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

На правах рукописи

## Чижиков Андрей Павлович

# CBC-экструзия оксидной керамики, дисперсно-упрочненной частицами боридов и карбидов

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель -

к.т.н., Бажин П.М.

Черноголовка – 2019

### Оглавление

BBEJ	<b>Į</b> ЕНИ	E	5			
Глава	1.06	бзор литературы	15			
	1.1 Химические методы синтеза керамических материалов					
		1.1.1 Золь-гель метод	15			
	1.1.2 Метод Печини					
	1.1.3 Гидротермальный синтез					
		1.1.4 Метод струйной печати	19			
		1.1.5 Электроспинингование	20			
		1.1.6 Механохимический синтез	22			
	1.2	Методы получения компактных керамических				
	матеј	риалов	23			
		1.2.1 Холодное статическое прессование в закрытых пресс-				
		формах	25			
		1.2.2 Изостатическое и квазиизостатическое прессование	26			
		1.2.3 Спекание	26			
		1.2.4 Искровое плазменное спекание	27			
		1.2.5 Жидкофазный ИПС	29			
	1.3 C	амораспространяющийся высокотемпературный синтез	30			
Глава 2. Материалы, оборудование и методики исследований						
	2.1 X	арактеристика объектов исследования	32			
	2.2 0	борудование	33			
	2.3 M	Іетодика получения исходных шихтовых заготовок	33			
	2.4 M	Іетодика проведения измерений характеристик горения	36			
	2.5 M	Іетодика проведения процесса CBC-экструзии	37			
	2.6 M	Іетодика проведения ЭИЛ	38			
	2.7 M	Іетодики исследования экспериментальных образцов	40			
		2.7.1 Методика проведения рентгеноструктурного анализа.	40			
		2.7.2 Методика приготовления шлифов	41			

2.7.3 Методика исследования микроструктуры	42			
2.7.4 Методика измерения микротвердости	42			
2.8 Методика испытания экспериментальных образцов на				
жаростойкость	43			
2.9 Методика проведения трибологических испытаний	44			
Глава 3. Получение керамических компактных длинномерных				
стрежней на основе оксидной керамики методом СВС-				
экструзии	46			
3.1 Влияние технологических параметров СВС-экструзии на				
процесс получения керамических электродов с наноразмерными				
элементами структуры	46			
3.2 Исследование процесса получения и особенности структуры				
керамических стержней на основе системы Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiB <sub>2</sub> -SiC				
методом СВС-экструзии	64			
Глава 4. Получение керамических полых стержней на основе Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
методом СВС-экструзии				
4.1 Явление неустойчивости при СВС-экструзии	79			
4.2 Особенности механизма формирования керамического				
полого стержня в процессе СВС-экструзии	81			
4.3 Изучение структуры и фазового состава керамических полых				
стержней	84			
4.4 Испытания на жаростойкость керамических полых				
стержней	87			
Глава 5. Применение керамических электродных материалов для				
нанесения электроискровых покрытий	97			
5.1 Отработка и оптимизация процесса электроискрового				
легирования	97			
5.2 Изучение структуры и физико-механических свойств				
электроискровых покрытий	108			

Общие выводы	118
Список литературы	120
Приложения	135

#### введение

#### Актуальность темы

В наиболее переработки распространенных традиционных методах органических и неорганических материалов в изделия используются различные катализаторы и растворители и длительные технологические операции нагрева для перевода материала в вязко-текучее или высокоэластическое состояния и его последующего охлаждения. При этом возникает ряд принципиальных трудностей, связанных неоднородным пространственно-временным с распределением температуры, длительность операций лимитирует общую этих a производительность перерабатывающего оборудования. Поэтому так важно создание альтернативных технологий по производству изделий из новых керамических И композиционных материалов конструкционного И функционального назначения.

В этой связи весьма важным являются разработки экологически чистых и ресурсосберегающих технологических процессов твердофазной технологии, которые лишены вышеперечисленных недостатков. По существу, речь идет о разработке новых твердофазных химических технологий по получению разнообразных металлических и неметаллических сплавов, полимерных и керамических изделий.

В своем выступлении на заседании Президиума Академии Наук СССР в октябре 1988 года академик Н.С. Ениколопов сказал: «Во многих случаях можно благодаря твердофазным технологиям отказаться от растворителей, а это огромная экономия в энергии и капитальных затратах. ... Это технологии XXI века. ... Этот метод уже реализуется в промышленности. За твердофазными технологиями будущее – я в этом уверен»[1].

Информация, полученная при исследовании закономерностей твердофазной технологии органических и неорганических материалов, имеет фундаментальный характер. Она способствует развитию физических представлений о механизмах пластической деформации твердых материалов, что является в настоящее время предметом детального изучения у нас и за рубежом в силу их теоретического и прикладного значения.

Примером твердофазных технологий являются самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) и порошковая металлургия. Обшая особенность этих методов при получении изделий состоит в использовании процессов деформации твердых материалов в сочетании соответственно с процессами Практические горения или спекания. приложения этих технологических процессов связаны с получением функционально-градиентных материалов, сплавов, керамических и композиционных материалов, особо чистых химических соединений, наноматериалов и т.д.

Важной фундаментальной проблемой развития твердофазной технологии разработка физико-химических является принципов управления структурообразованием материалов в процессе их синтеза с целью получения композитной керамики с равномерным распределением структурных составляющих по всему объему образцы. Использование этой технологии позволяет решить общую фундаментальную задачу по созданию новых композиционных керамических материалов и изделий с улучшенными физикомеханическими свойствами и широким спектром применения в промышленности.

Высоко оцениваются перспективы использования технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения различных порошков, в том числе с наноразмерной структурой. Как было показано в [2], первичные частицы продукта СВС, образующиеся во фронте горения, являются субмикрометровыми и наноразмерными. По окончании химических реакций их размер растет в результате процессов рекристаллизации и агломерации. Однако сам процесс горения предоставляет значительные возможности для их регулирования размера подавления, а также для частиц и структуры синтезированных порошков. Общие принципы и средства такого регулирования и управления СВС-процессами сформулированы в обстоятельных обзорах [3]. Технологические достоинства использования СВС заложены в самом характере процесса различных Для получения композитной горения систем.

наноструктурной керамики в СВС, равно как и других технологиях, существует несколько способов, которые можно условно отнести либо к подходу «снизувверх», либо к подходу «сверху-вниз» [4]. Общая особенность первого подхода состоит в использовании исходных ультрадисперсных тугоплавких порошков [5]. Во втором подходе продукты горения подвергаются химической или механической обработке получения наноразмерной структуры. Так, до например, В исследованиях Боровинской И.П. с сотрудниками [6] были найдены оптимальные СВС-нитридов, условия синтеза ИЗ которых методом химического диспергирования были получены порошки с субмикронной структурой. В [7] описывается получение субмикронных порошков диборида титана И нанометрических порошков алюминида никеля за счет использования специальных условий: разбавление шихты низкоплавким разбавителем и длительная механическая обработка [8]. Создание наноматериалов плотностью, близкой к 100% теоретической плотности – проблема весьма сложная и до сих пор не решенная в порошковой металлургии, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не дают Наночастицы положительных результатов. химически активны И при взаимодействии с другими веществами часто теряют свои уникальные свойства. Агрегирование и агломерирование наночастиц осложняет получение компактных материалов [9].

Перспективным технологическим направлением в СВС представляется получение компактных изделий из композитной керамики в результате сочетания СВС с высокотемпературным пластическим деформированием синтезированных продуктов горения, которое реализуется в условиях СВС-экструзии. Как технологическая операция СВС-экструзия имеет вполне однозначное и четкое назначение – уплотнить и придать продуктам горения определенную форму путем экструдирования их через формующую матрицу [10-12]. В этом процессе под действием радиальных напряжений происходит объемное осевых И деформирование синтезированного материала, что обеспечивает высокую степень деформации и, как следствие, образование более плотного керамического

композита. Высокие скорости охлаждения экструдированного материала препятствуют росту размера частиц.

Одна из важнейших новых задач СВС-экструзии связана с разработкой композитных керамических материалов, в которых одна из компонент непрерывно распределена по объему материала и формирует матрицу, а другие компоненты распределены в матрице, формируя дисперсно-упрочненную фазу. Перспективным видом керамики для получения композитов является оксид алюминия. Он является одним из наиболее распространенных керамических материалов, применяемых в промышленности благодаря наличию у него таких полезных свойств, как высокая твердость и химическая инертность, а также его доступность. Однако чистый оксид алюминия имеет ограничения по применению из-за своей высокой хрупкости. Введение в керамику на основе оксида алюминия твердых частиц, например, карбидов и боридов, позволяет повысить прочность и трещиностойкость получаемых материалов и изделий, повысить сопротивляемость термоудару, а электропроводящие свойства. Материалы также придать ИМ на основе композитной оксидной керамики, дисперсно-упрочненной частицами карбидов и боридов, являются перспективными при получении чехлов для термопар для высокотемпературных измерений в агрессивных средах, тиглей для процессов спекания и испарения металлов, плавки оксидной керамики, электродов, а также при изготовлении струеформующих сопел для гидроабразивных резки материалов.

Разработка новых энергоэффективных технологических приемов получения плотных изделий из композитной керамики на основе оксида алюминия с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами является актуальной задачей. Несмотря на большой объем исследований, выполненных в данном направлении, полной ясности закономерностей высокотемпературного деформирования композитной оксидной керамики до сих пор не достигнуто. Настоящая работа посвящена исследованию технологического процесса CBCэкструзии для получения новых материалов и изделий из композитной оксидной керамики. Актуальность работы подтверждается ее выполнением по проектам: Грант Президента МК-3213.2017.8, гранты РФФИ № 16-38-00937, № 17-48-500553, № 15-08-09137, № 14-48-03651, № 14.575.21.0004, хоз. договора № 9110R233 и № 9110R398/856 с ООО «РУСАЛ ИТЦ».

#### Цель работы

Исследовать физико-химические и материаловедческие аспекты процесса CBC-экструзии оксидной керамики, дисперсно-упрочненной частицами боридов и карбидов. Изучить влияние технологических и конструктивных параметров процесса на закономерности формирования и структуру экструдированных стержней.

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

- разработать принципы и технологические режимы получения керамических длинномерных стрежней методом СВС-экструзии на основе композитной оксидной керамики, дисперсно-упрочненной частицами боридов и карбидов;

- изучить влияние технологических и конструкционных параметров на процесс получения длинномерных стержней методом СВС-экструзии из материалов на основе оксидной керамики, дисперсно-упрочненной частицами боридов и карбидов;

- изучить фазовый состав, микроструктуру, а также физико-механические свойства получаемых стержней;

- разработать технологические режимы нанесения защитных покрытий CBCэлектродами из керамических материалов с наноразмерной структурой методом электроискрового легирования;

- изучить особенности структуры и свойства защитных керамических покрытий.

#### Научная новизна работы:

- установлены закономерности влияния технологических (время задержки перед приложением давления, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса, время выдержи синтезированного материала под давлением, температура нагрева) и конструкционных (геометрические параметры формующей

матрицы, наличие теплоизоляции) параметров процесса CBC-экструзии на формирование структуры и свойств керамических материалов с наноразмерной структурой на основе оксидной керамики системы  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub>. Показано, что полученные наноструктурированные керамические материалы имеют равномерное распределение фаз по всему объему образца, низкую пористость (не более 5 %) и высокую микротвердость (до 2100 кг/мм<sup>2</sup>).

- впервые изучены особенности CBC-экструзии многофазного керамического материала на основе оксида алюминия, содержащего фазы износостойких составляющих диборида титана и карбида кремния: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-SiC. Исследованы микроструктура, фазовый состав и физико-механические свойства полученного материала. Установлено, что он имеет композиционную структуру: матрицу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с распределенными в ней частицами диборида титана и карбида титана и карбида титана и

- впервые экспериментально исследован и реализован процесс CBCэкструзии для получения полых керамических стержней на основе оксида алюминия, полезным образом использующий эффект «разбухания» струи;

- изучены закономерности формирования легированного слоя при ЭИЛ керамическими CBC-электродными материалами с наноразмерной структурой на металлической подложке (сталь P18) в зависимости от энергетических параметров ЭИЛ. Показано, что легированный слой состоит из двух зон: покрытие (толщиной 1 – 6 мкм), состоящее практически из материала, используемого CBC-электрода и переходный слой (толщиной 20 – 70 мкм). Установлено, что на поверхности защитного покрытия образуются кристаллиты с наноразмерной структурой.

#### Практическая значимость полученных результатов:

- определены оптимальные технологические режимы и конструктивные параметры CBC-экструзии для получения CBC-электродов из материалов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub> с наноразмерной структурой для электроискрового легирования. Показано, что предварительный нагрев исходной шихтовой заготовки до 300 °C приводит к увеличению температурно-временного интервала способности материала к высокотемпературному деформированию при CBC-

экструзии в 3 раза и полноты экструдированной части до 60 %, улучшению качества и длины экструдированных стержней до 250 мм;

- методом CBC-экструзии были созданы керамические материалы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-SiC, а также полые стержни на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CrB, перспективные для использования в качестве тиглей, чехлов для термопарных высокотемпературных измерений и др. Определены оптимальные технологические параметры процесса CBC-экструзии для перечисленных составов;

- методом электроискрового легирования (ЭИЛ) с использованием полученных СВС-электродов с наноразмерной структурой на подложках из стали 45, P18, P6M5 и титана, были получены защитные покрытия с шероховатостью от Ra 6,0 до 16,7. Определены максимально возможная толщина покрытия и оптимальное количество проходов для каждого режима ЭИЛ.

- установлено, что при ЭИЛ керамическими СВС-электродами приводит к повышению микротвердости металлической подложки в 4,5 – 5 раз, износостойкости – в 3 раза и коэффициенту трения 0,1.

Полученный в работе композитный керамический материал с наноразмерными элементами структуры на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub> был применен в качестве защитного износостойкого покрытия при производстве снегоплавильного агрегата OCA-20.15 на предприятии OOO «КБЭМ «Металлист-OCA» для упрочнения металлорежущего инструмента. Опробование указанного материала в качестве износостойкого покрытий привело к увеличению срока службы металлорежущего инструмента в 3 раза. Получен акт испытаний.

# На защиту выносятся следующие экспериментальные результаты и положения:

- результаты экспериментальных исследований технологических режимов метода CBC-экструзии при получении электродных материалов с наноразмерной структурой на основе оксидной керамики системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub> с целью обеспечения расширения температурно-временного интервала способности материала к высокотемпературному деформированию при CBC-экструзии;

- предварительный нагрев исходной шихтовой заготовки до 300 °С приводит к увеличению температурно-временного интервала способности материала на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub> к высокотемпературному деформированию при CBCэкструзии в 3 раза и полноты экструдированной части до 60 %, улучшению экструдированных стержней до 250 Управляя качества И длины MM. механическими и тепловыми воздействиями на процесс СВС-экструзии, удается расширить временной интервал, при котором материал обладает способностью к высокотемпературному деформированию;

- при CBC-экструзии под действием осевых и радиальных напряжений происходит объемное деформирование синтезированного материала. Высокая степень деформации, высокая скорость охлаждения при экструзии и различие в скоростях кристаллизации составляющих отдельных фаз приводят к образованию наноразмерных элементов структуры керамического композита;

- закономерности получения полых керамических стержней методом CBCэкструзии с использованием эффекта разбухания струи. Продукты CBC в условиях объемного деформирования, реализуемого в методе CBC-экструзии, могут проявлять вязкоупругие свойства, которые проявляются в эффекте разбухания струи после выдавливания. При использовании данного эффекта методом CBCэкструзии возможно получение керамических полых стрежней;

- результаты экспериментальных исследований процесса CBC-экструзии для получения керамических материалов следующих составов: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CrB;

- результаты изучения фазового состава и микроструктуры, распределения структурных составляющий по длине полученных керамических стержней, а также результаты изучения их физико-механических свойств. Керамические материалы, полученные методом СВС-экструзии имеют равномерное распределение фаз и структурных составляющих по всей длине выдавленной части;

- результаты экспериментальных исследований защитных покрытий и процесса электроискрового легирования СВС-электродами с наноразмерными

структурными составляющими, результаты изучения фазового состава, структуры и свойств полученных покрытий.

#### Апробация работы

Результаты работы были доложены на следующих конференциях:

69-е дни науки студентов НИТУ «МИСиС», Москва, 2013 г.; 6 Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», г. Тамбов, 29-31 октября 2014 г.; 12 Всероссийская с международным участием школа- семинар по структурной макрокинетики для молодых ученых, г. Черноголовка, 26-28 ноября 2014 г.; XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием), 16-19октября 2014 г.; V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 14 -17 апреля 2015 г.; XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 13-16 октября 2015 г.; XII Российская ежегодная конференция молодых научных и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических сотрудников материалов» (c международным участием), 13-16 октября 2015 г.; XXVII Симпозиум Современная химическая физика, Туапсе, 2015 г.: 8 Международная научно-инновационная конференция молодежная «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный октября 2016 г.; 14 Всероссийская с менеджмент», г. Тамбов, 27-28 международным участием школа- семинар по структурной макрокинетики для молодых ученых, г. Черноголовка, 23-25 ноября 2016 г.; 28 Симпозиум по реологии, г. Москва, 28 сентября – 2 октября 2016 г.; VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 11 – 14 апреля 2017 г.; XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 17-20 октября, Москва, 2017 г.; IX Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория,

практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 9-10 ноября 2017 г.; III Междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием "Новые материалы", г. Москва 21-24 ноября 2017 г.

#### Публикации

По теме работы опубликовано 8 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, базы данных РИНЦ, Web of Science и Scopus, 15 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, получено 2 патента РФ.

#### Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных, проведены все экспериментальные исследования и аналитическая обработка полученных результатов. Автор активно участвовал в постановке задач исследования, формулировке выводов и написании статей.

#### Обоснование и достоверность

Достоверность результатов диссертационной работы основывается на физическом обосновании полученных экспериментальных данных, использовании современных, взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик при исследовании микроструктуры и свойств полученных материалов и готовых изделий на их основе, а также сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов в России и за рубежом.

#### Структура и объем работы

Работа содержит введение, 5 глав, выводы, список литературы и приложение. Общий объем работы составляет 138 страниц, включая 72 рисунка, 10 таблиц и библиографию из 133 наименований.

#### Глава 1. Обзор литературы

#### 1.1 Химические методы получения керамических порошков

На сегодняшний день химические методы получения керамических получили большое распространение благодаря порошков возможности синтезировать широкий круг материалов, в том числе на основе оксидной керамики. Классификация химических методов получения керамических порошков [13] затруднена из-за их многостадийности. Их классификация возможна по выбору среды основного физико-химического процесса. Так, например, можно выделить методы, основанные на реакциях, протекающих в жидких растворах, а также твердофазных реакциях, протекающих за счет активации твердых тел при поглощении механической энергии.

#### 1.1.1 Золь-гель метод

Одним из распространенных способов синтеза керамических порошков является золь – гель способ, им было синтезировано большое количество разнообразных керамических материалов на основе оксидов [14, 15], в том числе с наноразмерной структурой. В этом методе [16] сначала получают золь, а затем гель. Золи представляют собой дисперсии коллоидных частиц (твердых частиц диаметром 1-100 нм) в жидкости. Гель представляет собой взаимосвязанную жесткую сеть с порами субмикрометровых размеров и полимерными цепями, средняя длина которых превышает микрометр [17, 18]. Регулируя параметры процесса становится возможным получать частицы различных размеров, в том числе и наноразмерные. В процессе сушки изделий происходит их усадка до 70 %, которая может привести к возникновению механических напряжения и дефектов, что является большим недостатком метода. Однако применение геля в качестве связки является довольно эффективным в технологии керамики. Его применение упрощает формование, а также снижает температуру термообработки. Широко применяется метод, в котором гель сначала высушивают, затем переводят в ксерогель, при этом полученный порошок подвергают дальнейшей обработке [19, 20].

Золь-гель метод имеет ряд преимуществ над другими методами получения керамических порошков из оксидов металлов: он дает возможность получать однородные пористые порошки, а также материалы сложного химического состава.

