS Compaction // Doklady Chemistry. – 2018. – V.480. – P. 136-138. DOI: 10.1134/S0012500818060083]13.
- 139) Столин А.М. и др. Высокотемпературное прессование порошкового материала в условиях внешнего трения // Наука современности-2015: сборник материалов международной научной конференции. – 2015. – С. 154-156.

- 140) Бажин П.М. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях совместного действия давления со сдвигом // Доклады академии наук, Химическая технология. – 2017. – Т. 473. – №. 5. – С. 568-571.
- 141) Kubinakova E, Benkoova M, Veteska P, Vaca L, Hives J. Surface characterisation and wettability of titanium diboride by aluminium at low temperature // Advances in applied ceramics. – 2019. DOI: 10.1080/17436753.2019.1687207
- 142) Sekine I, Tsukakoshi H, Koizumi F, Yuasa M, Hayashi T, Fujimoto K. Investigation of aluminum electrolysis in vertical type electrolysis cell using carbon-composite cathode containing titanium boride .2. evaluation by gas-analysis // Denki kagaku. – 1995. – V.63. – №.7. – P. 660-663.
- 143) Saito T. The Automotive Application of Discontinuously Reinforced TiB-Ti Composites // J. Miner. Met. Mater. Soc. – 2004. – V. 56. – P. 33-36.
- 144) Peng MJ, Duan YH, Ma LS, Shu BP. Characteristics of surface layers on Ti6Al4V alloy borided with CeO<sub>2</sub> near the transition temperature // Journal of alloys and compounds. – 2018. – V. 769. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.365
- 145) Meng JS, Ji ZS. Microstructure and formation mechanism of in-situ TiN-TiB<sub>2</sub>/Ni coating by argon arc cladding // Rare metal materials and engineering. – 2018. – V.47. – P. 13-19
- 146) Yazdi R, Kashani-Bozorg SF. Microstructure and wear of in-situ Ti/(TiN plus TiB) hybrid composite layers produced using liquid phase process // Materials chemistry and physics. – 2015. – V.152. – P. 147-157. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.12.026
- 147) Stolin A.M., Bazhin P.M. Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (SHS Extrusion) // Theoretical foundations of chemical engineering. – 2014. – V. 48. – №. 6. – P. 751-763
- 148) Бажин П.М., Константинов А.С., Прокопец А.Д., Столин А.М. Заявка на патент № 2020135081, «Способ получения слоистых металлокерамических композиционных материалов» от 26.10.2020.
- 149) Константинов А.С. Заявка на патент № 2020138561, «Способ получения мишеней из твердосплавных материалов» от 24.11.2020.

- 150) Ponomarev V. I. Kovalev D.Yu. Time-resolved X-ray Diffraction during Combustion in the Ti-C-B System. *International Journal of Self-Propagation Synthesis // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2005. – V. 14. – №.2. – P. 111-117
- 151) Д.Ю. Ковалев, А.С. Константинов, С.В. Коновалихин, А.В. Болоцкая. Фазообразование при СВС смеси Ti-B с добавкой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // *Физика горения и взрыва*. – 2020. – Т.56. – №6. – С.33-39 [D.Yu. Kovalev, A.S. Konstantinov, S.V. Konovalikhin, and A.V. Bolotskaya. Phase Formation in the SHS of a Ti-B Mixture with the Addition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2020. – Vol. 56. – №. 6. – pp. 648-654].
- 152) A.S. Konstantinov, P.M. Bazhin, A.M. Stolin, E.V. Kostitsyna, A.S. Ignatov A.S. TiB-based composite materials: Properties, basic fabrication methods, and fields of application (review) // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – Vol. 108. – P. 79-88. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.02.027
- 153) П.М. Бажин, А.М. Столин, А.С. Константинов, А.П. Чижиков, А.Д. Прокопец, член-корреспондент РАН М.И. Алымов. Особенности строения слоистых композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом свободного СВС-сжатия // *Доклады академии наук*. – 2019. – Т. 488. – № 3. – С. 34-37. [P.M. Bazhin, A.M. Stolin, A.S. Konstantinov, A.P. Chizhikov, A.D. Prokopets, and Corresponding Member of the RAS M.I. Alymov. Structural Features of Titanium Boride-Based Layered Composite Materials Produced by Free SHS // *Doklady Chemistry*. – 2019. – Vol. 488. – № 1. – pp. 246-248].
- 154) Лепаква О.К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов титана в системах Ti-B и Ti-B-Fe: дис. к. техн. наук: 26.12.00 / Лепаква Ольга Клавдиевна – М., – 2000. – 151 с.
- 155) A.S. Konstantinov, M.S. Antipov. P.M. Bazhin, A.M. Stolin. Regularities of the Effect of Process Parametrs of SHS-Extrusion on the Structure and Properties of Long-Dimensional Rods from TiB/30 wt. % Ti Materials // *Advanced Materials and Technologies*. – 2020. – V. 19. – № 3. – P. 64-67. DOI: 10.17277/amt.2020.03.pp.064-067