Одной из разновидностей золь-гель метода является его сочетание с последующим само инициирующимся горением водного раствора, содержащего соли и органическое топливо, в результате чего получается объемный сильно пористый продукт с большой площадью поверхности. В качестве исходных материалов зачастую используются соли металлов, например, нитраты, выступающие окислителями и горючая составляющая, например, лимонная кислота, полиакриловая кислота или мочевина. К преимуществам данного метода можно отнести низкую стоимость, низкую температуру процесса, размер кристаллитов конечных продуктов практически всегда лежит в нанометровом диапазоне, экзотермическая реакция делает процесс получения достаточно быстрым, возможность получать многокомпонентные однофазные оксиды с большой площадью поверхности. Из недостатков метода можно отметить загрязнение продуктов углеродом, агломерацию частиц, трудность управления морфологией частиц.

В работе [21] авторами были получены керамические порошки  $La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_3$  и  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$  методом горения цитратно-нитратного раствора. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что размеры частиц находились в пределах 200 нм. При этом удельная площадь поверхности порошка  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$  составила около 21 м<sup>2</sup>/г. Полученные порошки предназначались для нанесения в качестве катодного и токоподводящего слоев в твердооксидных топливных элементах.

В работе [22] методом горения раствора была получена керамика SmBa<sub>2</sub>NbO<sub>6</sub> для применения в системах сверхпроводник – изолятор. Обычно такие системы невозможно получить без потери сверхпроводимости, т.к. процесс их получения предполагает длительный нагрев при температурах выше 900 °C, при которых большинство систем реагируют друг с другом, что приводит к потере сверхпроводимости. Авторы сообщают, что им удалось получить керамический порошок, частицы которого даже при высоких температурах не взаимодействует со сверхпроводником YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.

#### 1.1.2 Метод Печини

Перспективным методом получения наноструктурной керамики является метод Печини или иначе метод полимерных прекурсоров. Он был разработан в 1967 году как простой метод изготовления порошков при помощи полимерных прекурсоров, полученных внесением солей и алкоксидов металлов в раствор лимонной кислоты и этиленгликоля. При тщательном подборе солей и правильной обработке удается получить достаточно химически гомогенный продукт. Однако проблемой является образование плотных данного метода агломератов, требующих последующего отжига для получения мелкодисперсного порошка [23]. В качестве достоинств можно отметить относительную простоту и низкую температуру термической обработки получаемых прекурсоров. На сегодняшний день метод Печини был модифицирован и широко применяется для синтеза различных керамических порошков, в том числе и наноразмерных. Так, например, в работе [24] методом Печини были получены наноразмерные частицы Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, допированные Eu<sup>3+</sup> со средним размером зерен от 31 нм до 75 нм. В работе [25] изучалась нанокерамика на основе Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, легированного ионами Yb<sup>3+</sup>, полученная указанным методом.

В работе [26] методом полимерных прекурсоров были полученные керамические порошки Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–CoO<sub>2</sub>, легированные бором. В качестве полимерного раствора использовался водный раствор борной кислоты, содержащий ацетат кальций-висмут-кобальта/поливиниловый спирт.

В работе [27] методом полимерных прекурсоров был получен керамический порошок оксида висмута, стабилизированного индием и легированного и нелегированного бором.

В работе [28] была получена керамика на основе стабилизированного кальцием кубического оксида циркония, легированного церием. Данная керамика

была получена золь – гель методом с использованием поливинилового спирта в качестве полимерного прекурсора. Средний размер частиц составил 112 нм.

В работе [29] нанокерамика на основе сегнетомагнетика 0,6ВаТіО<sub>3</sub>-0,4NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> была получена при сочетании химического синтеза прекурсоров порошка в золи и последующего спекания.

#### 1.1.3 Гидротермальный синтез

Гидротермальный синтез – это синтез кристаллических неорганических веществ в условиях, моделирующих физико-химические процессы образования минералов в земных недрах. Гидротермальный синтез основан на способности воды и водных растворов растворять при высоких температурах (до 500 °C) и давлении (10-80 МПа, иногда до 300 МПа) вещества, практически нерастворимые условиях, некоторые оксиды, силикаты, сульфиды В обычных И др. Преимуществом данного метода синтеза является возможность синтеза кристаллов веществ, нестабильных в области температуры плавления, возможность получения кристаллов высокого качества и больших размеров. К недостаткам можно отнести сложность и дороговизну оборудования, а также отсутствие возможности наблюдения роста кристаллов. Данный за процессом метод хорошо зарекомендовал себя для синтеза порошков с гомогенным распределение размеров частиц. Так, например, в работе [30] был получен порошок  $Li_2TiO_3$ , средний размер зерен при этом 90 нм. Данный материал является перспективным для применения качестве твердого накопителя трития для оболочки Международного Экспериментального Термоядерного Peaktopa (ITER).

В работе [31] с помощью гидротермального синтеза удалось получить гидроксиапатит, имеющий трехмерную структуру с толщиной структурных составляющих от 200 до 40 нм в зависимости от условий процесса. Гидроксиапатит является основной минеральной составляющей человеческих костей и зубов. Он широко применяется в медицине для восстановления костной ткани и как средство для доставки лекарств в организм благодаря своей отличной биосовместимости и биоактивности. Однако кристаллы гидроксиапатита обладают высокой

анизотропией и обычно способны образовывать только одномерные структуры. Благодаря тому, что авторам удалось получить трехмерную структуру гидроксиапатита, улучшилась биосовместимость и способность исследуемого материала доставлять лекарства благодаря значительному увеличению площади поверхности.

#### 1.1.4 Метод струйной печати

Струйная технология представляет собой метод осаждения жидких капель на подложку. Данная технология разрабатывалась для применения в полиграфии, однако также стала применяться для сопряжения полимеров в светоизлучающих диодах и дисплеях высокого разрешения, а также для микродозирования лекарств в фармацевтической промышленности. В последнее время струйная технология также стала применяться для получения и керамических материалов. Так в работе [32] при помощи струйной технологии и двух-стадийного спекания были получены керамические микросферы на основе Mn-Co-Ni-O с высокой плотностью и распределению равномерностью по частиц. Микросферы состояли ИЗ нанокристаллитов Mn-Co-Ni-O, имеющих структуру шпинели и средний размер частиц около 20 нм. Для получения наночастиц Mn-Co-Ni-O в работе использовались динитрат марганца Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, гексогидрат нитрата кобальта  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ нитрата никеля  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Обратная И гексогидрат микроэмульсия готовилась путем смешения triton X-100 (поверхностно-активное вещество), n-гексанола, циклогексана и указанных выше растворов в магнитной мешалке. Затем в смесь по капле добавлялся гидроксид аммония в качестве осадителя для получения прекурсоров. После завершения реакции, прекурсоры отделялись и промывались несколько раз этанолом и деионизированной водой. Затем прекурсоры Mn-Co-Ni-O просушивались при температуре 60 °C в течении 10 часов. Керамические «чернила» на основе Mn-Co-Ni-O состояли из полученных прекурсоров, полиокриловой кислоты в качестве диспергатора, полиэтиленгликоля Для получения микросфер Mn-Co-Ni-O был деионизированной воды. И модифицирован чернильный струйный принтер. При помощи данного принтера

керамические микросферы формировались на двух параллельных проволоках платина-иридий диаметром около 20 мкм. После микросферы просушивались в течении 30 минут при помощи инфракрасной или ртутной лампы. Затем полученные микросферы спекались методом двух-стадийного спекания при различных температурах.

В работе [33] методом струйной печати были получены микросферы на основе оксида Ni<sub>0.9</sub>Mn<sub>1.8</sub>Mg<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub>. Из синтезированных микросфер были получены объемные образцы методом двух стадийного спекания.

#### 1.1.5 Электроспинингование

Среди всех химических и физических подходов к получению керамических материалов, электроспинингование является наиболее простым и универсальным методом получения одномерных наноструктур [34-36]. Электроспинингование на сегодняшний день, пожалуй, единственный метод, позволяющий получать непрерывные волокно диаметром несколько нанометров. Помимо лабораторных исследований, электроспинингование применяется В различных отраслях оптоэлектронике, производстве различных промышленности, например, в сенсоров, в катализе, медицине и др. До недавнего времени возможности данного метода были ограничены получением волокон из органических полимеров. За последние 20 лет возможности электроспинингования расширились до получения волокон на основе керамики. Основой метода электроспинингования является возбуждение на молекулах раствора или расплава статического электрического заряда такой плотности, что сила отталкивания заставляет молекулы вытягиваться в волокно в электрическом поле. Для получения керамических волокон в основном используется сочетание электроспинингования с золь-гель методом. Для спинингования используется раствор керамических прекурсоров и полимера с последующим отжигом. Преимуществом данного метода для получения керамических волокон является возможность легко контролировать состав и морфологию волокон путем подбора нужных прекурсоров, параметров процесса и последующего отжига. Другим важным фактором, делающим этот метод более

привлекательным для получения керамических волокон, чем другие, это возможность легко и удобно инкапсулировать другие материалы внутрь волокон в процессе получения. В качестве недостатков данного метода можно отметить его ограниченного для получения только одномерных структур.

В работе [37] методом электроспинингования был получен нанопорошок PrBaCoO путем получения волокон и последующего отжига при температуре 850 °C. Полученный нанопорошок применялся в качестве изолятора для при получении конденсаторов системы Au/PrBaCoO/Si/Au, где золото выступало в качестве контактной поверхности. Авторы сообщают, что описанный вид нанокерамики как сильный диэлектрик может заменить использующийся сегодня традиционный изолятор на основе SiO<sub>2</sub> для повышения качества конденсаторов.

В работе [38] электоспинингованием золи поли (2-этил-2-оксазолина) и тетра гидрата ацетата кобальта в воде и последующим отжигом были получены волокна Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Данный оксид является перспективным для применения в электрохимических сенсорах благодаря своей высокой каталитической активности. Особенно важным является изготовление приборов для определения уровня глюкозы. Авторы сообщают, что полученный в работе материал обладает крайне высокой электрохимической чувствительностью к глюкозе, что позволяет применить его для создания простых, дешевых и эффективным сенсоров.

В работе [39] методом электроспинингования из раствора поливинилпирролидона и ионов керамического прекурсора с последующим удалением полимера путем отжига были получены волокна пьезокерамики Ba(Ti<sub>0,80</sub>Zr<sub>0,20</sub>)O<sub>3</sub>-0,5(Ba<sub>0,70</sub>Ca<sub>0,30</sub>)TiO<sub>3</sub>. Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, зерна, из которых состоят волокна, имели размер около 10 нм. Данный материал является подходящим кандидатом для замены пьезокерамики на основе свинца, которая используется сегодня. Хотя такая керамика и обладает выдающимися пьезоэлектрическими свойствами, при ее получении выделяется токсичный оксид свинца PbO.

#### 1.1.6 Механохимический синтез

Механохимический синтез основан на протекании химических превращений при механическом воздействии. Механохимические превращения обусловлены переходом вещества в метастабильное химически активное состояние, а также интенсификацией массопереноса в результате поглощения механической энергии. Активность твердых тел при деформировании, трении или разрушении вызвана возникновением колебательноэлектронно-возбужденных состояний И межатомных связей, механически напряженных и разорванных связей, в том числе свободных радикалов, ион-радикалов, координационно ненасыщенных атомов, различных структурных дефектов, а также ионизацией частиц вещества и стабилизацией электрически заряженных центров. Механическая активация твердых тел заключается в создании долгоживущих нарушений атомной структуры с целью изменения структурно-чувствительных свойств вещества, прежде всего реакционной способности. Активация порошковых материалов сопровождается накоплением точечных дефектов, дислокаций, аморфных областей, увеличением площади межзеренных границ, образованием новых поверхностей. В результате механического нарушения атомной структуры повышаются растворимость вещества и скорость растворения, облегчаются реакции с молекулами среды и другими твердыми телами, на десятки и сотни градусов снижаются температуры твердофазного синтеза, термического разложения, спекания. Механохимическим получено большое количество синтезом было различных керамических материалов [40-45]

В работе [46] методом механохимического синтеза был получен керамический композиционный материал на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C. В качестве исходных материалов использовались порошки оксида бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюминия и углерода, смешиваемые в стехиометрическом соотношении. После 6 часов измельчения производилось травление 15 % раствором соляной кислоты для лучшего формирования новых фаз и очистки синтезированного порошка. Авторы сообщают, что по результатам просвечивающей электронной микроскопии средний размер частиц лежит в интервале 50-350 нм.

Большой проблемой на сегодняшний день является получение изделий из стабильной структурой нанокерамики co перовскита, что препятствует миниатюризации пьезоэлектрических устройств. Одним из перспективных области является сегнетоэлектик Pb(Zr<sub>0,47</sub>Ti<sub>0,53</sub>)O<sub>3</sub>данной материалов В  $Pb[(Ni_{0.6}Zn_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ (PZT–PNZN), который обладает высоким пьезоэлектрическим коэффициентом. В работе [47] при помощи комбинации процессов механохимического синтеза и искрового плазменного спекания была получена керамика на основе PZT-PNZN с высокой плотностью и средним размером частиц 130 нм. Для синтеза указанной керамики авторы в качестве исходных реагентов использовали порошки оксидов Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Авторы сообщают, что изученные пьезоэлектрические свойства полученной керамики, а именно величина пьезомодуля  $d_{33} = 65$  пКл/Н и коэффициенты электромеханической связи k<sub>p</sub>= 17 %, повышает перспективы применения материала PZT-PNZN в многослойных пьезоэлектрических устройствах.

#### 1.2 Методы получения компактных керамических материалов

В настоящее время существуют различные методы получения компактных керамических заготовок из порошковых материалов. К ним относятся различные виды спекания прессования. При получении компактных И используют наноструктурированных материалов следующие методы: кристаллизация аморфных контролируемая материалов, компактирование ультрадисперсных порошков (УДП), интенсивная пластическая деформация материалов [48-52] и др.

При контролируемой кристаллизации [53] переход материала из аморфного в микро- и нанокристаллическое состояние происходит в процессах спекания аморфных порошков, а также при горячем или теплом прессовании или экструзии. Размер кристаллов, возникающих внутри аморфного материала, регулируется температурой процесса. Метод перспективен для материалов самого различного назначения (магнитных, жаропрочных, износостойких, коррозионностойких и т.д.) и на самых разных основах (железо, никель, кобальт, алюминий). Недостаток метода состоит в том, что получение нанокристаллического состояния здесь менее вероятно, чем микрокристаллического.

Компактирование ультрадисперсных порошков развивается по нескольким направлениям [54]. В первом случае используется метод испарения и конденсации атомов для образования нанокластеров – частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра в атмосфере разряженного инертного газа, обычно гелия. При испарении и конденсации металлы с более высокой образуют обычно температурой плавления частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанопорошка. В результате получают образцы диаметром 5...15 мм и толщиной 0,2...0,3 мм с плотностью 70...95 % от теоретической плотности соответствующего материала (до 95 % для нанометаллов и до 85 % для нанокерамики [49]). Полученные этим способом компактные наноматериалы, в зависимости от условий испарения и конденсации, состоят из кристаллов (зерен) со средним размером от единиц до десятков нанометров. Следует отметить, что создание из порошков плотных, близких к 100 % теоретической плотности наноматериалов – проблема весьма сложная и до сих пор не решенная, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не дают положительных результатов.

Перспективным компактирования порошковых методом материалов является горячее прессование, позволяющее достичь однородной плотности по всему объему прессовки [55-58]. Для некоторых типов нанокерамики, которые обладаю сверхпластичностью при высоких температурах, горячее прессования является эффективным, поскольку позволяет избежать дорогостоящей механической обработки, и, как следствие, значительно удешевить изделие [59]. Однако у данного метода есть и свои недостатки, при горячем прессовании высокие требования предъявляются к материалу пресс-формы, который помимо своей инертности к прессуем порошкам, должен обладать жаропрочностью и не обладать свойством сверхпластичности.

В работе [60] успешно был получен композит ZrB<sub>2</sub>-SiC-C<sub>f</sub> горячим прессованием при низкой температуре (1450 °C) с использованием наноразмерного ZrB<sub>2</sub>. В качестве исходных компонентов использовался порошок ZrB<sub>2</sub> со средним размером частиц 150 нм, порошок SiC со средним размером 0,45 мкм и углеродные волокна со средним диаметром 5 мкм. Исходная шихта подвергалась горячему прессованию при температуре 1450 °C в течении 2 часов со стадией выдержки при 1200 °С в течении 1 часа. Одноосная нагрузка в 30 МПа прикладывалась при температуре 1050 °C. Авторы сообщают, что плотность такого композита составила 4,05 г/см<sup>3</sup>, что соответствует относительной плотности 95,8 %. При этом авторы утверждают, что за счет низкой температуры процесса (1450 °C) им удалось избежать деградации углеродных волокон. Кроме того, композиционный материал обладал значением предела прочности на разрыв 341 ± 25 МПа и вязкостью разрушения  $6,12 \pm 0,12$  МПа\*м<sup>1/2</sup>. Также описываемый материал имеет нехрупкий характер разрушения благодаря наличию углеродных волокон, обеспечивающих рассеивание трещин, и обладает высоким значением работы разрушения (321 Дж/м<sup>2</sup>).

#### 1.2.1 Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах

С технологической точки зрения данный метод является довольно простым, универсальным и достаточно широко распространенным методом прессования порошков [57, 61-64]. Такое прессование может быть применено для практически любых порошковых составов и позволяет в масштабах массового производства реализовать многоместную схему прессования.

Однако все разновидности данного метода имеют один общий недостаток. Из-за пристеночного трения материалов пресс-формы и прессуемого порошка в конечном изделии возникает анизотропия свойств, что приводит к возникновению дефектов при дальнейшей обработке изделий. Теоретические основы метода указанного метода прессования порошков изложено в большом числе работ, например, [62, 65-71].

#### 1.2.2 Изостатическое и квазиизостатическое прессование

Другими распространенными методами для прессования порошков являются изостатическое, которое подразделяется на холодное (ХИП) в гидро- и газостатах [72-76] и горячее (ГИП) [57, 62, 74, 75, 77-86], и квазиизостатическое прессование [87-89]. При изостатическом прессовании уплотнение происходит посредствам всестороннего сжатия. Так, например, гидростатическое прессование позволяет обрабатывать как пластичные, так и малопластичные порошки и получать из них прочные изделия, форма которых ограничивает из изготовление другими методами.

При газостатическом прессовании формование заготовки происходит за счет давления газа (гелия, аргона и др.). Обычно газостатическим прессованием обрабатывают заготовки уже полученные каким-либо другим методом.

Метод изостатического прессования имеет существенные ограничения в применении в основном ввиду сложности изготовления эластичных пресс-форм. Как следствие изостатическое прессование не имеет возможности автоматизации и организации многоместной схемы прессования в масштабах производства. Поэтому такие методы применяются в основном для получения изделий простой формы, которые потом подвергаются механической обработке [76].

#### 1.2.3 Спекание

Спеканием называется процесс термообработки порошковых заготовок при температуре ниже температуры плавления хотя бы одного из компонентов, которая приводит к образованию преимущественно твердых, когерентных структур. На микроскопическом уровне процесс спекания происходит за счет когезии порошковых частиц, когда площадь межчастичного контакта увеличивается, происходит уплотнение заготовки и рост зерна [90-95].

Процесс получения спеченных заготовок из сталкивается с двумя основными сложностями: достижение максимальной плотности спекаемой заготовки и сохранение при этом нужного размера зерен. При использовании мелкодисперсных порошков поверхностная энергия частиц не только является положительным свойством, но и приводит к агломерации частиц, что в свою очередь затрудняет гомогенное распределение и препятствует полному уплотнению при спекании. В работе [96] авторы показывают на примере оксида циркония, что контролируемая агломерация позволяет обеспечить гомогенное распределение наночастиц, при этом сохраняя высокую поверхностную энергию до более высоких температур, тем самым интенсифицируя процесс спекания. В своей работе авторы использовали интенсивное электромагнитное излучение, обеспечивающее быстрый нагрев (250 °С/мин). При воздействии такого излучения группы наночастиц подвергаются дальнейшей агломерации и коалесценции, что приводит к быстрому уплотнению в отсутствии экстенсивных диффузионных процессов и позволяет избежать роста частиц на начальных стадиях спекания. По сообщению авторов, им удалось получить компактную нанокерамику на основе оксида циркония при температуре 1300 °С всего лишь за 2 минуты. Процесс спекания проводился в вакууме в специально изготовленном графитовом тигле при пропускании через него постоянного тока.

В работе [97] методом спекания при высоком давлении и низкой температуре была получена полупрозрачная керамика на основе оксида лютеция (Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), легированного ионами Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup>. Образцы спекались при давлении 8 ГПа при температуре 450 °C в течении 1 минуты. Такие условия проведения процесса позволили не только избежать роста размеров зерен, но и добиться его уменьшения.