- 156) A.O. Zhidovich, A.M. Stolin, P.M. Bazhin, A.S. Konstantinov, A.P. Chizhikov. Making ceramic protective coatings on titanium boride base by electric arc surfacing with SHS electrodes in an argon atmosphere // *Advanced Materials & Technologies*. – 2020. – V. 20. – №. 4. – P. 12-16. DOI: 10.17277/amt.2020.04.pp.012-016
- 157) P.M. Bazhin, P.M., A.S. Konstantinov, A.P. Chizhikov, A.D. Prokopets, A.V. Bolotskaia. Structure, physical and mechanical properties of TiB-40 wt.%Ti composite materials obtained by unrestricted SHS compression // *Materials today communications*. – 2020. – Vol. 25. №101484.
- 158) A.P. Chizhikov, A.S. Konstantinov, P.M. Bazhin, A.M. Stolin. Features of Molding and Structure of Composite Materials Based on TiB/Ti, Obtained by Free SHS Compression Method // *Materials Science Forum*. – 2020. – Vol. 1009. - pp. 37-42.
- 159) А.М. Столин, П.М. Бажин, А.С. Константинов, П.А. Столин, А.Д. Прокопец, И.Д. Ковалев. Метод свободного СВС-сжатия для получения крупногабаритных плит из керамических материалов // *Новые огнеупоры*. – 2019. – №.5. – С.100-103. [A.M. Stolin, P.M. Bazhin, A.S. Konstantinov, P.A. Stolin, A.D. Prokopets, I.D. Kovalev. Free SHS-compression method for producing large-sized plates from ceramic materials // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. – Vol. 60. – pp. 261-263].
- 160) Ю.В. Богатов, А.П. Чижиков, А.С. Константинов, Н.В. Сачкова, А.Е. Сычев. Особенности структурообразования СВС-сплава TiB-Ti при свободном СВС-сжатии // *Технология металлов*. – 2019. – № 10. – С. 28-32. doi: 10.31044/1684 2499-2019-10-0-28-32;
- 161) Zhang X, Xu Qiang, Han J, V.L. Kvanin. Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – P. 41-46
- 162) K. Morsi & V. V. Patel Processing and properties of titanium–titanium boride (TiBw) matrix composites—a review // *Journal of materials science*. – 2007. – V.42. – P. 2037-2047.
- 163) Gorsse S, Miracle DB. Mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements // *Acta materialia*. – 2003. – V.51. – №.9. – P. 2427-2442.

164) Shoichi K., Shunsuke T., Takao K. Effect of TiB orientation on near-threshold fatigue crack propagation in TiB-reinforced Ti-3Al-2.5V matrix composites treated with heat extrusion // Materials. – 2019. – V.12. – №.22. – P. 36-45.

## Приложения



МУНИЦИПАЛЬНОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ

«СЛУЖБА БЛАГОУСТРОЙСТВА»

Институтский проспект дом 10,  
г. Черноголовка,  
Московская область, 142432  
ОКПО 01323923 ОГРН 1155031001960  
ИНН 5031114769 КПП 503101001  
E-mail: [sb-chg@mail.ru](mailto:sb-chg@mail.ru)

№ \_\_\_\_\_ от « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.  
На № \_\_\_\_\_ от « 13 » 03 2020 г.

Лаборатории пластического  
деформирования материалов ИСМАН

## Благодарственное письмо.

Выражаем благодарность коллективу лаборатории пластического деформирования материалов ИСМАН за участие в городском благоустройстве. Силами молодых ученых (А.С. Константинова, А.П. Чижикова, А.О. Жидовича) было осуществлено упрочнение режущих частей косильного оборудования, используемого в сезонном покосе городских газонов. Упрочнение деталей производилось с использованием новейших технологий и современных материалов, разработанных в ИСМАНе при участии высокопрофессионального персонала, что принесло прекрасные эксплуатационные показатели. Результатами данного мероприятия стали: 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 ножей также является положительным фактором в производственном процессе, дающим отличное качество выполнения работы. В связи со всем вышесказанным, можно отметить экономическую целесообразность и оправданность взаимодействия технической базы МБУ «Службы благоустройства» г.о. Черноголовка и научной базы ИСМАН.

С уважением,  
Директор  
МБУ «Служба благоустройства»



М.В. Дульцин



МУНИЦИПАЛЬНОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«СЛУЖБА БЛАГОУСТРОЙСТВА»

Институтский проспект дом 10,  
г. Черноголовка,  
Московская область, 142432  
ОКПО 01323923 ОГРН 1155031001960  
ИНН 5031114769 КПП 503101001  
Тел.8 (496) 52-2-14-64  
E-mail: sb-chg@mail.ru

№ 196/1 от «19» сентября 2020г.  
На № \_\_\_\_\_ от «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020г.

АКТ  
внедрения результатов научно-исследовательских работ  
Константинова Александра Сергеевича

Настоящим актом подтверждаем, что в Муниципальном бюджетном учреждении «Служба благоустройства» г.о. Черноголовка были внедрены результаты научно-исследовательских работ Константинова Александра Сергеевича, младшего научного сотрудника ИСМАН, по упрочнению режущих частей косильного оборудования, используемого в сезонном покосе городских газонов:

1. трактор Беларусь 82.1 с навесной косилкой Orsi гос.номер 50XE 1251.
2. трактор Беларусь 82.1 с навесной косилкой Orsi гос.номер 50 XE 2730
3. газонокосилка самоходная ETESIA.AK88

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.

С Уважением,  
Директор  
МБУ «Служба благоустройства»



М.В. Дульцин