#### 1.2.4 Искровое плазменное спекание

Искровое плазменное спекание (ИПС) – на сегодняшний день один из наиболее широко используемых методов получения компактных керамических образцов, в том числе с наноразмерной структурой. При ИПС спекание материала реализуется за счет воздействия на исходный образец дугового разряда,

генерируемого импульсным электрическим током, разряд возникает на микроскопическом уровне, ускоряя при этом диффузионные процессы. Процесс спекания проходит при одноосном прессовании с приложением высокоинтенсивных электрических разрядом (от 2000 до 20000 А за несколько миллисекунд). Механизм спекания частиц при ИПС на сегодняшний день до конца не изучен, однако, можно предположить, что, когда искровой разряд возникает в промежутке между частицами или в точке их контакта, локально может происходить кратковременное повышение температуры от нескольких десятков до тысяч градусов. Такое увеличение температуры приводит к расплавлению и испарению поверхности частиц, что приводит к образованию так называемой «шейки» между частицами. Процесс ИПС обычно проводят с приложением внешнего давления величиной 30 - 200 МПа и при скорости нагрева заготовки 100 - 1000 °С/мин в среде аргона, водорода, воздуха или в вакууме. Т.к. ток не проходит через непроводящие образцы, разряд возникает в электрическом поле импульсного тока. Интенсивность таких разрядов зависит не только от интенсивности импульсов тока, но и от таких факторов, как размер частиц, размер пор, плотность контакта. К недостаткам метода можно отнести сложность получения заготовок большого размера и сложной формы, сильную зависимость от электрических свойств спекаемого материала, необходимость подбора технологических параметров процесса для каждого материала индивидуально, сложность и дороговизну оборудования [98, 99].

В работе [100] методом искрового плазменного спекания была получена керамика Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC<sub>w</sub>-TiC. В качестве исходных компонентов использовались коммерческие порошки оксида алюминия, карбида титана и волокна карбида Композиционные материалы на основе  $Al_2O_3$ -SiC<sub>w</sub> обладают кремния. превосходными физическими И механическими (высокая твердость И трещиностойкость) свойствами и являются перспективными для применения в качестве режущей керамики. Однако из-за своих свойств она является труднообрабатываемой, поддающейся в основном только дорогой и трудоемкой алмазной резке, и шлифовке. Благодаря разработанной авторами технологии

получения композиционного материала  $Al_2O_3$ -SiC<sub>w</sub>-TiC, содержащего частицы карбида титана, им удалось придать получаемому материалу проводниковые свойства и сделать его пригодным для электроэрозионной обработки, что позволит расширить сферу применения данной керамики.

#### 1.2.5 Жидкофазное ИПС

В работе [101, 102] описываются исследования по оптимизации параметров ИПС с жидкой фазой для керамики на основе SiC и композита SiC с углеродными нанотрубками (УНТ). Для получения указанных материалов использовались порошковые смеси карбида кремния и иттрий-алюминиевого граната (весовое соотношение 9:1) с или без добавления 7 об. % различных видов УНТ (с различной морфологией и/или поверхностной функционализацией).

Авторы утверждают, что благодаря точному контролю условий SPS, в частности, температуры спекания, структура исходных порошков может быть сохранена входе термомеханической обработки, а в случае нанокомпозитов возможно избежать деградации УНТ. В работе показано, что степень уплотнения растет с ростом температуры процесса, при этом наибольшее уплотнение достигалось при температуре 1700 °C. Размер зерен также увеличивался с повышением температуры, при этом УНТ расположенные по границах зерен, ингибировали их рост. При приближении температуры к 1700 °C кристалличность УНТ постепенно увеличивается, а при превышении данного значения температуры начинается деградация УНТ. Авторы сообщают, что твердость указанным материалов повышается с увеличением температуры процесса до 1700 °C. Выше данной температуры твердость нанокерамики остается неизменной в то время, как твердость нанокомпозита снижается. При одинаковых условиях спекания твердость керамики выше, чем у нанокомпозита, что объясняется большей твердостью зерен SiC. Трещиностойкость изменяется относительно слабо при изменении температуры процесса. Однако, при одинаковых условиях спекания нанокомпозит, в соответствии с измерениями по Викерсу, был более жестким, чем описываемая керамика. Таким образом, учитывая сочетание степени уплотнения,

размера зерен, значений твердости и трещиностойкости, авторы считаю, что температура 1700 °С является оптимальной для получения описываемой керамики и нанокомпозита методом SPS.

В работе [103] методом жидкофазного искрового плазменного спекания с последующим отжигом была получена керамика на основе карбида кремния SiC. Керамика была получена из исходного наноразмерного порошка SiC (размер зерен около 45 - 55 нм). После синтеза размер зерен составил  $83 \pm 2$  нм. Также в работе показано, что после отжига полученной керамики при температуре 1200 °C размер зерен не изменился, однако прочность связи между зернами повысилась.

#### 1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Метод самораспространяющийся высокотемпературный синтез представляет собой процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов, проводимый с целью синтеза веществ материалов. СВС - режим протекания сильной экзотермической реакции (реакции горения), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Данный метод имеет ряд преимуществ, таких как энергоэффективность, быстрота процесса и высокая чистота конечных продуктов. Методом СВС на сегодняшний день получают большое количество разнообразных материалов на основе оксидной керамики, как в виде порошков, так и в виде компактных заготовок [104]. Так, например, в [105] был получен керамический порошок на основе оксидной эвтектики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, упрочненной частицами диборида циркония и борида вольфрама. В работах [106, 107] в результате сочетания СВС динамического компактирования были получены композиты Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrB<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> с высокими механическими свойствами. В работе [108] при помощи СВС и последующего псевдо-ГИП были получены компактные керамические образцы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-TiC со связкой на основе Fe. В работе [109] для получения композиционного порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC использовался CBC с микроволновым излучением.

На основе проведенного литературного обзора, можно сделать вывод, что разработка новых энергоэффективных технологических приемов получения плотных изделий из композитной керамики с заданными физико-механическими и эксплуатационными свойствами является актуальной задачей. Перспективным для данной CBC решения задачи является использование сочетания С высокотемпературным пластическим деформированием продуктов горения. Такое сочетание реализуется в методе СВС-экструзии, при котором под действием осевых и радиальных напряжений происходит объемное деформирование синтезированного материала, что обеспечивает высокую степень деформации и, как следствие, образование более плотного керамического композита. Несмотря на большой объем исследований, выполненных в данном направлении, полной ясности в трактовке этих процессов до сих пор не достигнуто.

Таким образом была поставлена цель работы: разработать принципы и технологические режимы получения керамических длинномерных стрежней методом CBC-экструзии на основе композитной оксидной керамики, дисперсноупрочненной частицами боридов и карбидов, изучить возможность практического применения полученных изделий.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучить влияние технологических и конструкционных параметров на процесс получения длинномерных стержней методом СВС-экструзии из материалов на основе оксидной керамики, дисперсно-упрочненной частицами боридов и карбидов;

- изучить фазовый состав, микроструктуру, а также физико-механические и эксплуатационные свойства получаемых стержней;

- разработать технологические режимы нанесения защитных покрытий CBCэлектродами из керамических материалов с наноразмерной структурой методом электроискрового легирования;

- изучить особенности структуры и свойства защитных керамических покрытий.

#### Глава 2. Материалы, оборудование и методики исследований

#### 2.1 Характеристика объектов исследования

Для приготовления исходных заготовок были использованы промышленные порошки в качестве исходных, подобранные в таких стехиометрических соотношениях, чтобы в конечном продукте были получены керамические материалы с оксидной матрицей и твердофазными включениями. В таблице 1 приведены характеристики исходных порошков.

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества не менее, % масс.	Размер частиц основной фракции менее, мкм
С	ПМ-15ТС	OCT-38-1531-73	99.1	1
(сажа)				
В	Б-99А	6-02-585-75	99.5	10
(бор аморфный)				
TiO <sub>2</sub>	P-02	ТУ 24.1-05762329-	98.0	10
(диоксид титана)		001-2003		
Al	АСД-4	ТУ 48-5-226-87	99.5	5
(алюминий)				
Zr	M-41	ТУ 14-1-1474-75	99.9	100
(цирконий)				
SiO <sub>2</sub>	ЧДА	9428-73	99.3	1
Ti	ПТС-1	ТУ 14-22-57-92		60
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ЧДА	ТУ 113-07-012-90	99	1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ОХП-1	ТУ 6-09-4272-84	99.9	1

Таблица 1 - Характеристика исходных порошков

Все исходные смеси, таблица 2, составлялись таким образом, чтобы в ходе реакции экзотермическое восстановление оксида металлом-восстановителем с последующим образованием оксидной основы материала и твердых включений. Таблица 2 - Исходный состав шихты исследуемых образцов

Исходные компоненты	Весовая доля, % масс.
TiO <sub>2</sub> -C-B-Zr-Al	53,5-3,8-7,7-18,1-16,9
SiO <sub>2</sub> -Al-C-Ti-B	38,9-23,3-7,8-20,7-9,3
$B_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -Al	27,8-40-32,2

#### 2.2 Оборудование

Оборудование, использованное в ходе экспериментов по СВС-экструзии:

- шкаф сушильный СНОЛ -3,5;
- печь СНОЛ 1.6.2,5.1/9-ИЗ;
- печь СНОЛ 12/16;
- шаровая мельница;
- весы технические MICRO BALANCE SCALE MWP-600, точность 0,1г;
- пресс гидравлический мод. ПК/2732, 160 тс;
- пресс гидравлический мод. РУЕ 10S1M, 15 тс;
- точильно-шлифовальный станок мод. 832А;

- установка для электроискрового легирования SE-5.01.

Также для проведения экспериментов по СВС-экструзии применялись специальные пресс-формы с различным внутренним диаметром, формующие матрицы различного диаметра и угла конической части, стальные и кварцевые формующие калибры.

#### 2.3. Методика получения исходных шихтовых заготовок

Подготовительные работы к процессу CBC-экструзии включают в себя подготовку технологической оснастки для процессов предварительного прессования заготовок и проведения CBC-экструзии, изготовление формующих матриц и калибров, подготовку инициирующего устройства, сушку и смешение исходных порошков.

Сушка исходных порошков кроме оксида бора осуществлялась в сушильном шкафу СНОЛ - 3,5 при температуре 50 °C от 8 до 10 часов. Далее из просушенных порошков осуществлялось смешивание заданных составов. Для дозировки порошков применялись электронные весы MICRO BALANCE SCALE MWP-600 точностью 0,1 грамм. Смешивание выбранных составов проводилось в шаровой мельнице, рисунок 1, соотношение массы порошка и массы мелящих тел 1:3,5.



Рисунок 1 – Внешний вид установки для смешения

В качестве мелящих тел применялись цилиндры из стали 12X18H10T диаметром 8 – 30 мм. Смешение осуществлялось в смесительном барабане, рисунок 2, в течении 12 часов при атмосферном давлении, комнатной температуре и скорости вращения 0,56 – 0,65 об/мин.



Рисунок 2 – Внешний вид смесительного барабана

Смешанная шихта просеивалась через сетку № 2,5, после чего порошки подвергались сушке в сушильном шкафу в течение 2 – 4 часов.

При визуальном осмотре смешанного порошка весь его объем должен быть однородным, без видимых не промешанных частиц исходных порошков, рисунок 3.



Рисунок 3 – Внешний вид смешанного порошка

Процесс прессования исходных шихтовых заготовок осуществлялся при помощи гидравлического пресса РҮЕ 10S1M в пресс-формах с внутренним диаметром 20 и 30 мм. Заранее смешанная и просушенная шихтовая смесь загружалась массой 30 - 50 г в зависимости от состава и внутреннего диаметра пресс-формы, далее пресс-форма в сборе помещалась под плунжер пресса. При помощи автоматического блока управления пресса задавались параметры прессования, а именно давление и время выдержки, после чего плунжер пресса поднимался в начальное положение, пресс-форма разбиралась, из нее извлекалась спрессованная заготовка.

При проведении визуального осмотра полученные заготовки должны быть однородными, без трещин и расслоений. Далее при помощи асбестового полотна толщиной 2,5 мм боковая поверхность заготовок изолировалась, асбест закреплялся при помощи хлопковой нити или нити из SiO<sub>2</sub>, если заготовку необходимо было перед экструзией предварительно нагреть. Хранение спрессованных заготовок, рисунок 4, осуществлялось в сушильном шкафу.



Рисунок 4 – Внешний вид спрессованных заготовок

#### 2.4 Методика проведения измерений характеристик горения

Для измерения температуры и скорости горения применялась установка «TECT», рисунок 5, которая моделирует условия реального процесса CBCэкструзии. Она представляет собой металлическую подложку с установленной на ней цилиндрической камерой, аналогичной по размерам пресс-форме для CBCэкструзии. Возле камеры располагается место установки инициирующего устройства. Также на установке имеется клеммник, к которому подсоединяются выводы канала термопар АЦП и сами термопары.



Рисунок 5 – Внешний вид установки «ТЕСТ»

Для измерений использовались заготовки массой 30-50 г и диаметром 30-35 мм. В заготовках миллиметровым сверлом проделывались отверстия для установки термопар глубиной 12 – 15 мм на расстоянии 10 - 20 мм друг от друга. Для измерения температуры использовались термопары марки BP5-BP20 диаметром 200 мкм. Сигнал с термопар считывался при помощи АЦП для опроса термопар QMBOX 1-40-50, который при помощи специального программного комплекса выдавал результаты в виде графиков.
#### 2.5 Методика проведения процесса СВС-экструзии

Ниже приведена конструкционная схема пресс-формы и установки для CBCэкструзии, рисунок 6.



Рисунок 6 – Схема и общий вид установки для СВС-экструзии:

а – общая схема пресс-формы; б – пресс-форма в разборе; в – пресс-форма в сборе

Сбор пресс-формы осуществлялся по Ha схеме на рисунке 7a. цилиндрическую подставку 9 помещается ответный шток пресс-формы 7, на устанавливается упор 8. На верхнее основание который затем штока устанавливается формующая матрица 6. Затем на шток устанавливается прессформа 3,4, которая поддерживается упором 8. После этого во внутреннюю камеру пресс-формы устанавливается шихтовая заготовка 5. Пресс-форма закрывается крышкой 2, после чего в нее устанавливается инициирующее устройство 1. Фиксация инициирующего устройства осуществляется при помощи штифтов при повороте его относительно вертикальной оси. После сборки упор 8 убирается, обеспечивая соприкасание спирали инициирующего устройства и заготовки. Пресс-форма в сборе помещается под плунжер пресса, инициирующее устройство подключается к источнику тока, закрываются защитные дверцы на прессе,

запускается вытяжная вентиляция. При помощи блока автоматического управления задаются параметры процесса: времена инициирования, задержки и прессования. При помощи манометра задается давление прессования, дроссельным вентилятором устанавливается скорость движения плунжера пресса. При нажатии кнопки «пуск» запускается процесс CBC-экструзии, при поднятии плунжера пресса в исходное положение процесс прекращается. После окончания процесса пресс-остаток.

## 2.6 Методика проведения ЭИЛ

Для нанесения защитных покрытий на поверхности металлических поверхностей, в том числе адгезионных, антифрикционных и многослойных композиционных покрытий, использовалась установка для электроискрового легирования SE-5.01, рисунок 7. Данная установка позволяет наносить покрытия толщиной до 0,2 мм. Технические характеристики установки приведены в таблице 3.



Рисунок 7 – Общий вид установки SE – 5.01

Vanattenuctura	Значение	
Характеристика	характеристики	
Напряжение питающей сети, В	$220\pm20$	
Частота, Гц	47 - 63	
Максимальное выходное напряжение, В	70	
Дискретность изменения выходного напряжения, не более, В	5	
Диапазон емкости конденсаторной батареи, мкФ	5-315	
Дискретность изменения емкости конденсаторной батареи,	5	
мкФ	5	
Частота колебаний электромагнитного вибратора, Гц	$160 \pm 10$	
Потребляемая мощность, не более, Вт	300	
Диапазон рабочих температур, °С	+ 5 - + 40	

Таблица 3 - Технические характеристики установки SE-5.01

Принцип работы установки основан на периодическом электрическом пробое воздушного промежутка при приближении вибрирующего электрода к поверхности обрабатываемой детали. При разряде происходит перенос разогретого материала электрода на поверхностный слой обрабатываемой детали, рисунок 8.



Рисунок 8 - Принципиальная схема электроискрового легирования

Методом ЭИЛ возможно нанесение нескольких слоев покрытий, рисунок 9, после чего эффективность процесса падает, и толщина покрытий сокращается. Ресурс работы упрочненного инструмента прямым образом зависит от толщины и качества наносимого покрытия. После каждого прохода на поверхности подложки 3 образуется покрытие, состоящее из наложенных друг на друга расплавленных капель материала электрода 1. После каждого прохода электродом проводились

измерения толщины покрытия 2,4 электронным микрометром МК-25 с погрешностью измерений 0,05 мкм.



Рисунок 9 - Схема обработки поверхности методом ЭИЛ: 1 - электрод; 2 - первый слой покрытия; 3 - обрабатываемая подложка; 4 - последующие слои покрытия

После каждого прохода проводили визуальный осмотр покрытия при помощи лупы с увеличением в 8 раз на наличие видимых дефектов, сплошности и прижогов поверхности подложки и материала электрода.

#### 2.7 Методики исследования экспериментальных образцов

## 2.7.1 Методика проведения рентгеноструктурного анализа

Рентгеноструктурный анализ (РСА) основывается на том, что каждая отдельная фазовая составляющая характеризуется определенным набором индексов *dhkl* и *lhkl*. При изучении образцов, состоящих из нескольких фаз, полученная рентгенограмма образуется путем наложения рентгенограмм отдельных фаз. Полученные дифракционные данные позволяют определить фазовый состав материала.

Анализ образцов осуществляется на дифрактометре ДРОН-3. В дифрактометр устанавливалась кювета, на которую нанесен исследуемый порошок. Аппарат использовал медную рентгеновскую трубку, которая испускает монохроматическое излучение. Дифрагированный рентгеновский пучок монохроматизируется при помощи фокусирующего графитового монохроматора. Рентгеновский луч с длиной волны λ = 1,54178 нм, соответствующей медному излучению, направлялся на образец, после чего дифракционные лучи после отражения попадали в детектор, соединенный с самописцем.

Съемка осуществлялась на углах 2 $\Theta$ , лежащих в интервале 15 ÷ 115°. Дифрактограммы снимались как с исходных, так и с деформированных образцов, при этом использовалось Си<sub>Ка</sub> – излучение при U = 40 кВ, I = 30 мА, время экспозиции составляло 3 сек, шаг сканирования  $\Delta \theta$  составлял 0,1°. Использовались щели Соллера - 2'30'', вертикальная - 2/1, 0,25/2, горизонтальная - 2.

#### 2.7.2 Методика приготовления шлифов

Подготовка шлифов включала в себя процессы:

1. Шлифование. Шлифование осуществлялось на шлифовальной бумаге с постепенных изменение зернистости абразива. Перед применением следующего номера шлифовальной бумаги с образцов удалялась наждачная пыль, на 90° менялось направление шлифования. Такая последовательность обработки позволяла избавиться от рисок, возникающих при обработке более грубыми абразивами.

2. Полирование. Для полировки применялась алмазная паста различной зернистости, нанесенная на фильтровальную бумагу. При смене пасты на менее зернистую направление шлифования изменялось на 90° предварительно удалив с образцов остатки пасты. По окончании полировки шлифы обрабатывались спиртом и просушивались при помощи фильтровальной бумаги.

3. Травление. Для процесса травления применялся водный раствор концентрированных азотной (HNO<sub>3</sub>) и плавиковой кислот (HF) соотношением 1:1:1. Травление проводилось в течении 5 секунд с последующей промывкой проточной водой.

41

#### 2.7.3 Методика исследования микроструктуры

Анализ микроструктуры осуществлялся посредствам рентгеноспектрального электронного микроанализа, проводимого при помощи растрового электронного микроскопа. Растровый электронный микроскоп позволяет исследовать микроструктура на микронном и субмикронном уровнях, проводить локальный химический анализ при помощи энергодисперсионного микроанализатора.

Изображение на растровом электронном микроскопе формируется путем взаимодействия сфокусированного пучка электронов с поверхностью исследуемого образца.

Для анализа образцов применялся сканирующий электронный микроскоп LEO-1450 с микроанализатором INCA Energy (EDS system). Для изучения микроструктуры использовался режим «compo». В данном режиме происходит суммирование от двух, расположенных непосредственно над образцом, полупроводниковых детекторов, что позволяет практически полностью исключить влияние рельефа поверхности на изображение, оставляя зависимость получаемого сигнала только от состава исследуемой области

#### 2.7.4 Методика измерения микротвердости

Для измерения микротвердости использовался прибор ПМТ-3, рисунок 10, согласно ГОСТ 9450-76 с индентором в виде алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине 136°, величина нагрузки 50 – 150 г, время выдержки – 10 с. Значение микротвердости определялось через отношение приложенной нагрузки к площади поверхности отпечатка, определяемой через длину диагонали отпечатка.



Рисунок 10 - Общая схема микротвердомера ПМТ-3: 1 – станина, 2 – механизм нагружения, 3 – стойка, 4 – неподвижная втулка, 5 – механизм микроподачи, 6 – механизм макроподачи, 7 – окулярный микрометр, 8 – тубус, 9 – объектив, 10 – предмет, 11 – столик

Формула, применяемая для расчета значения микротвердости на основании длин диагоналей отпечатков индентора:

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{1.854 \cdot P}{d^2} , \qquad (2)$$

где

Р – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н (кгс);

S – условная площадь боковой поверхности полученного отпечатка, мм<sup>2</sup>;

d – среднее арифметическое длины обеих диагоналей квадратного отпечатка,
 мм.

## 2.8 Методика испытания экспериментальных образцов на жаростойкость

Испытания образцов на жаростойкость были проведены по ГОСТ 9.312-89. Испытания проводились в керамических тиглях, позволяющих обеспечить свободный доступ газовой среды ко всей поверхности образцов и сохранить осыпающийся оксидный слой. Тигли, использованные в испытаниях, предварительно были отожжены до постоянной массы. Численные показатели жаростойкости определялись весовым методом по изменению массы образцов.

Для взвешивания образцов использовались весы с точностью

Образцы взвешивались на весах с точностью 10<sup>-6</sup> г через 1, 3, 5, 10, 20 часов испытаний при температурах 950 – 1400 °C.

Удельное изменение массы образцов (q) – отношение увеличения или уменьшения массы окисленного образца в определенном времени, отнесенное к единице площади окисленной поверхности, рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{m_{\kappa} - m_0}{S},\tag{3}$$

где m<sub>0</sub> – масса образца до испытания,

тк – масса образца после испытаний,

S – площадь окисляемой поверхности.

Истинную скорость изменения массы образцов (Vq) – первая производная по времени от удельного изменения массы окисленного образца, рассчитывалась по формуле:

$$V_q = \frac{dq}{dt} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt},$$
 (4)

где

dt – время окисления образцов,

dm – изменение массы образцов за исследуемый промежуток времени.

## 2.9 Методика проведения трибологических испытаний

Трибологические испытания покрытий, нанесенных полученными в работе электродами, проводились по схеме «стержень-диск» при помощи машины трения TRIBOMETER, CSM instr. на воздухе. Контртело – шарик, изготовленный из сертифицированного материала, фиксируется в стержне из нержавеющей стали, с помощью которого передается необходимая нагрузка и осуществляется связь с датчиком силы трения. После испытания проводится микроскопический анализ строения бороздки износа на образце и пятна износа на контртеле при помощи оптического микроскопа AXIOVERT CA25 (Karl Zeiss), а также измерение профиля бороздок износа на профилометре SURFTEST SJ-402 (Mitutoyo). Коэффициент трения определяется непосредственно в процессе испытания.

# Глава 3. Получение керамических компактных длинномерных стрежней на основе оксидной керамики методом CBC-экструзии

3.1 Влияние технологических параметров СВС-экструзии на процесс получения керамических электродов с наноразмерными элементами структуры

В ходе процесса получения керамических электродов с наноразмерными элементами структуры процесс горения был реализован в исходной системе TiO<sub>2</sub>-C-B-Zr-Al. Горение указанной смеси протекает в режиме CBC за счет восстановления оксида титана алюминием и цирконием с образованием соответствующих оксидом и экзотермических реакций образования диборида и карбида титана. По результатам термопарных измерений были получены зависимости температуры и скорости горения от величины относительной плотности заготовки при различных температурах исходного нагрева. Температурные профили при значении относительной плотности заготовки 0,67 приведены на рисунке 11.

Измерения проводились в интервале значений относительной плотности 0,6 – 0,78. Нижняя граница соответствует минимальному значению, при котором заготовка обладает достаточной механической плотностью, верхняя – значение, при котором возможно инициирование реакции СВС. Оптимальным является значение относительной плотности 0,67, при котором достигается максимальная температура горения, рисунок 12. При этом без нагрева исходной заготовки температура горения составляет 1900 °C, при нагреве до 300 °C максимальная температура горения составляет 2200 °C. Увеличение температуры горения при нагреве исходной заготовки связано с увеличением теплосодержания исходной смеси перед горением.



Рисунок 11 – Температурные профили горения состава TiO<sub>2</sub>-C-B-Zr-Al: а – без исходного нагрева заготовки; б – нагрев на 100 °C; в – нагрев на 200 °C; г – нагрев

на 300 °С



Рисунок 12 – Зависимость температуры горения смеси TiO<sub>2</sub>-C-B-Zr-Al от величины относительной плотности при различных температурах исходного

нагрева

Скорость горения заготовки определялась путем фиксирования времени прохождения фронта горения через точки установки термопар, на температурном профиле эта точка соответствует максимуму, рисунок 13. Расстояние между термопарами составляло 10 мм, таким образом, максимальная скорость горения исследуемой состава составила 7,5 мм/с без нагрева заготовки и 13,2 мм/с при нагреве заготовки до 300 °C, рисунок 14. Увеличение скорости горения при нагреве заготовки связано с тем, что горение системы происходит с участием жидкого компонента, алюминия. При нагреве заготовки сокращается время, необходимое для плавления алюминия и его растекания в поры, находящиеся перед фронтом химическое взаимодействие вступает исходными горения, где ΟН В С компонентами.



Рисунок 13 – Схема определения скорости горения



Рисунок 14 – Зависимость скорости горения смеси TiO<sub>2</sub>-C-B-Zr-Al от величины относительной плотности при различных температурах исходного нагрева

При нагреве исходной заготовки до 400 °C в заготовке начинается химическое взаимодействие между исходными компонентами со слабым выделением тепла, отличное от основной CBC реакции, вследствие чего температура заготовки увеличивается до 660 °C, рисунок 15.



Рисунок 15 – Температурный профиль горения смеси TiO<sub>2</sub>-C-B-Zr-Al при нагреве исходной заготовки до 400 °C

Таким образом, оптимальным значением относительной плотности для

данного состава является 0,67, оптимальная температура нагрева исходной заготовки - 300 °C.

В настоящей работе для получения компактных керамических стержней использовался метод CBC-экструзии. Данный метод, как уже было сказано ранее, использует сочетание процессов CBC и последующего высокотемпературного синтеза. Сущность процесса, рисунок 16, заключается в следующем: заранее спрессованная заготовка помещается в пресс-форму, при помощи вольфрамовой спирали инициируется процесс горения в режиме CBC, происходит синтез материала, и через определенное время задержки прикладывается внешнее давление, под которым материал выдавливается через формующую матрицу в калибр.



Рисунок 16 – Схема процесса СВС-экструзии

При анализе процесса CBC-экструзии можно выделить следующие стадии, рисунок 17а: 1) инициирование, 2) задержка прессования, 3) прессование без роста давления, 4) прессование, сопровождающееся ростом давления в пресс-форме, 5) выдержка под давлением, 6) сброс давления и подъем плунжера пресса.

Этим технологическим стадиям соответствуют следующие физические процессы в исходной заготовке, рисунок 176:

I. Инициирование и горение исходной заготовки. Инициирование

осуществляется в локальной точке с помощью теплового импульса, длительность которого около одной секунды, после чего вона горения распространяется по образцу. Время, за которое происходит сгорание заготовки, определяется скоростью горения исследуемого состава и геометрическими параметрами заготовки, и обычно составляет несколько секунд. На данной стадии происходят процессы синтеза и первичное структурообразование.

II. Выход примесных газов и процесс остывания заготовки. Завершается дегазация заготовки, идут процессы дореагирования, формируется структура целевого продукта. Продолжительность данной стадии составляет несколько секунд и может меняться в зависимость от массы образца.

III.Стадия уплотнения полученного материала. Деформация продуктов синтеза под давлением плунжера пресса, при это происходит закрытие макропор. Продолжаются процессы структурообразования, связанные и изменением размеров зерен.

IV. Экструзия материала через формующую матрицу. Сопровождается доуплотнением материала в конусной части матрицы. На данной стадии за счет изменения параметров выходного сечения матрицы возможно влиять на форму и размеры получаемых изделий. Скорость выдавливания, как и скорость уплотнения, зависит от реологических свойств материала. Экструзия завершается либо при полном выдавливании материала, либо при потере материалом способности к пластическому деформированию в результате остывания.

V. Стадия остывания полученного изделия. Длительность данной стадии зависит от габаритов полученного изделия и условий теплообмена. В ходе последней стадии в экструдированном материале заканчивается процесс роста зерен.



Рисунок 17 – Основные стадии процесса СВС-экструзии

Продукт горения (сразу же после завершения автоволнового процесса) не является, строго говоря, конечным продуктом синтеза. Химические процессы в нем могут быть завершены, но некоторые физико-химические процессы (кристаллизация и рекристаллизация) продолжают протекать еще в течение некоторого времени. При увеличении времени завершается формирование материала во всем объеме, однако спекание и остывание уменьшают способность материала к высокотемпературному деформированию. Таким образом, существуют оптимальные температурно-временные интервалы, в которых механические воздействия на СВС-продукты наиболее эффективны. Границы оптимального временного интервала зависят не только от температуры и глубины завершения пост-процессов, но и от скорости деформирования и давления [110, 111].

В зависимости от соотношения между температурой горения, температурой плавления отдельных фаз и концентрацией металлической связки многофазная среда может иметь различную морфологию и находиться в жидком или твердом состояниях. В частности, для двухфазной системы можно выделить, согласно реологической классификации, три основных состояния: дисперсия двух жидких фаз с разной вязкостью (T<sub>r</sub> > T<sub>пл1,2</sub>); суспензия, состоящая из матрицы, наполненной

жесткими твердыми частицами (T<sub>пл</sub> < T<sub>г</sub> < T<sub>пл</sub>); металлокерамический композит (при более низких температурах: T<sub>г</sub> < T<sub>пл1,2</sub>).

Из общих соображений ясно, что, когда количество связующего металла низкое, структура, формирующаяся в процессе компактирования, представляет собой контактирующие твердые зерна, в промежутках между которыми располагается расплавленная связка. Соприкасающиеся зерна при достаточном нагревании образуют общую растущую границу. Контакт между НИМИ расширяется, идет процесс срастания зерен, и при определенных условиях образуется каркас из твердых зерен. Очевидно, что сопротивление при деформировании такой системы будет в первую очередь определяться сопротивлением каркаса, а затем уже сопротивлением вязкой части системы. В этом случае высокотемпературная деформация таких материалов осуществляется в области гетерогенного деформирования, связанного с изменением формы соприкасающихся зерен по определенным плоскостям и разрушением каркаса. Структура каркаса может формироваться непосредственно в волне горения или далеко за ее пределами. Последнее является причиной протекания процессов формирования конечной структуры материала после окончания горения, что предпосылкой изменения В деформирования служит ходе структурночувствительных параметров, определяющих способность материала к горячему формованию изделий.

Ранее в работе [112] были получены длинномерные стержни с наноразмерной структурой из композиционного керамического материала, содержащего износостойкую составляющую (TiC, TiB<sub>2</sub>) и оксидную эвтектику (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>). Отметим, что технологический интервал переработки выбранного материала, в котором он находится в пластичном состоянии и обладает способностью к деформированию, был узкий. Это накладывало определенные трудности на процесс наработки электродов на основе данной системы, воспроизводимость процесса была низкая. Для CBC-материалов формование может осуществляться лишь в характерном температуры живучести, выше которой материал обладает

еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает, рисунок 18. Если этот температурный интервал является узким, то процесс формования является "жестким", что означает низкую воспроизводимость процесса и жесткие технологические требования к оборудованию. Увеличение температурного интервала переработки создает благоприятные условия для выбора способность параметров. Сама оптимальных технологических к макроскопическому течению зависит как от уровня реологических свойств (предела текучести, сдвиговой и объемной вязкости), так и от влияния на них структурных процессов (рост и коагуляция зерен), отверждения и условий деформирования. При формовании материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению [113].



Рисунок 18 – Характерная зависимость полноты экструдированной части от времени задержки перед приложением давления

В связи с этим была поставлена задача оптимизации процесса получения электродов методом CBC-экструзии на основе указанной системы. Для решения данной задачи был применен ряд подходов по оптимизации технологических параметров процесса, и самым эффективным оказался, нагрев исходной заготовки до температуры 300 °C [114].

Дальнейшее увеличение температуры нагрева существенного влияния на

процесс CBC-экструзии не оказывало. Было установлено, что при нагреве исходной заготовки до 300 °C, временной интервал при CBC-экструзии расширился до 3,5-6,5 с, при этом полнота экструдированной части выросла до 60 %.

В работе были получены зависимости полноты экструдированной части материала К<sub>м</sub> (отношение массы экструдированной части к массе исходной заготовки) от времени задержки при СВС-экструзии при различных температурах исходного нагрева заготовок, рисунок 19. При малых временах задержки (0-3 с) перед приложением давления синтезированный материал не успевает консолидироваться и выдавливается в виде прореагировавшего порошка. При больших временах задержки (7-9 с) материал остывает и теряет свои пластичные свойства. Исходя из условия наибольшей полноты выдавливания, был определен оптимальный интервал времени задержки равный 3,5-6,5 с, который задавался блоком управления пресса с точностью 0,1 с.



Рисунок 19 - Зависимость полноты экструдированной части получаемых электродов (К<sub>м</sub>) от времени задержки (t<sub>3</sub>) скорость перемещения плунжера пресса 30 мм/с, давление прессования 70 МПа

Важным конструктивным параметром данного метода, относящимся к геометрическим характеристикам матрицы, является длина формующего пояска (L), которая существенным образом влияет на формование материала при CBCэкструзии и получение бездефектных стержней, рисунок 20.



Рисунок 20 - Зависимость экструдированной части получаемых электродов от длины формующего пояска (L), скорость перемещения плунжера пресса 30 мм/с, давление прессования 70 МПа, время задержки t<sub>3</sub>=5 с: 1 – без нагрева исходной

заготовки, 2 – нагрев исходной заготовки 300 °C

Установлено, что при L < 5 мм течение материала через матрицу носит неустойчивый характер, материал практически не формуется и выдавливается в виде прореагировавшего порошка и плохо скомпактированных частей. Увеличение формующего приводит тому, время длины пояска К ЧТО нахождения синтезированного материала в зоне деформации становится достаточным для компактирования и последующего устойчивого режима экструдирования, улучшается качество поверхности и прямолинейность стержней, повышается воспроизводимость процесса. Как показали эксперименты ПО изучению исходной формуемости наноструктурированных материалов, при нагреве заготовки их способность к пластическому деформированию увеличивается. В связи с чем, для улучшения процесса компактирования необходимо увеличение длины формующего пояска. Оптимальной длиной формующего пояска для СВСэкструзии наноструктурированных керамических материалов с предварительным нагревом заготовки на 300 °C является величина 15 мм, для заготовок без нагрева 10 мм. Дальнейшее удлинение формующего пояска перестает оказывать заметное влияние на длину экструдированных стержней.

Одним из технологических параметров, существенно влияющим на процесс СВС-экструзии, является скорость перемещения плунжера пресса. Существуют предельные значения скоростей, при превышении которых нарушается нормальный режим формования и экструдирования материала. На рисунке 21 экструдированной приведена зависимость длины части синтезированного перемещения плунжера пресса материала скорости для заготовок OT С предварительным нагревом и без него.





При температуре исходной заготовки 300 °C синтезированный материал обладает большей пластичностью, вследствие чего происходит увеличение длины выдавливаемого стержня до 200 мм. Однако при этом нормальный режим выдавливания наблюдается при меньших скоростях, т.к. материалу необходимо больше времени для остывания. Таким образом при предварительном нагреве исходной заготовки оптимальный интервал скоростей составляет 15-25 мм/с.

Согласно зависимости длины экструдированных стержней от давления прессования, рисунок 22, процесс СВС-экструзии идет при росте давления. При предварительном нагреве исходной заготовки синтезированный материал обладает

лучшими пластическими свойствами, и для его формования необходимо приложение меньшего давления. Характер кривых для обоих случаев не меняется, однако для предварительно нагретой заготовки оптимальное давление меньше и составляет 80-100 МПа. Таким образом, при оптимально подобранных конструктивных и технологических параметрах длина экструдированной части может достигать 250 мм.



Рисунок 22 - Зависимость длины получаемых электродов от давления прессования (p) при времени задержки t<sub>3</sub> = 5 с: 1– без нагрева исходной заготовки, 2 – нагрев исходной заготовки 300 °C

Для проведения анализа микроструктуры поверхность полученных образцов подготавливалась шлифованием с последующим полированием стандартным образом. Методом рентгенофазового анализа (РФА) выявлен фазовый состав полученных материалов, рисунок 23. Установлено, что полученные образцы состоят из 5 фаз: оксидов ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, твердосплавных частиц TiC и TiB<sub>2</sub>, а также тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO<sub>2</sub> [115].



Рисунок 23 - РФА полученного материала

На основе анализа результатов сканирующей электронной микроскопии и РФА установлено, что в исследуемых образцах присутствует пластинчатая эвтектика ( $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>), расположенная колониально по всему объему материала, которая является матрицей, рисунок 24. Толщина пластин эвтектики 20-100 нм, длина 1-4 мкм. Эвтектика ( $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub>) окружена тугоплавкими зернами TiC и TiB<sub>2</sub> размерами порядка 1-2 мкм. Встречающиеся хлопьевидные зерна оксида циркония тетрагональной модификации находятся на границе раздела между эвтектикой и твердосплавными зернами. Образование наноразмерных элементов структуры происходит за счет сочетания объемного деформирования материала и конкуренции скоростей кристаллизации фаз в синтезированном материале. Осевые и радиальные напряжения обеспечивают высокую степень деформации, которая приводит к измельчению структурных составляющих. Частицы карбидов и боридов, т.к. они более тугоплавкие, препятствуют росту структурных составляющих оксидной эвтектики.

Методом гидростатического взвешивания было определено, что остаточная пористость полученных материалов не превышает 5 %. Это можно объяснить тем, что при экструзии происходит деформирование синтезированного материала объемно. В процессе участвуют не только нормальные напряжения как при прессовании, но и радиальные, которые способствуют в большей мере

59

ZrO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 76,59 нм TiB<sub>2</sub> TiC Date :23 Oct 2018 Time :12:20:17 Signal A = QBSD Mag = 20.08 K X WD = 16 mm EHT = 15.00 kV 1µm Electron Image 1 10µm В Spectrum С Al Ti Zr 0 20.39 8.07 30.79 19.41 21.34 S1 S2 42.99 26.62 3.93 26.47 17.21 S3 22.03 23.23 19.07 18.47 S4 19.44 30.44 21.89 10.12 18.11 S5 18.18 25.80 5.49 18.35 32.19 30.67 50.89 12.57 S6 5.86 24.12 5.52 61.83 8.53 S7 S8 18.19 38.76 25.35 12.07 5.63

Рисунок 24 – Результаты СЭМ и ЭДА полученного материала

В результате экспериментов получены длинномерные стержни длиной до

перемещению материала в поры.

200 мм, рисунок 25. На рисунке 26 приведена морфология поверхности образцов после экспериментов без дополнительной механической обработки. Как показывают рисунки, образцы получены без пор, дефектов, трещин.



Рисунок 25 - Общий вид полученных образцов



Рисунок 26 - Поверхность полученных образцов

Так как полученные экспериментальные образцы предполагается использовать в качестве CBC-электродов для электроискрового легирования, то их разрезали на готовые стержни длиной 40-50 мм. В результате чего была получена опытная партия керамических электродов, рисунок 27.



Рисунко 27 - Общий вид СВС-электродов

Учитывая, что некоторые образцы обладали дефектностью поверхности до 10 %, то они были обработаны механическим путем, рисунок 28.



Рисунок 28 - Шлифованная поверхность полученного электрода

Полученные CBC-электроды предполагается использовать для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования на различные детали машин и рабочие кромки режущего инструмента, работающие при интенсивном износе, в коррозионных средах и при повышенных температурах.

Важным вопросом при получении компактных изделий с наноразмерными элементами структуры является равномерность распределения составляющих этой структуры и их однородность. Для изучения микроструктуры полученных электродов брались образцы из различных частей по всей длине, рисунок 29. На рисунке 30 и 31 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии, полученных из разных частей электродов по длине.



Рисунок 29 – Схема выбора образцов для исследования микроструктуры



Рисунок 30 – Результаты сканирующей электронной микроскопии полученных стержней по длине: a) зона 1; б) зона 2



Рисунок 31 – Результаты сканирующей электронной микроскопии полученных стержней по длине, зона 3

Как видно из рисунка, исследуемый электрод по всей длине имеет схожую однородную эвтектическую структуру Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> с распределенными в ней упрочняющих частиц TiC и TiB<sub>2</sub>.

Была измерена микротвердость полученных материалов по Виккерсу при нагрузке 100 Н в разных точках по длине и сечению образца, которая составляет 1800-2100 кг/мм2. Важно отметить равномерное распределение структурных составляющих материала по всему объему изделия. Полученные композитные керамические наноструктурные материалы имеют значения микротвердости на уровне специальных марок твердых сплавов и режущей керамики [112].

3.2 Исследование процесса получения и особенности структуры керамических стержней на основе системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-SiC методом CBCэкструзии

Как показано в работе [100], композиционная керамика Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC обладает превосходными механическими и физическими свойствами (твердость и трещиностойкость) и является перспективной для применения в качестве режущей керамики. Однако такая композиция является изолятором, что делает ее непригодной для электроискровой обработки, в частности для электроискрового легирования. Решить эту проблему можно введением проводящих частиц третьей фазы, например, TiB<sub>2</sub>, который не только является отличным проводником, но и

обладает высокой твердостью.

В качестве исходных компонентов использовались порошки SiO<sub>2</sub>, алюминия, углерода, титана и аморфного бора. Указанные порошки предварительно просушивались в сушильном шкафу и смешивались в шаровой мельнице в течении 12 часов. Исходные компоненты смешивались в соотношении:

$$3SiO_2 + 4Al + 3C + 2Ti + 4B \rightarrow 2Al_2O_3 + 3SiC + 2TiB_2,$$
(5)

Данная реакция протекает в режиме СВС за счет восстановления оксида кремния алюминием, а также за счет образования диборида титана из элементарных порошков, обе эти реакции проходят с большим выделением тепла. Для инициирования процесса горения в режиме СВС в указанного состава необходим предварительный нагрев исходной заготовки до 300 °C. Процесс синтеза осуществлялся на спрессованных из полученной смеси цилиндрических заготовках массой 50 грамм, высотой 35 мм и относительной плотностью 0,7. По результатам термопарных измерений, рисунок 32, температура горения системы превышает температуры плавления некоторых исходных компонентов, а именно алюминия и титана, что указывает на возможность образования продуктов горения с участием жидкой фазы.



Рисунок 32 - Температурный профиль горения исследуемой системы

65

Результаты рентгенофазового анализа, рисунок 33, показали, что конечный продукт состоит из трех фаз: оксида алюминия  $Al_2O_3$ , диборида титана  $TiB_2$  и карбида кремния SiC, а также присутствуют следы восстановленного, но непрореагировавшего кремния.



3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC	TiB <sub>2</sub>	Si
	49 %	36 %	10 %	5 %

Рисунок 33 – Результаты рентгенофазового анализа, синтезированного материла

Из указанного материала методом СВС-экструзии были получены керамические стержни, рисунок 34, длиной до 465 мм и диаметром 5 мм.



Рисунок 34 – стержень на основе системы  $Al_2O_3$ -TiB<sub>2</sub>-SiC

Одним из важнейших технологических параметров, влияющих на процесс экструзии является время задержки – время от инициации процесса горения в режиме CBC до начала приложения давления. В работе изучено влияние данного параметра на длину получаемых стрежней, зависимость при этом имеет немонотонный характер, рисунок 35а. При малых временах задержки (левая ветвь) реакция образования конечного продукта во всем объеме не завершена и материал выдавливается в виде порошка. При больших временах времени задержки постепенно уменьшается полнота выдавливания (правая ветвь), поскольку остывание сформированного материала приводит к расширению потерявших способность к деформированию объемных зон образца. При больших временах задержки вследствие потери живучести приматричных областей, полностью закупоривается выходное сечение матрицы и прекращается выдавливание. Таким образом, существует оптимальный температурно-временной интервал для каждого из исследуемого состава.

При полученном оптимальном значении времени задержки tз = 8,5 секунд исследовалась зависимость длины экструдированных стержней от давления прессования, рисунок 356. Как видно из рисунка, эта зависимость немонотонна. Это можно объяснить тем, что с повышением давления плотность материала перед формующей матрицей увеличивается, а, следовательно, возрастает сопротивление выдавливанию. Таким образом, оптимальные давления прессования составляют 100-110 МПа.



Рисунок 35 – Зависимость длины экструдированного стержня от времени задержки (а) и от давления прессования (б)

При получение компактных керамических изделий важным является вопрос равномерного распределения фаз и структурных составляющих по всему объему получаемых образцов. Рентгенофазовый анализ полученных электродов проводился в различных частях полученных образцов: в верхней части, середине и нижней части, рисунок 36. Как видно из рисунка, полученные стержни имеют равномерное распределение фаз по всей длине.



Рисунок 36 – Результаты рентгенофазового анализа полученных стрежней: 1 – верхняя часть, 2 – середина, 3 – нижняя часть

Образцы для изучения микроструктуры также выбирались из различных частей полученных электродов в соответствии со схемой, рисунок 37.



Рисунок 37 – Схема выбора образцов для изучения микроструктуры образцов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-TiB<sub>2</sub>

Полученные стрежни по всей длине имеют схожую композиционную структуру, рисунок 38. Согласно результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рисунок 39, темная область (спектр S6) соответствует фазе оксида алюминия, которая является матрицей. Спектры S3 и S4 соответствуют фазе диборида титана, а спектр S1 – карбиду кремния. Однако можно заметить, что в спектрах S1 и S2 присутствует карбид титана, который отсутствовал в результатах рентгенофазового анализа. Это можно объяснить тем, что характерные для TiC пики при углах  $2\theta = 41.7$ °, 35.9°, 60.4° и 72.4° могут перекрываться пиками карбида кремния, а также его малым количеством.

Результаты измерения микротвердости при нагрузке 150 грамм показали, что темная фаза имеет твердость около 2500-2600 кг/мм<sup>2</sup>, что соответствует микротвердости оксида алюминия, а более темные области имеют микротвердость около 3200-3400 кг/мм<sup>2</sup>, что соответствует фазам диборида титана и карбида кремния.

1 Date 25 Oct 2011 Time: 11.46:23 H 15 DO 8 WD = 16 mm EHT = 15.00 kV Date 25 Oct 201 Time (12:13:27 20µ 2 WD = 15.00 kV WC 3



am |

Date :25 Oct 201 Time :11:07:50

WD = 17 mm EHT = 15.00 kV

20µm

WA+GB30

Date :25 Oct 2017 Time :10:49:30



Spectrum	В	C	0	Al	Si	Ti	Cr	Fe
S1		9.07		3.36	21.84	43.69	0.72	21.32
S2		22.29		1.41	1.32	74.98		
S3	24.05	11.99		0.56	0.85	62.54		
S4	24.61	11.97		0.39		60.68	2.36	
S5		8.08		1.32	40.30	47.88	1.54	0.88
S6		12.15	46.20	41.29	0.35			

Рисунок 39 – Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии полученных образцов

Для полученных керамических стержней были проведены испытания на жаростойкость в окислительной атмосфере. В ходе испытаний полученные стержни выдерживались в печи при температуре 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, а измерения проводились через 1, 3, 5, 10 и 21 час. При указанных температурах обработки были получены результаты измерения удельного прироста массы образцов в зависимости от времени термообработки, рисунок 40.



Рисунок 40 – Зависимость удельного прироста массы исследуемых образцов от времени

Из данного рисунка видно, что при температурах обработки 1000 °C и 1100 °C кривые удельного прироста массы имеют вид, характерный для окисления жаропрочных сплавов. В первые часы происходит образование оксидной пленки на поверхности образцов, и наблюдается наибольший прирост их массы. Затем кривые прироста массы выходят на плато, т.к. доступ кислорода к поверхности образцов затруднен.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, рисунок 41, 42, при испытании образцов при указанных температурах на их поверхности образуется пленка оксида титана TiO<sub>2</sub>, а также оксида алюминия Al<sub>21.33</sub>O<sub>32</sub> или η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При увеличении температуры испытаний до 1200 – 1300 °С происходит значительное увеличение удельного прироста массы образцов, в составе оксидной пленки появляется оксид кремния, а η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> больше не наблюдается.


Рисунок 41 - Результаты РФА полученных образцов: 1 – до испытаний, 2 – после отжига при температуре 1000 °C, 3 – после отжига при температуре 1100 °C



Рисунок 42 - Результаты РФА полученных образцов: 1 – после отжига при температуре 1200 °C, 2 – после отжига при температуре 1300 °C

После термообработки полученных стержней изучение микроструктуры испытываемых образцов, рисунок 43, 44. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии, общий вид микроструктуры не изменился в процессе термообработки.



Рисунок 43 - Результаты изучения микроструктуры испытываемых образцов после отжига: 1 – до испытания, 2 – после испытаний при температуре 1000 °C; 3 – после испытаний при температуре 1100 °C



Рисунок 44 - Результаты изучения микроструктуры испытываемых образцов после отжига: 1 – после испытаний при температуре 1200 °C; 2 – после испытаний при температуре 1300 °C

Для установления жаростойкости образцов были посчитаны удельные скорости их окисления как удельные значения прироста массы, приведенные по времени выдержки, зависимости истинных скоростей прироста массы окисляемых образцов ( $V_q$ ) от времени испытаний, рисунок 45. Как видно из рисунка, на начальном этапе испытаний происходит резкое увеличение скорости окисления, которое сопровождается интенсивным ростом оксидной пленки. После образования пленки, достаточной для ограничения доступа кислорода к поверхности образцов, происходит резкий спад скорости окисления, и кривые выходят на плато.





Таким образом проведенные исследования показывают, что процесс окисления полученных образцов на основе системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-SiC происходит по механизму, аналогичному механизму окисления жаропрочных сплавов. Окисление происходит с увеличение массы образцов за счет образования оксидной пленки, которая впоследствии препятствует доступу кислорода к поверхности образцов.

### Выводы из главы 3:

• Методом CBC-экструзии получены компактные длинномерные керамические материалы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub> длиной до 250 мм с наноразмерными структурными составляющими. Показано, что предварительный нагрев исходной шихтовой заготовки до 300 °C приводит к расширению технологического интервала переработки указанного материала при CBC-экструзии в 3 раза и полноты экструдированной части до 60 %. Варьируя технологические и конструктивные параметры этого метода, возможно улучшить качество и длину экструдированных стержней.

• Установлено, что полученные наноструктурированные керамические материалы имеют равномерное распределением фаз по всему объему образца, низкую пористость (не более 5 %) и высокую микротвердость (до 2100 кг/мм<sup>2</sup>).

• Методом СВС-экструзии получены керамические компактные стержни на

основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-SiC длиной до 465 мм и диаметром 5 мм. Изучены и подобраны оптимальные технологические параметры процесса CBC-экструзии: оптимальное время задержки – 8,5 секунд, оптимальное давление прессования – 100 - 110 МПа; изучена микроструктура и фазовый состав полученных электродов. Показано, что они имеют композиционную структуру, а именно матрицу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с распределенными в ней частицами диборида титана и карбида кремния;

• Изучена жаростойкость полученных керамических компактных стержней на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-SiC в интервале температур 1000 - 1300 °C в течении 21 часа. Показано, что окисление испытываемых образцов происходит с увеличение массы за счет образования оксидной пленки, которая впоследствии препятствует доступу кислорода к поверхности образцов. Установлено, что фазовый состав и структура электродов до и после испытания не изменилась.

## Глава 4. Получение керамических полых стержней на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом СВС-экструзии

### 4.1 Явление неустойчивости при СВС-экструзии

При проведении экспериментов по CBC-экструзии обнаружено явление неустойчивости процесса выдавливания, которая проявляется в виде осевых искривлений изделий, рисунок 46а. Установлено, что неустойчивость возникает при малых временах задержки, когда материал имеет высокую пластичность. Как показывает анализ экспериментальных данных, исключить этот режим можно либо увеличением времени задержки, либо применением специальных направляющих калибров, препятствующих искривлению образца.

Часто наблюдается режим полной или частичной закупорки выходного сечения матрицы, рисунок 466. По всей вероятности, механизм этого явления определяется в основном тепловыми факторами: интенсивным теплоотводом со стенок матрицы, приводящим к образованию на них слоя материала, потерявшего живучесть, и градиентом температуры по высоте образца, который способствует образованию холодных масс у крышки пресс-форм.

Наблюдался и противоположный режим - режим раскупорки, когда материал, потерявший живучесть на стенках матрицы, разогревается и вовлекается в движение, рисунок 46в. При этом диаметр получаемого образца увеличивается в процессе выдавливания. Этот режим возникает в том случае, если уже к началу выдавливания вблизи выходного сечения матрицы температура материала упала ниже температуры живучести. Это происходит, например, при малых углах конической части матрицы, а также при достаточно больших временах задержки.



Рисунок 46 – Различные режимы выдавливания: а – неустойчивый с объемной закупоркой, б – постепенная закупорка с поверхности, в – постепенная раскупорка, г – макроскопические дефекты поверхности; д – режим устойчивого выдавливания стержня в калибр

Неустойчивые режимы выдавливания наблюдались также в виде появления шероховатости на микроскопическом уровне; В отдельных случаях ЭТО образованием поверхности крупномасштабных сопровождается на струи нерегулярных дефектов в виде елочки или чешуек, рисунок 46г. Для преодоления этого вредного эффекта в практике СВС-экструзии обычно используется направляющий калибр, диаметр которого несколько меньше, чем диаметр отверстия матрицы. В этих условиях материал сам себя обжимает, не увеличиваясь по сечению, что обеспечивает сохранение формы стержня и поверхность получаемого стержня становится качественной, рисунок 46д.

При экструдировании выбранного керамического материала обнаружен эффект «разбухания» струи: при синтезе и последующей экструзии после выхода материала из отверстия матрицы образующийся стержень диаметром в 3-4 раза больший по отношению к диаметру выходного отверстия при его выдавливании через узкий канал небольшой длины [116-118]. При приложении внешнего давления материал попадает в конусную часть матрицы, проходит через ее отверстие, при этом уплотняется. Можно предположить, что механизм явления

80

«разбухания струи» следующий: материал накапливает упругую энергию на стадии прохождения им через матрицу. После выхода материала из матрицы, она высвобождается, в струе возникают нормальные напряжения, которые растягивают материал в поперечном направлении, что приводит к образованию трещин, разрывов и прочих дефектов. В этих условиях явление разбухания струи является вредным эффектом [119]. Такое поведение материала, обычно, связывают с наличием у него вязкоупругих свойств. [120, 121]. Это явление известно и достаточно хорошо изучено в теории и практике экструзии растворов или расплавов полимеров.

## 4.2. Особенности механизма формирования керамического полого стержня в процессе СВС-экструзии

Керамические материалы на основе оксида алюминия получили широкое распространение в промышленности благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости и химической инертности [122-124]. Такие материалы являются перспективными при получении чехлов для термопар при температурных измерениях в агрессивных средах, тиглей для процессов спекания и испарения металлов, плавки оксидной керамики, выращивания монокристаллов, а также при изготовлении струеформующих сопел для гидроабразивных резки материалов.

Объектом исследования являлась исходная порошковая система 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6Al-2Cr<sub>2</sub>O<sub>3.</sub> В данной системе в результате термитного восстановления оксида бора и частичного восстановления оксида хрома алюминием образуется керамическая композиция на основе оксидов указанных металлов. Данные реакции являются экзотермичными и вносят основной вклад в тепловой эффект системы. Выделяющийся в ходе восстановления бор образует борид хрома CrB<sub>2</sub>. Поскольку оксиды алюминия и хрома обладают неограниченной растворимостью друг в друге, В полученном материале образуется твердый раствор  $(AlCr)_2O_3$ , что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Такая композиция позволяет, во-первых, повысить прочностные характеристики оксида алюминия, которой сам по себя является хрупким материалов, за счет введения борида хрома.

Во-вторых, оксид хрома является огнеупорным материалом, что также положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках получаемого изделия. И в-третьих, использование недорогих порошков оксидов и алюминия в качестве исходных облегчает процесс получения изделий с экономической точки зрения.

В результате восстановительно-окислительных реакций, приведенных ниже, образовался керамический материал на основе оксидов алюминия и хрома с упрочняющими частицами боридов хрома.

$$2B_2O_3 + 6Al + 4B \rightarrow 3Al_2O_3 + Cr_2O_3 + 2CrB_2$$
(6),  

$$2B_2O_3 + 6Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 2Al + 4B$$
(7),

$$2Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + Cr_2O_3 + 2Cr$$
(8),

$$2Cr + 4B \rightarrow 2CrB_2 \tag{9}$$

Структура СВС-материалов отличается от структуры полимеров. Однако, и в условиях СВС-экструзии при выдавливании материала из матрицы в воздух диаметр образующегося компактного стержня, как правило, больше диаметра отверстия матрицы. Можно предположить, что продукты горения описываемой порошковой системы к моменту выхода из матрицы экструзионной пресс-формы обладают вязкоупругими свойствами, что приводит к проявлению эффекта «разбухания» выдавленного стержня. Связано это с тем, что температура горения системы составляет 2010 °C. Это значение значительно превосходит температуры плавления некоторых исходных компонентов, а именно алюминия (660,3 °C) и оксида бора (480 °C), но в тоже время ниже температуры плавления оксида хрома (2435 °C) и образующихся в ходе реакции оксида алюминия (2072 °C) и борида хрома (2100 °C). Таким образом в зоне реакции и прилегающей зоне прогрева одновременно идут процессы плавления исходных компонентов и кристаллизации продуктов синтеза. За зоной горения образуется суспензия расплава с распределенными по объему закристаллизовавшимися твердыми частицами. Для эффекта «разбухания» В практике СВС-экструзии преодоления обычно используется направляющий калибр, диаметр которого несколько меньше, чем диаметр отверстия матрицы. В этих условиях материал сам себя обжимает, не

увеличиваясь по сечению, что обеспечивает сохранение формы стержня и поверхность получаемого стержня становится качественной.

Исследование макроструктуры полученных стержней выявило, что в случае использования калибра, диаметр которого больше диаметра выходного сечения матрицы, после выхода материала из отверстия формующей матрицы за счет накопившихся упругих напряжений происходит формирование полых стержней [125]. Это можно объяснить тем, что под действием поперечных нормальных напряжений материал прижимается к стенкам калибра. При этом количество материала не достаточное для того, чтобы заполнить весь объем калибра, а также вследствие выделения в камере пресс-формы газообразного оксида бора, температура кипения которого составляет 1860 °C, образуется полость внутри стержня [126], рисунок 47.



Рисунок 47 – Схема процесса образования полого стержня в ходе CBC-экструзии: 1 – пресс-форма, 2 – горячий синтезированный материал, 3 – кварцевый калибр, 4 – формирующийся полый стержень

В работе получены керамические полые стержни диаметром 6 мм и длиной более 100 мм с внутренним диаметром 3 мм при использовании формующего



калибра с внутренним диаметром 6 мм, рисунок 48.

Рисунок 48 - Внешний вид полученных полых стержней диаметром 6 мм

# 4.3 Изучение структуры и фазового состава керамических полых стержней

При рассмотрении результатов изучения микроструктуры можно заметить, что в структуре полученных стержней можно выделить три области, рисунок 49.



Electron Image 1

Spectrum	0	Mg	Al	Si	Cr
1	51.79	0.73	46.08	0.82	0.58
2	53.67	2.35	40.80	2.35	0.83
3	54.95	3.65	37.35	3.30	0.74

Рисунок 49 - Микроструктура полученных стрежней диаметром 6 мм, спектр № 1 – внешний край образца

У внешнего края образца область с наименьшим размером частиц, т.к. в этом месте происходит контакт с кварцевым калибром, и из-за интенсивного теплоотвода не успевает пройти рекристаллизация. Далее при перемещении к центру образца находится область с наиболее крупными частицами, т.к. в ней самый низкий отвод тепла. У внутреннего диаметра образцов размер частиц средний между центом и внешним краем образца из-за того, что на начальных этапах экструзии внутренняя поверхность образца подогревается потоком горячих газов, а затем условия теплоотвода приближаются к тем, что и на внешней части образца.

Уменьшение диаметра формующего калибра приводило не только к уменьшению внешнего диаметра получаемых стержней, но и к уменьшению диаметра отверстия. Так при использовании калибра диаметром 4 мм были получены стержни с внешним диаметром 4 мм и диаметром отверстия 2 мм, рисунок 50.



Рисунок 50 - Внешний вид полученных полых стержней диаметром 4 мм

При рассмотрении микроструктуры стержней меньшего диаметра, рисунок 51, можно заметить, что в структуре отсутствует промежуточная область, как на рисунке 49, что связано с более интенсивными условиями теплоотвода.



Spectrum	0	Mg	Al	Si	Cr
1	52.53	0.69	44.49	1.29	0.99
2	54.42	3.40	37.09	3.82	1.27

Рисунок 51 - Микроструктура полученных стрежней диаметром 4 мм

Согласно результатам РФА, рисунок 20, они состоят из трех фаз, а именно оксида алюминия, твердого раствора оксидов алюминия и хрома и моноборида хрома. Образование моноборида хрома вместо диборида, а также его малое количество можно объяснить испарением оксида бора в ходе процесса горения.



Рисунок 52 - Результаты рентгенофазового анализа полученных стержней: а) верх; б) середина; в) низ

При ближайшем рассмотрении микроструктуры полученных стержней, рисунок 53, можно заметить, что они имеют композиционную структуру. Светлые дендритные зерна - это фаза оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Темная фаза – это также оксид алюминия с растворенными в нем примесями хрома и магния. Растворенный хром был виден на результатах рентгенофазового анализа, однако магний в явном виде там отсутствовал. Борид хрома в виде отдельных частиц распределен по образцу.



Spectrum	0	Mg	Al	Si	Cr
1	49.44	0.12	50.17	0.10	0.17
2	61.05	6.97	24.84	5.58	1.56

_	-			_	-	-	-
		~	n		-		
		40	ы			ъ.	



Spectrum	В	0	Mg	Al	Cr
S1	8.60	5.89			85.51
S2	13.97	4.90			81.13
<b>S</b> 3		54.25		45.75	
S4		61.26	4.54	34.20	

Рисунок 53 - Микроструктура и рентгеноспектральный анализ полученных стержней

# 4.4 Поведение испытаний на жаростойкость керамических полых стержней

Полученные электроды, т.к. они являются перспективными для применения в качестве чехлов для термопар, были испытаны на жаростойкость в интервале температур 950 – 1400 °C в течении 10 часов, после чего проводился рентгенофазовый анализ термообработанных образцов, рисунок 54, 55.



Рисунок 54 - Результаты РФА полученных образцов после термообработки: 1 – при 950 °C, 2 – при 1100 °C, 3 – при 1200 °C



Рисунок 55 - Результаты РФА полученных образцов после термообработки: 1 - при 1300 °C, 2 - 1400 °C

Как видно из результатов РФА, в образцах после термообработки отчетливо проявляются пики магниевой шпинели  $MgAl_2O_4$ , по всей видимости, магний присутствовал в исходном порошке оксида бора. Присутствие магниевой шпинели в полученных образцах можно считать положительным, т.к. она является компонентом огнеупоров. Также из результатов можно заметить, что в образцах после отжига присутствуют бораты алюминия. После отжига при температуре 950 °C в образце наблюдался борат  $Al_4B_2O_9$  или  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ . Данное соединение, согласно литературным данным [127], образуется примерно при этой температуре

1

2

при взаимодействии оксида бора с оксидом алюминия. При повышении температуры термообработки в образцах формируются более сложные бораты при взаимодействии Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, оксида алюминия и оксида бора, например, Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub> при взаимодействии 2(Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) и 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как показано в [128].

При анализе микроструктуры образцов после можно увидеть, что при отжиге образцов при температуре 950 °C внешний вид структуры не меняется, рисунок 56, однако при увеличении температуры обработки происходит гомогенизация структуры за счет растворения элементов и образования соединений. Яркие засвеченные области на рисунке 56 - сплав Вуда, попавший в поры.



Рисунок 56 - Микроструктура полученных образцов после термообработки при температуре 950 °C



Рисунок 57 - Микроструктура полученных образцов после термообработки при 1100 °C

При повышении температуры термообработки до 1100 – 1200 °С наблюдается постепенная гомогенизация структуры за счет растворения хрома и примесей магния во всем объеме оксида алюминия, границы дендритных структурных составляющих постепенно округляются, рисунок 57, 58.



Рисунок 58 - Микроструктура полученных образцов после термообработки при 1200 °C

При температурах отжига 1300 – 1400 °С дендриты больше не наблюдаются, происходит полная гомогенизации матрицы из оксида алюминия и растворенных в ней примесей марганца и хрома, рисунок 59.



Рисунок 59 - Микроструктура полученных образцов после термообработки: 1 - при 1300 °C, 2 – при 1400 °C

При ближайшем рассмотрении в порах образца можно увидеть пластинчатые структуры, характерные для боратов алюминия [129], как, например, в образце после обработки при 1300 °C, рисунок 60.



Spectrum	В	0	Mg	Al	Si	Cr	Fe
1	10.60	39.22	0.07	17.38	0.02	32.00	0.71
2	10.40	38.57	11.35	13.48	0.06	24.71	1.44
3	17.05	45.80	0.40	31.85	3.23	1.60	0.08
4	19.89	35.54	10.51	15.71	0.03	17.30	1.02



Spectrum	В	0	Mg	Al	Si	Cr
1	4.13	40.15	0.10	17.20		38.42
2	9.91	40.00	0.08	20.64		29.36
3	13.69	44.13	0.01	33.53		8.65
4	12.11	44.12	0.02	35.05		8.70
5	13.71	48.05	0.41	34.09	2.05	1.69
6	16.56	47.21	0.48	32.05	2.07	1.63

Рисунок 60 - Микроструктура образца после термообработки при 1300 °C

В ходе испытаний измерялась масса образцов через 1, 3, 5 и 10 часов. Результаты измерений показали, что в всех образцах наблюдалось уменьшение массы, рисунок 61. По-видимому, это связано с испарение оксида бора, которое начинается уже при 900 -1000 °C.



Рисунок 61 - Результаты измерения удельного прироста массы исследуемых образцов

Зависимость истинная скорости убыли массы образцов от времени при этом в первые часы достигала максимума, а затем резко снижалась, практически выходя на плато, рисунок 62.



Рисунок 62 - Результаты измерения истинной скорости убыли массы испытываемых образцов

Подобный характер зависимостей, приведенных на рисунках 61 и 62, повидимому связан с тем, что в первые часы происходит интенсивное испарение оксида бора, а затем в процессе термообработки начинается его взаимодействие с оксидом алюминия с образованием боратов, что затрудняет его дальнейшее испарение.

#### Выводы из главы 4:

• Методом CBC-экструзии получены керамические полые стержни на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> длиной более 100 мм, внешним диаметром до 6 мм и внутренним – 3 мм. Показано, что в ходе экструзии наблюдается эффект разбухания струи, который ранее для CBC-материалов описан не был. Предложены особенности механизма образования полых керамических стержней за счет приобретения исследуемым материалом вязкоупругих свойств в области высоких температур;

• Изучен фазовый состав и микроструктура полученных материалов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что электроды по длине имеют одинаковый состав, а именно оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, твердый раствор оксидов алюминия и хрома, борид хрома и шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Результаты изучения микроструктуры показали, что в структуре электродов можно выделить три зоны, различающиеся размером частиц: зона у внешнего края образцов с наименьшим размером частиц, зона у внутреннего края образца с промежуточным размером, а также зона в центре с наибольшим размером частиц. Такая особенность структуры объясняется условиями теплоотвода в ходе экструзии. Также показано, что полученные стержни имеют композиционную структуру: матрица из твердого раствора, в которой распределены частицы оксида алюминия и борида хрома.

• Проведены испытания на жаростойкость полученных полых стержней. Показано, что в процессе термообработки образцы теряют массу, при это при отжиге в течении 10 часов при температуре 1100 °C потеря массы составила 7 г/м<sup>2</sup>, а при 1400 °C – 118 г/м<sup>2</sup>.

## Глава 5. Применение керамических электродных материалов для нанесения электроискровых покрытий

## 5.1 Отработка и оптимизация процесса электроискрового легирования

Ранее был исследован процесс нанесения электроискровых покрытий из материалов группы СТИМ на основе карбидов и боридов титана с различными металлическими связками, была показана перспективность применения таких материалов. В данной работе исследовался процесс нанесения покрытий методом электроискрового легирования полученными керамическими электродными материалами на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub>. В качестве модельного образца были использованы подложки размерами 20х8х2 из Стали P18, рисунок 63.



Рисунок 63 – Металлические подложки после ЭИЛ

Наиболее полную и достоверную информацию о возможностях электрода как материала, упрочняющего инструмент, представляет изучение кинетических зависимостей эрозии анода (m<sub>a</sub>) и привеса катода (m<sub>к</sub>) при различных режимах ЭИЛ и оценке свойств сформированных покрытий (равномерности, сплошности, толщины, микротвердости, адгезии и т.п.). На основе этих зависимостей задаются параметры технологического процесса электроискрового упрочнения инструмента или деталей машин.

В работе получены кинетические зависимости удельной эрозии керамического СВС-электрода (анода)  $\left(\sum \frac{m_a}{S} = f(t)\right)_{\rm U}$  удельного привеса катода

 $\left(\sum_{s=1}^{m_k} f(t)\right)$  в диапазоне значений энергий разряда W<sub>p</sub> от 0,05 до 2,5 Дж. Нижняя граница указанного диапазона соответствует минимуму энергии, при которой начинается эрозия анода, верхняя — максимальному, после которого на поверхности подложки начинают образовываться прижоги, рисунок 64.





Установлено, что процесс нанесения покрытий происходит в трех различных режимах в зависимости от величины энергии нанесения [130]. При низких энергиях разряда ( $W_p = 0.05 - 0.7 \text{ Дж}$ ) кривые  $\left(\sum \frac{m_a}{S} = f(t)\right)$ ,  $\left(\sum \frac{m_k}{S} = f(t)\right)$  изменяются симбатно, как показано на рисунке 64а. Из рисунка видно, что на кривых зависимости суммарного привеса катода и эрозии анода от времени обработки наблюдается максимум и минимум соответственно. Указанные точки перегиба кривых соответствуют порогу хрупкого разрушения покрытия, что тем самым объясняет ограничение толщины наносимого покрытия. После прохождения кривой привеса катода через максимум начинается процесс обратной эрозии материала покрытия на анод, и на графике наблюдается его привес.

При повышении энергии разряда  $W_p$  до значений 1,0 – 1,8 Дж, рисунок 64б, в отличии от предыдущего случая, на кривых эрозии анода отсутствует минимум, и после преодоления порога хрупкого разрушения покрытия происходит снижение привеса как катода, так и анода. Такое поведение исследуемых зависимостей объясняется накоплением в подложке и электроде большей величины остаточных напряжений, возникающих в результате интенсивного импульсного теплового воздействия и резкого теплоотвода, что приводит к преобладанию процесса разрушения поверхностных слоев как катода, так и анода.

При дальнейшем повышении значений энергии разряда  $W_p$  до 2 – 2,5 Дж помимо увеличение напряженного состояния начинается процесс интенсивного испарения материала электрода и подложки, рисунок 64в. Это приводит к снижению на аноде и катоде количества жидкой фазы, участвующей в образовании в формировании покрытия при контакте электрода с подложкой. Установлено, что при достижении энергии разряда  $W_p = 2,5$  Дж с первых секунд легирования наблюдается одновременная убыль анода и катода за счет преобладания процессов испарения материала и разрушения поверхностных слоев в зоне контакта электрода и подложки.

В работе получены значения коэффициента переноса электродного материала для различных значений энергии нанесения, рисунок 65, показано, что максимальное значение коэффициента переноса достигается при энергии разряда Wp = 0,7 Дж, оно составляет 65 – 70 % [130].



Рисунок 65 - Значения коэффициента переноса электродного материала для различных значений энергии нанесения

Как известно из литературных данных [131], методом ЭИЛ возможно нанесение нескольких слоев покрытий, после чего эффективность процесса падает и толщина покрытий сокращается. Ресурс работы упрочненного инструмента прямым образом зависит от толщины и качества наносимого покрытия. В таблице 4 приведены результаты проведенных исследований, на основании которых можно выбрать технологические режимы ЭИЛ для нанесения защитных покрытий с заданными параметрами. Установлено, что в результате легирования при изменении энергии нанесения возможно получение покрытий толщиной от 20 до 70 мкм и сплошностью до 100 %. Увеличение толщины наносимых покрытий возможно при проведении процесса легирования при высоких значениях энергии нанесения, однако для этого необходимо обеспечить охлаждение электродного материала.

Установлено, что, управляя параметрами процесса легирования полученными керамическими электродами, возможно получение заданного значения шероховатости поверхности в диапазоне от 6,0 до 16,7 Ra. Исходное значение шероховатости используемых в работе подложек составляло Ra 9,1. Таким образом в ходе легирования удалось достичь значения шероховатости поверхности ниже исходного, используя при этом низкие энергии нанесения W<sub>p</sub> от 0,05 до 0,3 Дж. С увеличением энергии разряда шероховатость поверхности растет. Это можно объяснить тем, что при больших разрядах происходит оплавление электрода в большем объеме, и соответственно капли, образующиеся при ЭИЛ на поверхности подложки, имеют большие размеры.

Wp, Дж	Зависимость толщины покрытия (h, мкм) от количества проходов (N)	Максимальное количество проходов ( <i>N<sub>max</sub></i> )/примечание
0,2		<i>N<sub>max</sub></i> = 4 Толщина покрытия при <i>N</i> ≥2 практически не изменяется
0,3	h, MKM 3 2 2 2 1 5 0 0 1 2 3 4 N	$N_{max} = 3$
0,5	h, MKM 45 40 25 30 25 30 25 30 15 0 0 1 2 3 4 N	<i>N<sub>max</sub></i> = 4 Толщина покрытия при <i>N</i> ≥2 практически не изменяется
0,7	h, MKM 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5 0 0 1 2 2 3 4 N	$N_{max} = 2$

Таблица 4 - Зависимость толщины покрытия от количества проходов.

Продолжение таблицы 4.



Сталь 45 применяется для деталей, от которых требуется повышенная прочность: коленчатые валы, шатуны, зубчатые венцы, распределительные валы, маховики, зубчатые колеса, шпильки, храповики, плунжеры, шпиндели, фрикционные диски, оси, муфты, зубчатые рейки, прокатные валки и др. Результаты нанесения покрытия на данную подложку представлены в таблице 5.



Таблица 5 – Зависимость толщины покрытия от количества проходов.

Продолжение таблицы 5.



Сталь P6M5 применяется для всех видов режущего инструмента при обработке углеродистых легированных конструкционных материалов, а также предпочтительна для изготовление резьбонарезного инструмента, работающего с ударными нагрузками. Результаты нанесения покрытия на данную подложку представлены в таблице 6.

		Максимальное количество
Wn Лж	Зависимость толщины покрытия (h, мкм) от	$\pi \mathbf{p}_{0} \mathbf{x}_{0} \pi_{0} \mathbf{p}_{0} \mathbf{x}_{0} $
•••р, дж	количества проходов (N)	проходов (тетах)
		примечание
1	2	3
0,2	h, MKM 35 20 20 15 10 5 0 0 1 2 3 4 N	$N_{max} = 2$
0,3	h, MKM         50         45         40         33         30         25         26         15         10         5         0         1         2         3         4         10         5         0         1         2         3         4         N	$N_{max} = 3$
0,5	h, MKM       50       45       40       33       30       25       20       15       10       5       0       1       2       3       4	<ul> <li>N<sub>max</sub> = 3</li> <li>Толщина покрытия при</li> <li>N=2-3 практически не изменяется.</li> </ul>
0,7	h, MKM 80 70 60 50 40 90 90 90 90 90 90 90 90 90 9	$N_{max} = 3$
1,0	h, MKM 100 90 80 70 50 50 40 90 10 20 10 20 10 20 10 20 10 20 30 4 N	N <sub>max</sub> = 2 После N = 3 появляются прижоги.

гаолица о - зависимость толщины покрытия от количества проходов.
--

Продолжение таблицы 6.



Титан широко применяется в качестве материалов для восстановительной хирургии: скальпели, ножницы, микроножницы, пинцеты, зажимы и т.д. Результаты нанесения покрытия на данную подложку представлены в таблице 7. Таблица 7 - Зависимость толщины покрытия от количества проходов.

Wp, Дж	Зависимость толщины покрытия (h, мкм) от количества проходов (N)	Максимальное количество проходов (N <sub>max</sub> )/ примечание
1	2	3
0,2	h, MKM           35           25           20           15           10           5           0           15           10           5           0           1           2           3           4	$N_{max} = 3$

Продолжение таблицы 7.



Продолжение таблицы 7.



Используя полученные значения из таблиц 5-8, и руководствуясь техническими требованиями, предъявляемыми к обрабатываемому инструменту (толщина, сплошность, шероховатость покрытия), определяются технологические регламенты процесса ЭИЛ СВС-электродами с наноразмерной структурой.

# 5.2 Изучение структуры и физико-механических свойств электроискровых покрытий

Рентгенофазовый анализ (РФА) поверхности покрытия, рисунок 66, показал содержание карбида титана и циркония и твердый раствор железа в титане Fe<sub>0,64</sub>Ti<sub>0,36</sub>. Это говорит о том, что при ЭИЛ исходные структурные составляющие электрода – карбид титана и оксид циркония – частично распадаются с образованием карбида циркония и нестехиометрического твердого раствора железа в титане с кубической решеткой. В то же время рентгеноспектральный анализ поверхности покрытия, рисунок 67, показал бор и алюминий, которые, можно предположить, образовали между собой и титаном твердый раствор. На рисунке 66 на рентгенограмме в области углов рассеивания 40–50 град наблюдается гало, которое говорит о том, что частично структурные составляющие покрытия находятся в аморфном состоянии. Возможно, это соединения бора с титаном и алюминием, которые не были обнаружены при РФА.


Рисунок 66 - РФА поверхности покрытия



Spectrum	В	С	0	Al	Ti	Cr	Fe	Zr	W
1	5,19	4,19	25,66	10,47	12,55	1,43	23,62	12,24	4,65
2		9,00		1,10		4,90	69,52		15,48

Рисунок 67 - Морфология и рентгеноспектральный анализ поверхности покрытия

Характерная структура электроискрового покрытия, полученная с поперечного шлифа, имеет две зоны: покрытие и переходный слой, рисунок 68. На поверхности наблюдается практически схожий состав материала с составом исходного электрода (спектры S1, S3, S4). Имеются

места, где в покрытие диффундирует железо из подложки (спектр S2). Толщина покрытия составляет 1–3 мкм и увеличивается при повышении энергии разряда до 5-6 мкм. Характерной особенностью использования керамических электродов является наличие достаточно большого переходного слоя в сравнении с основным покрытием (спектры S5, S6, S7) – порядка 20–30 мкм, который при увеличении энергии разряда растет до 60–70 мкм. Учитывая тонкий слой покрытия, при РФА не удается полностью его достаточно проанализировать, и поэтому на рентгенограммах отмечаются в основном характерные рефлексы материала переходного слоя – твердый раствор железа в титане и само железо, а также рефлексы слабой интенсивности карбидных частиц. Наблюдается, что частицы вольфрама (спектр S9) частично при ЭИЛ расплавляются и проникают в переходный слой на границе с подложкой [130].

Полученное покрытие, согласно результатам изучения микроструктуры, формируется из капель расплавленного CBC-электрода и стальной подложки после каждого импульсного, рисунок 69. При большом увеличении видно, что капли состоят из кристаллитов размерами менее 100 нм [132, 133].

Наноразмерность исходной структуры CBC-электродных материалов и особенности процесса ЭИЛ приводят к тому, что в пределах толщины слоя порядка нескольких микрометров температура резко изменяется до температур плавления и соответствующих фазовых превращений. В связи с этим кристаллизация, фазовые превращения, диффузия и химическое взаимодействие, сопровождающие процесс ЭИЛ, приводят к образованию наноразмерных кристаллитов на поверхности покрытия.



Spectrum	В	С	0	Al	Ti	Fe	Zr	W	Cr
S1		14,72	32,71	11,47	22,14	1,77	17,19		
S2	9,86	17,07	4,03	4,16	8,05	49,87	6,96		
S3	7,85	35,84	24,14	6,67	13,41	1,76	10,33		
S4		47,63	22,98	4,68	12,17	2,65	9,89		
S5		10,61		0,76	11,90	59,90		16,83	
<b>S</b> 6		6,05			5,53	68,32		20,10	
S7		5,28			5,92	81,66		7,14	
S8		5,27				89,28		2,65	2,80
S9		5,02				23,87		68,63	2,48

Рисунок 68 - Микроструктура и рентгеноспектральный анализ поперечного сечения легированного слоя



Рисунок 69 - Микроструктура поверхности покрытия из керамического CBCэлектрода с наноразмерной структурой

Результаты измерения изменения значения микротвердости от

поверхности покрытия до подложки при величине нагрузки 50 грамм показали, что поверхность покрытия имеет микротвердость до 1250 HV, при этом микротвердость поверхности подложки возросла в 4,5-5 раз, рисунок 69. Как видно из рисунка 69, значение микротвердости снижается при приближении к подложке, данный факт подтверждает формирование переходного слоя в ходе легирования, а также образование на поверхности состава схожего с СВС-электродом.





Были проведены трибологические испытания наносимых покрытий для определения коэффициента трения и приведенного износа. Испытания проводились на покрытиях с различной энергией нанесения, а также на покрытии, нанесенном промышленным электродом из сплава ВК6 и подложке без покрытия, таблица 8, условия испытания приведены в таблице 9.

Номер образца	Состав			
1	Подложка			
2	ВК6 (E = 0,2 Дж)			
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -TiC-TiB <sub>2</sub> (E = 0,2 Дж)			
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -TiC-TiB <sub>2</sub> (E = 0,5 Дж)			
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -TiC-TiB <sub>2</sub> (E = 1 Дж)			

Таблица 8 – Образцы для проведения трибологических испытаний.

## 113

Длина дорожки	8 мм
Прикладываемая нагрузка	5 H
Максимальная скорость	10 см/с
Контртело	шарик d = 3 мм
Материал контртела	WC-Co
Пробег	~ 160 м (~ 10000 циклов)

Таблица 9 – Условия трибологических испытаний.

Усредненные значения коэффициента трения и приведенного износа исследованных образцов приведены в таблице 10.

Образец	Приведенный износ,		Коэффициент трения (к.т.)					
	10 <sup>-5</sup> мм <sub>3</sub> /Н/м							
	образца	контртела	Начальный	Максимальный	Средний	Конечный		
1	1,359	0,062	0,17	0,53	0,43	0,47		
2	-	0,019	0,46	0,21	0,140	0,17		
3	0,967	Налипание	0,08	0,12	0,09	0,09		
		продуктов						
		износа						
4	1,133	Налипание	0,10	0,10	0,09	0,08		
		продуктов						
		износа						
5	3,448	Налипание	0,17	0,12	0,10	0,10		
		продуктов						
		износа						

Таблица 10 – Результаты трибологических испытаний.

Экспериментальные зависимости коэффициента трения от пробега приведены на рисунке 71 Как видно из рисунка, кривая зависимости коэффициента трения подложки без покрытия от пробега контртела имеет характерный вид, на начальном этапе происходит приработка пары трения с увеличение значение к.т., после чего к.т. становится относительно постоянным и начинается износ подложки. При испытании электроискрового покрытия из материала сплава ВК6, как видно из таблицы 10 и рисунка 71, значение коэффициента трения монотонно возрастает в ходе всего испытания.

Покрытия, нанесенные полученными электродами, имеют низкий коэффициент трения, и его значение остается постоянным в ходе всего трения.

Увеличение значения приведенного износа в таблице 10 при переходе к покрытиям с большей энергией разряда при нанесении связано с увеличением накопления остаточных напряжений за счет более жесткого режима нанесения покрытия.



Рисунок 71 – Экспериментальные зависимости коэффициента трения от пробега

При рассмотрении профилограмм и 3D-изображений бороздок износа, рисунок 72, можно заметить, что глубина износа наносимых покрытий находится на уровне шероховатости.



Рисунок 72 - Профилограммы, 3D-изображения и фотографии бороздок износа

# Выводы из главы 5:

• Изучены закономерности формирования легированного слоя при ЭИЛ керамическими CBC-электродными материалами с наноразмерной структурой на металлических подложках из сталей 45, P18, P6M5 и титана в зависимости от энергетических параметров ЭИЛ. Установлены три различных режима эрозии анода и привеса катода для модельного образца из стали P18. При

малых режимах обработки (Wp = 0,05 – 0,7 Дж) кривые привеса катода и эрозии анода изменяются симбатно. При средних режимах ЭИЛ (Wp = 1,0 – 1,8 Дж) после превышения порога хрупкого разрушения покрытия привес катода и анода падает. При повышенных режимах (Wp = 2 – 2,5 Дж) наблюдается убыль массы катода на первых секундах ЭИЛ.

коэффициента Установлена зависимость переноса электродного ЭИЛ материала ОТ энергии разряда В сравнении с известными промышленными аналогами Т15К6, ВЗК. Показано, что для СВС-электродов с наноразмерными элементами структуры коэффициент переноса составляет 65 – 70% при энергии разряда 0,3 – 0,7 Дж.

• Варьируя энергетическими параметрами процесса ЭИЛ на стали Р18, возможно получение поверхности с заданной шероховатостью от Ra 6,0 до 16,7. Определены максимально возможная толщина покрытия и оптимальное количество проходов для каждого режима ЭИЛ.

• Проведено исследование структуры полученных покрытий, которое показало, что легированный слой состоит из двух зон: покрытие (толщиной 1 – 6 мкм), состоящее практически из материала, используемого CBC-электрода и переходный слой (толщиной 20 – 70 мкм). Установлено, что на поверхности образуются кристаллиты с наноразмерной структурой.

• ЭИЛ керамическими CBC-электродами приводит к повышению микротвердости металлической подложки в 4,5 – 5 раз, износостойкости – в 3 раза. На основе проведенных исследований можно говорить о перспективности использования керамических CBC-электродных материалов для нанесения защитных ЭИЛ покрытий.

• Проведены трибологические испытания покрытий, нанесенных керамическими CBC-электродами с энергией разряда 0,2 – 1 Дж, а также покрытий на основе промышленного сплава ВК6 и подожки без покрытия. Показано, что покрытия, нанесенные керамическими CBC-электродами, имеют более низкий коэффициент трения, чем покрытия на основе сплава ВК6

116

и подложка без покрытия, и его значения остаются постоянными в ходе всего испытания. Значение среднего коэффициента трения покрытий, нанесенных керамическими CBC-электродами составило 0,09 – 0,10.

## Общие выводы

Впервые изучены физико-химические, и материаловедческие аспекты процесса СВС-экструзии оксидной керамики, дисперсноборидов упрочненной частицами карбидов. Изучено влияние И технологических и конструктивных параметров на длину экструдированных стержней, подобраны их оптимальные значения.

• Впервые методом СВС-экструзии получены керамические стержни длиной до 465 мм и диаметром до 5 мм из композитной оксидной керамики на основе системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-SiC. Проведены испытания на жаростойкость стрежней на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-SiC, получены зависимости удельного прироста массы опытных образцов и истинной скорости прироста массы от времени. Показано, что эти зависимости ведут себя аналогично зависимостям жаростойких сплавов за счет образования оксидной пленки в первые часы термообработки. Показано, что фазовый состав и микроструктура полученных стержней не менялись после отжига при температурах 1100 – 1300 °C в течении 21 часа.

• Показано, что получение наноразмерных элементов структуры композитного керамического материала Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub> регулируется процессом горения экзотермической смеси исходных компонент в сочетании со сдвиговым деформированием в условиях CBC-экструзии. Установлено, что в ходе экструзии под действием осевых и радиальных напряжений происходит объемное деформирование синтезированного материала, что обеспечивает высокую степень деформации (до 98 %) и, как следствие, образование более плотного керамического композита и наноразмерных элементов структуры. Высокие скорости охлаждения экструдированного материала препятствуют росту размера частиц.

• Впервые методом СВС-экструзии получены полые керамические стержни на основе оксида алюминия диаметром до 6 и длиной более 100 мм.

Предложен механизм образования таких стержней, основанный на эффекте «разбухания» струи. Проведены испытания на жаростойкость полученных полых стержней. Получены зависимости удельного изменения массы и истинной скорости убыли массы образцов от времени. Показано, что полученные стержни в процессе термообработки при температурах 950 – 1400 °C в течении 10 часов теряют массу за счет испарения оксида бора.

• Оптимизирован технологический процесс CBC-экструзии для получения керамических электродов на основе системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub> с наноразмерной структурой, расширен температурно-временной интервал способности материала к высокотемпературному деформированию. Показано, что нагрев исходной заготовки до 300 °C позволяет увеличить полноту экструдированной части до 60 %.

• Изучена микроструктура и фазовый состав полученных стержней из материалов на основе: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CrB. Показано, что они имеют равномерное распределение структурных составляющих по всей длине стержня. Изучены физико-механические свойства полученных стержней.

• Наработана опытная партия CBC-электродов на основе Al2O3-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub>, которые были применены для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования на подложки из стали 45, P18, P6M5 и титана. Получены зависимости эрозии анода и привеса катода от энергии разряда, установлены различные режимы нанесения. Исследовано влияние параметров процесса ЭИЛ на качество полученных покрытий. Изучены особенности структуры и свойств полученных покрытий.

## Список литературы

 1.
 Концепция
 развития
 самораспространяющегося

 высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса /
 Под. ред. Мержанова А.Г. Черноголовка: Территория, 2003. 368 с.

2. Merzhanov A.G., Rogachev A.S. Structural macrokinetics of SHS processes // Pure and Applied Chemistry. – 1992. – V. 64. – № 7. – P. 941-953.

3. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристальных зерен до наноразмерных частиц // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – Т. 5. – С. 9-22.

4. Азаренков Н.А., Веревкин А.А., Ковтун Г.П. Основы нанотехнологий и наноматериалов: Учеб. пособ. Харьков, 2009. С. 69.

5. Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Ульянова Т.М., Дедов Н.В., Матюха В.А. О влиянии нанокристаллических порошков тугоплавких соединений на процесс горения, структурообразование, фазовый состав и свойства СВС-сплава на основе TiC-TiAl // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – С. 23-31.

 Боровинская И.П., Игнатьева Т.И., Вершинников В.И., Милосердова О.М., Семенова В.Н. СВС ультра- и нанодисперсных порошков карбида титана и карбида вольфрама // Порошковая металлургия. – 2008. – С. 3-12.

7. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Изд-во «Территория», 2001. 432 с.

Borovinskaya I.P. Chemical classes of the SHS processes and materials
 // Pure and Applied Chemistry. – 1992. – V. 64. – № 7. – P. 919-940.

9. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. Ин-т металлургии и материаловедения им. А.а. Байкова РАН.- М.: Наука, 2007. 169 с.

## 120

10. Bazhin P.M., Stolin A.M., Shcherbakov V.A., Zamyatkina E.V.
Ceramic nanocomposite produced by SHS extrusion // Doklady Chemistry. – 2010.
– V. 430. – P. 58-61.

11. Мержанов А.Г., Столин А.М., Подлесов В.В., Бучацкий Л.М., Шишкина Т.Н. Способ изготовления изделий из порошковых материалов и устройство для его осуществления. Международная заявка: PCT/SU 88/00274 1988. Европейск. патентн. публ. № 90/07015. 1990.

 Stolin A.M. SHS-extrusion of long components // Intern. Journ. Of Self-Propagation High-Temperature Syntesis. – 1992. – V. 1. – P. 135.

13. Беляков А.В. Химические методы получения керамических порошков : учеб. пособие. М. : РГХТУ, 2001. 32 с.

14. Saha S., Chanda S., Dutta A., Sinha T.P. Dielectric relaxation of PrFeO3 nanoparticles // Solid State Sciences. – V. 58 – P. 55-63.

15. Madhavan B., Ashok A. Dielectric properties of A and B-site doped LaTiO3-delta perovskites synthesised by sol-gel method // Journal of Sol-Gel Science and Technology.  $-2015. - V.73. - N_{\rm P} 1 - P. 1-8$ .

16. Беляков А.В. Методы получения неорганических неметаллических наночастиц: учеб. пособие. М. : РГХТУ, 2003. 80 с.

17. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process // Chemical Reviews. – 1990. – V. 90. – №. 1. – P. 33-72.

18. Baran V., Caletka R., Tympl M., Urbanek V. Application of sol - gel method for preparation of some inorganic ion-exchangers in spherical form // Journal of Radioanalytical Chemistry. – 1975. – V. 24. –  $N_{2}$  2. – P. 353-359.

19. Palkar V.R. Sol-gel derived nanostructured gamma-alumina porous spheres as an adsorbent in liquid chromatography // Nanostructured Materials. – 1999. – V. 11. – No 3. – P. 369-374.

20. Hareesh U.N.S., Sternitzke M., Janssen R., Claussen N., Warrier K.G. Processing and properties of sol-gel-derived alumina/silicon carbide

nanocomposites // Journal of the American Ceramic Society. – V. 87.– № 6.– P. 1024-1030.

21. Almutairi G.N., Ghouse M., Alyousef Y.M., Alenazey F.S. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline La0.65Sr0.3 MnO3 and La0.8Sr0.2MnO3 Cathode Powders by Auto-ignition Technique for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) // Journal of New Materials for Electrochemical Systems. – 2016. – V. 19. – N $_{2}$ . – P. 65-76.

22. Vidya S., Mathai K.C., Rejith P.P., Solomon S., Thomas J.K. SmBa2NbO6 Nanopowders, an Effective Percolation Network Medium for YBCO Superconductors // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – Art. № 578434.

23. Tai L.W., Lessing P.A. Modified resin intermediate processing of perovskite powders. 1. Optimization of polymeric precursors // Journal of Materials Research. – 1992. – V. 7. – No. 2. – P. 502-510.

24. Tomala R. et al. Comprehensive study of photoluminescence and cathodoluminescence of YAG:Eu3+ nano- and microceramics // Optical Materials. -2015. - V. 50. - P. 59-64.

25. Strek W., Marciniak L., Gluchowski P., Hreniak D. Infrared laser stimulated broadband white emission of Yb3+:YAG nanoceramics // Optical Materials.  $-2013. - V.35. - N_{2} 11. - P. 2013-2017.$ 

26. Aytimur A., Uslu I., Cinar E., Kocyigit S., Ozcan F., Akdemir A. Synthesis and characterization of boron doped bismuth-calcium-cobalt oxide nanoceramic powders via polymeric precursor technique // Ceramics International.  $-2013. - V. 39. - N_{\odot} 2. - P. 911-916.$ 

27. Kocyigit S., Gokmen O., Temel S., Aytimur A., Uslu I., Bayari S.H. Structural investigation of boron undoped and doped indium stabilized bismuth oxide nanoceramic powders // Ceramics International.  $-2016. - V. 39. - N_{2} 7. - P.$  7767-7772.

28. Aytimur A., Kocyigit S., Uslu I. Calcia Stabilized Ceria Doped Zirconia Nanocrystalline Ceramic // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. -2014. - V. 24. - N = 6. - P. 927-932.

29. Xu X.Y. et al. Multiferroic Properties of Nanopowder-Synthesized Ferroelectric-Ferromagnetic 0.6BaTiO(3)-0.4NiFe(2)O(4) Ceramic // Journal of Nanomaterials. – 2015. – Art. № 613565.

30. Wang H.L. et al. Fabrication of nanostructured Li2TiO3 ceramic pebbles as tritium breeders using powder particles synthesised via a CTAB-assisted method // Ceramics International.  $-2017. - V. 43. - N_{2} 7. - P. 5680-5686$ .

31. Nathanael A.J., Han S.S., Oh T.H. Polymer-Assisted Hydrothermal Synthesis of Hierarchically Arranged Hydroxyapatite Nanoceramic // Journal of Nanomaterials. – 2013. – Art. № 962026.

32. Chen L. et al. Formation of Mn-Co-Ni-O Nanoceramic Microspheres Using In Situ Ink-Jet Printing: Sintering Process Effect on the Microstructure and Electrical Properties // Small. – 2016. – V. 12. № 36. – P. 5027-5033.

33. Chen L. et al. High performance of Ni0.9Mn1.8Mg0.3O4 spinel nanoceramic microbeads via inkjet printing and two step sintering // Rsc Advances.  $-2016. - V. 6. - N_{2} 41. - P. 35118-35123.$ 

34. Orujalipoor I., Aytimur A., Tukel C., Ide S., Uslu I. SAXS and WAXS analysis of MgO doped ZnO nanostructured ceramics grown on Si and glass substrate // Journal of Sol-Gel Science and Technology.  $-2014. - V. 70. - N \ge 1. - P. 125-132.$ 

35. Patlolla A., Arinzeh T.L. Evaluating Apatite Formation and Osteogenic Activity of Electrospun Composites for Bone Tissue Engineering // Biotechnology and Bioengineering. – 2014. – V. 111. – No 5. – P. 1000-1017.

36. Aytimur A., Kocyigit S., Uslu I., Durmusoglu S., Akdemir A. Fabrication and characterization of bismuth oxide-holmia nanofibers and nanoceramics // Current Applied Physics. -2013. -V. 13.  $-N_{2}$  3. -P. 581-586.

37. Demirezen S., Kaya A., Altindal S., Uslu I. The energy density distribution profile of interface traps and their relaxation times and capture cross sections of Au/GO-doped PrBaCoO nanoceramic/n-Si capacitors at room temperature // Polymer Bulletin.  $-2017. - V. 74. - N_{\odot} 9. - P. 3765-3781.$ 

38. George G., Anandhan S. Tuning characteristics of Co3O4 nanofiber mats developed for electrochemical sensing of glucose and H2O2 // Thin Solid Films. -2016. - V. 610. - P. 48-57.

39. Fu B., Yang Y.D., Gao K., Wang Y.P. Significant increase of Curie temperature and large piezoelectric coefficient in Ba(Ti0.80Zr0.20)O-3-0.5(Ba0.70Ca0.30)TiO3 nanofibers // Applied Physics Letters.. – 2015. – V. 107. – № 4. – Art. № 042903.

40. Javanmardi M., Emadi R., Ashrafi H. Synthesis of nickel aluminate nanoceramic compound from aluminum and nickel carbonate by mechanical alloying with subsequent annealing // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – V. 26. – No 11. – P. 2910-2915.

41. Abbasi B.J., Zakeri M., Tayebifard S.A. Mechanochemical synthesis of
Al2O3-ZrB2-ZrO2 nanocomposite powder // Materials Research Bulletin. – 2014.
– V. 49. – P. 672-676.

42. Behera C., Choudhary R.N.P., Das P.R. Structural, dielectric, impedance and magneto-electric properties of mechanically synthesized (Bi0.5Ba0.25Sr0.25) (Fe0.5Ti0.5)O-3 nano- electronic system // Materials Research Express.  $-2016. - V. 3.. - N_{2} 3. - Art. N_{2}$  Unsp 035005.

43. Galano M., Marsh A., Audebert F., Xu W., Ramundo M. Nanoquasicrystalline Al-based matrix/gamma-Al2O3 nanocomposites // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 643. – P. S99-S106.

44. Bafrooei H.B., Nassaj E.T., Ebadzadeh T., Hu C.F. A comparative study of ZnNb2O6 nanoceramics synthesized by high energy ball milling and subsequent conventional and microwave annealing // Journal of Materials Science-Materials in Electronics.  $-2014. - V. 25. - N_{\rm P} 4. - P. 1770-1777$ .

45. Gunduz O., Sahin Y.M., Agathopoulos S., Ben-Nissan B., Oktar F.N. A New Method for Fabrication of Nanohydroxyapatite and TCP from the Sea Snail Cerithium vulgatum // Journal of Nanomaterials. – 2014. – Art. № 382861.

46. Gokmese H., Bostan B., Baris M. Fabrication and characterization of nanoceramic particle Al2O3/B4C composite by mechanochemical approach // Inorganic and Nano-Metal Chemistry.  $-2017. - V. 47. - N \ge 3. - P. 416-422.$ 

47. Zheng M.P., Hou Y.D., Ai Z.R., Zhu M.K. Nanocrystalline buildup, relaxor behavior, and polarization characteristic in PZT-PNZN quaternary ferroelectrics // Journal of the American Ceramic Society.  $-2017. - V. 100. - N_{\odot} 7. - P. 3033-3041.$ 

48. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос. 2000. 272 с.

49. Валиев Р.З., Александров И.В. Парадокс интенсивной пластической деформации металлов // Доклады РАН. – 2001. – Т. 380. – № 1. – С. 34-37.

50. Столяров В.В., Прокофьев Е.А., Прокошкин С.Д. и др. Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi, полученных равноканальным угловым прессованием // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 100. – № 6. – С. 91-102.

51. Столяров В.В., Валиев Р.З., Рааб Г.И. и др. Патент РФ № 2266973. Способ получения ультрамелкозернистых сплавов титан-никель с эффектом памяти формы. – 2005.

52. Никулин С.А., Добаткин С.В., Копылов В.И., Рогачев С.О. Структура и свойства субмикрокристаллических циркониевых сплавов. М.: МИФИ.– 2008.– 128 с.

53. Колл. авторов. Под научной редакцией Ю.С. Карабасова. Новые материалы. М: МИСИС, 2002. 736 с.

54. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructure: retrospectives and perspectives // Nanostruct Mater.  $-1992. - V.1. - N_{2}1. - P. 3-10.$ 

55. Grosa J.R. Sintering of Nanocristalline Powders // International Journal of Powder Metallurgy. –1999. – V. 35. – № 7. – P. 59–66.

56. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. М.: Металлургия, 1983. 176 с.

57. Тонкая техническая керамика / Под ред. Янагида Х. Пер. с японского. М.: Металлургия, 1986. 279 с.

58. Bhaduri S., Bhaduri S.B. Recent developments in ceramic nanocomposites // Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society. – 1998. – V. 50. – No 1. – P. 44-51.

59. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 197с.

60. Hu P., Gui K.X., Hong W.H., Zhang X.H., Dong S. High-performance ZrB2-SiC-C-f composite prepared by low-temperature hot pressing using nanosized ZrB2 powder // Journal of the European Ceramic Society.  $-2017. - V. 37. - N_{\odot} 6. - P. 2317-2324.$ 

61. Glass S.J., Ewsuk K.G. Ceramic powder compaction // Mrs Bulletin. – 1997. – V. 22. – № 12. – P. 24-28.

62. Степанчук А.М. Закономерности прессования порошковых материалов. Киев: НМК ВО. 1992. – 176 с.

63. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия. 1972. – 528с.

64. Bhaduri S.B. Recent developments in ceramic nanocomposites // Journal of Metals. – 1998. – P. 44-51.

65. Штерн М.Б., Сердюк Г.Г., Максименко Л.А., Трухан Ю.В., Шуляков Ю.М. Феноменологические теории прессования порошков.– Киев: Наукова думка, 1982. 140с.

66. Humphreys F.J., Prangnell P.B., Bowen J.R. et. al. Developing stable
fine–grain microstructures by large strain deformation // Phil. Trans. R. Soc. Lond.
– 1999. – V. 375A. – P. 1663.

67. Cooper A.R., Eaton L.E. Compaction Behavior of Several Ceramic Powders // Journal of American Ceramic Society. – 1962. – V.45. – No. 3. – P. 97 – 101.

68. Баландин П.П. К вопросу о расчёте процесса прессования //
 Огнеупоры. – 1938. – № 3. – С. 1081 – 1084.

69. Бережной А.С. О зависимости между давлением прессования и пористостью необожжённых огнеупорных изделий // Огнеупоры. – 1947. – № 3. – С. 124 – 130.

70. Бережной А.С. Влияние давления прессования на свойства магнезитовых огнеупоров // Огнеупоры. – 1954. – № 4. – С. 213 – 222.

71. Казакевич С.С. О зависимости уплотнения шамотных масс от давления при полусухом прессовании // Огнеупоры. – 1957. – № 7. – С. 120 – 123.

72. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. М.: Металлургия, 1983. – 176 с.

73. M. Karel, S. Sarka. Effect of sintering schedule on grain size of oxide ceramics // J.Mater. Sci.  $-2005. - T. 40. - N_{2} 21. - C. 5581-5589.$ 

74. Дудник Е.В., Зайцева З.А., Шевченко А.В. и др. Методы формования дисперсных порошков на основе диоксида циркония // Порошковая металлургия. – 1993. – №8. – С. 16-23.

75. Злобин Г.П. Формирование изделий из порошков твёрдых сплавов. – М.: Металлургия, 1980. 224 с.

76. Kim H.G., Lee H.M., Kim K.T. Near-Net-Shape Forming of Ceramic Powder Under Cold Combination Pressing and Pressureless Sintering // Journal of Engineering Materials and Technology. – 2001. –V. 123. – P. 221 – 228.

77. Гузеев В.В. Регулирование температуры спекания керамики на основе диоксида циркония // Стекло и керамика. – 1995. – №10. – С. 25 – 29.

78. Кривобоков В.П., Пащенко О.В., Хасанов О.Л. Десорбция газов с поверхности алюминия под действием сильноточных наносекундных пучков электронов // Известия вузов. Физика. –1988. – № 4054-В88.

79. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Похолков Ю.П., Соколов В.М. Механизмы ультразвукового прессования керамических нанопорошков // Перспективные материалы. – 1999. – №3. – С. 88-93.

80. Хасанов О.Л., Иванов Ю.Ф., Попова Н.А. Структура и фазовый состав циркониевой нанокерамики, изготовленной с применением ультразвукового прессования // Перспективные материалы. – 1999. – № 5. – С. 52 – 60.

81. Хасанов О.Л., Похолков Ю.П., Соколов В.М., Двилис Э.С. и др. Ультразвуковая обработка наноструктурных порошков для изготовления циркониевой технической керамики // Перспективные материалы. – 2000. – №1. – С.50-55.

82. Хасанов О.Л., Похолков Ю.П., Соколов В.М., Двилис Э.С.
Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики // Перспективные материалы. – 2002. – №1. – С. 76 – 83.

83. Kear B.H., Colaizzi J., Mayo W.E., Liao S.-C. On the Processing of Nanocrystalline and Nanocomposite Ceramics // Scripta Materialia. – 2001. – V. 44.
– No. 8/9. – P. 2065 – 2068.

84. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Pokholkov Yu.P., Sokolov V.M. and atc. Structural and transport properties of double perovskite Dy2NiMnO6 // Materials Research Bulletin. – 2015. – V. 62. – P. 153-160.

85. Khasanov O.L., Pokholkov Yu.P., Ivanov Yu.F., et al. Effect of ultrasonic compaction of nanopowder on structure and fracture character of zirconia nanoceramics // In: Fracture Mechanics of Ceramics. - Kluwer Academic/Plenum Publishers. - 2002. - V.13. - P. 503 - 512.

86. Клячко Л.И., Уманский А.М., Бобров В.Н. Оборудование и оснастка для формования порошковых материалов. М.: Металлургия, 1986. – 336 с.

87. Тимохова М.И. Некоторые особенности квазиизостатического прессования // Стекло и керамика. – 2002. – №1. – С. 20–25.

88. Тимохова М.И. Квазиизостатическое прессование в серийном производстве керамики (обзор) // Стекло и керамика. – 2002. – №8. – С. 14-19.

89. Акимов Г.Я., Прохоров И.Ю., Тимченко В.М. Влияние квазигидростатического обжатия на механические свойства керамики в системе ZrO<sub>2</sub> + 3 мол % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – №3. – С. 39 – 41.

90. Das T., Das B.K., Parashar K., Parashar S.K.S. Temperature and Frequency Dependence Electrical Properties of Zn1-xCaxO Nanoceramic // Acta Physica Polonica A. -2016. -V. 130.  $-N_{\odot}$ . 6. -P. 1358-1362.

91. Khare A., Yadava S.S., Mandal K., Mukhopadhyay N.K. Dielectric studies of  $0.5BaTiO_3$ -0.5  $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$  nanocomposite // Nanomaterials and Energy. – 2016. – V. 5. – No. 2. – P. 108-112.

92. Nemade K.R., Barde R.V., Waghuley S.A. Liquefied petroleum gas sensing by Al-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical and solid-state diffusion routes // Journal of Taibah University for Science. – 2016, V. 10. –  $N_{2}$ . 3. – P. 345-351.

93. Kocjan A., Pouchly V., Shen Z.J. Processing of zirconia nanoceramics
from a coarse powder // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35.
– №. 4. – P. 1285-1295.

94. Tripathy A., Pramanik S., Manna A., Shasmin H.N., Radzi Z., Abu Osman N.A. Uniformly Porous Nanocrystalline CaMgFe<sub>1.33</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Ceramic Derived Electro-Ceramic Nanocomposite for Impedance Type Humidity Sensor // Sensors.  $-2016. - V. 16. - N_{\odot}. 12. - Art.$  no. 2029.

95. Durmus S., Corumlu V., Cifci T., Ermis I., Ari M. Electrical, structural and thermal properties of nanoceramic  $(Bi_2O_3)_{(1-x-y)}(Ho_2O_3)_{(x)}(Tm_2O_3)_{(y)}$  ternary system // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – No. 5. – P. 5241-5246.

96. Kocjan A., Logar M., Shen Z.J. The agglomeration, coalescence and sliding of nanoparticles, leading to the rapid sintering of zirconia nanoceramics // Scientific Reports. -2017. - V. 7. - Art. no. 2541.

97. Gluchowski P., Strek W. Studies of upconversion emission of Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoceramics // Optical Materials. – 2013. – V. 35. – №. 4. – P. 731-734.

98. Charles S., Evans J., Reece M.J., Yan H.X. High field ZnO varistors prepared by spark plasma sintering // Advances in Applied Ceramics. -2014. - V.113.  $- N_{\odot}$ . 2. - P. 94-97.

99. Fu L. et al. Transparent single crystalline ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass nanoceramic sintered by SPS // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – V. 36. – №.
14. – P. 3487-3494.

100. Pozhidaev S.S., Seleznev A.E., Pinargote N.W.S., Peretyagin P.Y. Spark plasma sintering of electro conductive nanocomposite  $Al_2O_3$ -SiC<sub>w</sub>-TiC // Mechanics & Industry. – 2015. – V. 16. – No. 7. – Art. no. 710.

101. Candelario V.M., Moreno R., Shen Z.J., Guiberteau F., Ortiz A.L. Liquid-phase assisted spark-plasma sintering of SiC nanoceramics and their nanocomposites with carbon nanotubes // Journal of the European Ceramic Society.  $-2017. - V. 37. - N_{\odot}. 5. - P. 1929-1936.$ 

102. Candelario V.M., Moreno R., Guiberteau F., Ortiz A.L. Enhancing the sliding-wear resistance of SiC nanostructured ceramics by adding carbon nanotubes // Journal of the European Ceramic Society.  $-2016. - V. 36. - N_{\odot}. 13. - P. 3083-3089.$ 

103. Ortiz A.L., Ciudad E., Baymulchametov T.N., Borrero-Lopez O., Vasiliev A.L., Nygren M. Improving the sliding wear resistance of SiC nanoceramics fabricated by spark plasma sintering via gentle post-sintering annealing // Scripta Materialia. -2014. - V. 77. - P. 9-12.

104. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Selfpropagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings // International Materials Reviews. -2017. - 62. - P. 203-239.

105. Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Chizhikov A.P., Kostitsyna E.V., Bychkova M.Y. Synthesis and characterization of  $Al_2O_3$ -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. – 44. – P. 13815-13819.

106. Mishra S.K., Das S.K., Sherbacov V. Fabrication of Al2O3-ZrB2 in situ composite by SHS dynamic compaction: A novel approach // Composites Science and Technology. – 2007. – 67. – P. 2447-2453.

107. Mishra S.K., Bhople A., Paswan S. Microstructure, hardness, toughness and oxidation resistance of  $Al_2O_3$ -ZrB<sub>2</sub> composite with different Ti percentages prepared by in-situ SHS dynamic compaction // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2014. – 43. – P. 7-12.

108. Kholghy M., Kharatyan S., Edris H. SHS/PHIP of ceramic composites using ilmenite concentrate // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – 502. – P. 491-494.

109. Sakaki M., Behnami A.K., Bafghi M.S. An investigation of the fabrication of tungsten carbide-alumina composite powder from WO<sub>3</sub>, Al and C reactants through microwave-assisted SHS process // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. -2014. -44. -P. 142-147.

110. Stolin A.M., Maizelia A.V. Technological peculiarityes of SHS-Desintegration // International Journal of SHS. – 1996. – V. 5. – № 1. – P. 57-67.

111. Shishkina T.N., Podlesov V.V., Stolin A.M. Microstructure and Properties of Extruded SHS Materials // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 1993. – P. 1082-1090.

112. Бажин П.М., Столин А.М., Алымов М.И., Чижиков А.П. Особенности получения длинномерных изделий из керамического материала с наноразмерной структурой методом СВС-экструзии // Перспективные материалы. – 2014. – № 11. – С. 73-81.

113. Бажин П.М., Столин А.М., Чижиков А.П., Стельмах Л.С. Патент РФ № 2657894. Способ изготовления плит из керамических и композиционных материалов. – 2018 г.

114. Бажин П.М., Чижиков А.П., Столин А.М., Константинов А.С. СВС-экструзия высокотвердой наноструктурированной керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub> // Композиты и наноструктуры. – 2018. – Т. 10. – № 4 (40). – С. 145-150.

115. Bazhin P.M., Kostitsyna E.V., Stolin A.M., Chizhikov A.P., Bychkova M.Ya., Pazniak A. Nanostructured ceramic composite rods: Synthesis, properties and application // Ceramics International. – 2019. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.01.188 (in press).

116. Mitsoulis E., Hatzikiriakos S.G. Annular extrudate swell of a fluoropolymer melt // International Polymer Processing.  $-2012. - V. 27. - N_{\odot} 5. - P. 535-546.$ 

117. Wang J.N., Wang T., Xu J., Yu J.C., Zhang Y.M., Wang H.P. Study on spinnability of polyacrylonitrile solution based on dynamics simulation of dry-jet wet spinning // Journal of Applied Polymer Science.  $-2018. - V. 135. - N \ge 25. - P.$ 8. – Art. no. 46377.

118. Xia X.L., Wang J.N., Wang H.P., Zhang Y.M. Numerical investigation of spinneret geometric effect on spinning dynamics of dry-jet wet-spinning of cellulose/ BMIM Cl solution // Journal of Applied Polymer Science. -2016. - V.133.  $- N_{\odot}$  38. - P. 11. - Art. no. 43962.

119. Ouyang Q., Chen Y.S., Zhang N., Mo G.M., Li D.H., Yan Q. Effect of jet swell and jet stretch on the structure of wet-spun polyacrylonitrile fiber // Journal

of Macromolecular Science Part B-Physics. – 2011. – V. 50. – № 12. – P. 2417-2427.

120. Xie S.J., Schweizer K.S. Consequences of delayed chain retraction on the rheology and stretch dynamics of entangled polymer liquids under continuous nonlinear shear deformation // Macromolecules.  $-2018. - V. 51. - N_{\odot}. 11. - P. 4185-4200.$ 

121. Lu Y.Y., An L.J., Wang J. Classical Phenomenological Models of Polymer Viscoelasticity // Acta Polymerica Sinica. -2016.  $- N_{\odot} 6$ . - P. 688-697.

122. Li L., Pu S.X., Liu H.Y., Zhao L.B., Ma J., Li J.G. High-purity disperse alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by high-energy ball milling // Advanced Powder Technology.  $-2018. - V. 29. - N_{\odot}. 9. - P. 2194-2203.$ 

123. Wang Z.G. et al. Insights into microstructural formation of pulse plasma semisolid to liquid processing of  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub> eutectic ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – V. 101. – No. 9. – P. 3773-3779.

124. Yu W.J., Zheng Y.T., Yu Y.D., Lin F.Y., Su X.Y., Yang P. The reaction mechanism analysis and mechanical properties of large-size  $Al_2O_3/ZrO_2$  eutectic ceramics prepared by a novel combustion synthesis // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – No. 11. – P. 12987-12995.

125. Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М. Патент РФ № 2663514. Способ изготовления керамических полых стержней. – 2018.

126. Chizhikov A.P., Stolin A.M., Bazhin P.M. and Corresponding Member of the RAS Alymov M.I. Production of Hollow Ceramic Rods by SHS Extrusion // Doklady Chemistry. – 2019. – V. – 484. – Part 2. – Pp. 79–81. – DOI: 10.1134/S0012500819020083.

127. Scholze H. Über Aluminiumborate // Journal of inorganic and general chemistry. – 1956. – V. 284. – P. 272-277.

128. Ray S.P. Preparation and Characterization of Aluminum Borate // Journal of the american ceramic society. – 1992. – V. 75. – P. 2605-2609.

129. Sun T., Xiao H.N., Cheng Y., Liu H.B. Effects of MO (M=Ba, Mg, Ca) on the crystallization of  $B_2O_3$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics // Ceramics International. - 2009. - V. 35. - No 3. - P. 1051-1055.

130. Бажин П.М., Столин А.М., Зарипов Н.Г., Чижиков А.П. Электроискровые покрытия, полученные керамическими CBC-электродными материалами с наноразмерной структурой // Электронная обработка металлов. – 2016. – № 3. – С. 1-8. [Bazhin P.M., Stolin A.M., Zaripov N.G., Chizhikov A.P. Electrospark Coatings Produced by Ceramic Nanostructured SHS Electrode Materials // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2016. – V. 52. – № 3. – Р. 217–224. – DOI: 10.3103/S1068375516030030].

131. Верхотуров А.Д., Муха И.М. Технология электро-искрового легирования металлических поверх-ностей. Киев: Техника, 1982. 182 с.

132. Bajin P.M., Chijikov A.P., Leybo D.V., Chuprunov K.O., Yudin A.G., Alymov M.A., Kuznetsov D.V. The research of structure and mechanical properties of superhard electro-spark coatings for hardwearing mining tools // Journal "IOP Conference Series: Materials Science and Engineering". – 2016. – V. 112. –  $N_{\rm P}$  1. – DOI:10.1088/1757-899X/112/1/012021.

133. Бажин П.М., Столин А.М., Чижиков А.П., Алымов М.И., Кузнецов Д.В. Структура, свойства и применение защитных металлокерамических покрытий, полученных электроискровым легированием и электродуговой наплавкой // Новые огнеупоры. – 2016. – № 8. – С. 31-36 [Bazhin P.M., Stolin A.M., Chizhikov A.P., Alymov M.I., Kuznetsov D.V. Structure, Properties, and Use of Protective Cermet Coatings Prepared By Electric-Spark Alloying and Electric-Arc Hardfacing // Refractories and Industrial Ceramics. – 2016. – V. 57. – № 4. – P. 1–6. – DOI: 10.1007/s11148-016-9992-8].

приложения



ООО «Конструкторское бюро экспериментальных машин «МЕТАЛЛИСТ–ОСА»

тел. +7 (495) 927-02-71 e-mail: info@metallist-osa.ru

152023, Ярославская обл., т. Переславль-Залесский, ул. Пушкина, 29; ИНН/КПП 7606010252 / 760801001, p/c 40702810377160100765 в Калужском отделении №8608 ПАО Сбербанк, БИК 042908612, v/c 3010181010000000612

г.Переславль-Залесский

20 августа 2018 г.

#### AKT

## об опробировании и внедрении научных и практических результатов диссертационной работы Чижикова А.П.

Полученный в диссертационной работе на соискание степени кандидата технических наук Чижикова Андрея Павловича композиционный керамический материал с наноразмерными элементами структуры на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub> был применен в качестве защитного износостойкого покрытия при производстве снегоплавильного агрегата OCA-20.15 для упрочнения металлорежущего инструмента. Опробование указанного материала в качестве износостойкого покрытий привело к увеличению срока службы металлорежущего инструмента в 3 раза.

Считаем, что разработанный в диссертационной работе Чижикова А.П. композиционный керамический материал с наноразмерными элементами структуры на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub> может быть полезен для упрочнения металлорежущего инструмента при производстве машин и агрегатов различного назначения.

Директор ООО «КБЭМ «Металлист-ОСА»

Островский С.А.



