## МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

# Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ»

На правах рукописи

Манакова Ольга Сергеевна

# ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ СВС- МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ (Ti,Zr)С и (Ti,Nb)С И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор Е.А. Левашов

Москва – 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

| ВВЕДЕНИЕ6   |
|---|
| Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 18  |
| 1.1 Электродные материалы 18  |
| 1.1.1 Требования к электродным материалам 18  |
| 1.1.2 Безвольфрамовые твердые сплавы (БВТС)   |
| 1.1.3 Дисперсионно-твердеющие материалы   |
| 1.2 Методы получения композиционных керамических материалов, в том                          |
| числе ДТ  |
| 1.2.1 Опыт создания дисперсионно-твердеющих композиций в порошковой                         |
| металлургии (БВТС)  |
| 1.2.2. Получение композиционных керамических материалов методом                             |
| Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)34                                |
| 1.3 Механизмы структурообразования продуктов СВС в системах на                              |
| основе карбида титана   |
| 1.3.1 Система Ti – С  |
| 1.3.2 Система Ti – C – Me <sup>(IV-VI)</sup>  |
| 1.3.3 Система Ti – C – Me <sup>VIII</sup>   |
| 1.3.4 Системе Ti – C – Me <sup>(IV-VI)</sup> – Me <sup>VIII</sup> (на примере Ti–Mo–C–Ni)44 |
| 1.3.5 Система Ті – С – Ме <sup>(IV-VI)</sup> с металлической связкой (на примере            |
| СТИМ-5)   |
| 1.4 Области применения керметов   |
| Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ53  |
| 2.1 Исходные материалы и подготовка образцов53  |
| 2.2 Термодинамическая оценка возможности СВС- реакции и методика                            |
| определения параметров горения56  |
| 2.2.1 Расчет адиабатических температур горения  |
| 2.2.2 Определение температуры и скорости горения  |
| 2.2.3 Определение эффективной энергии активации процесса                                    |

| 2.2.4 Закалка в клине  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|
| 2.3 Получение дисперсионно-твердеющих СВС- материалов методом      |  |  |  |  |  |  |
| силового СВС- компактирования                                      |  |  |  |  |  |  |
| 2.3.1 Синтез СВС- материалов по технологии силового СВС-           |  |  |  |  |  |  |
| компактирования  |  |  |  |  |  |  |
| 2.3.2 Термообработка   |  |  |  |  |  |  |
| 2.4 Анализ состава и структуры полученных образцов                 |  |  |  |  |  |  |
| 2.4.1 Рентгенофазовый анализ                                       |  |  |  |  |  |  |
| 2.4.2 Приготовление металлографических шлифов и металлографические |  |  |  |  |  |  |
| исследования   |  |  |  |  |  |  |
| 2.4.3 Электронная микроскопия 65                                   |  |  |  |  |  |  |
| 2.5 Определение физико-механических свойств СВС- материалов65      |  |  |  |  |  |  |
| 2.5.1 Определение плотности и пористости                           |  |  |  |  |  |  |
| 2.5.2 Измерение твердости67  |  |  |  |  |  |  |
| 2.5.3 Измерение предела прочности при трехточечном изгибе          |  |  |  |  |  |  |
| 2.6 Определение теплофизических свойств СВС- материалов            |  |  |  |  |  |  |
| 2.6.1 Определение теплоемкости                                     |  |  |  |  |  |  |
| 2.6.2 Определение теплопроводности                                 |  |  |  |  |  |  |
| 2.7 Определение жаростойкости 69                                   |  |  |  |  |  |  |
| 2.8 Методика получения и исследования ЭИЛ- покрытий                |  |  |  |  |  |  |
| 2.8.1 Оборудование для ЭИЛ70                                       |  |  |  |  |  |  |
| 2.8.2 Исследование кинетики массопереноса электродных материалов70 |  |  |  |  |  |  |
| 2.8.3 Определение шероховатости поверхности                        |  |  |  |  |  |  |
| 2.8.4 Измерение микротвердости покрытий72                          |  |  |  |  |  |  |
| 2.8.5 Исследование жаростойкости ЭИЛ-покрытий                      |  |  |  |  |  |  |
| 2.8.6 Трибологические исследования покрытий 73                     |  |  |  |  |  |  |
| Глава 3. ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ                     |  |  |  |  |  |  |
| СИСТЕМЫ Ті–Zr–C СО СВЯЗКОЙ И ЭИЛ-ПОКРЫТИЯ ИЗ НИХ75                 |  |  |  |  |  |  |
| 3.1 Влияние связки на механизм горения75                           |  |  |  |  |  |  |
| 3.1.1 Термодинамический расчет для системы Ti-Zr-C                 |  |  |  |  |  |  |

| 3.1.2 Исследование влияния связки на температуру и скорость горения 76  |  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|--|
| 3.1.3 Исследование влияния температуры подогрева на скорость и          |  |  |  |  |  |  |
| температуру горения   |  |  |  |  |  |  |
| 3.2 Влияние связки на фазо- и структуктурообразование                   |  |  |  |  |  |  |
| 3.2.1 Исследование ОФГ 80   |  |  |  |  |  |  |
| 3.2.2 Анализ фазового состава и кристаллической структуры               |  |  |  |  |  |  |
| 3.2.3 Схемы фазо- и структурообразования                                |  |  |  |  |  |  |
| 3.3 Структура и свойства компактных продуктов синтеза                   |  |  |  |  |  |  |
| 3.4 Применение электродных материалов марки КТЦ в технологии ЭИЛ.       |  |  |  |  |  |  |
| Исследование кинетики формирования, структуры и свойств электроискровых |  |  |  |  |  |  |
| наноструктурированных покрытий95  |  |  |  |  |  |  |
| Глава 4. ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ                          |  |  |  |  |  |  |
| СИСТЕМЫ Ті–Nb–С СО СВЯЗКОЙ И ЭИЛ-ПОКРЫТИЯ ИЗ НИХ 108                    |  |  |  |  |  |  |
| 4.1 Термодинамический расчет для системы Ti-Nb-C 108                    |  |  |  |  |  |  |
| 4.2 Исследование влияния связки на температуру и скорость горения 109   |  |  |  |  |  |  |
| 4.3 Анализ фазового состава и кристаллической структуры 109             |  |  |  |  |  |  |
| 4.4 Структура и свойства компактных продуктов синтеза115                |  |  |  |  |  |  |
| 4.4 Применение электродных материалов марки КНТ в технологии ЭИЛ.       |  |  |  |  |  |  |
| Исследование кинетики формирования, структуры и свойств электроискровых |  |  |  |  |  |  |
| наноструктурированных покрытий119                                       |  |  |  |  |  |  |
| Глава 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ОПРОБОВАНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ                         |  |  |  |  |  |  |
| ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И                        |  |  |  |  |  |  |
| НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ  |  |  |  |  |  |  |
| ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ137   |  |  |  |  |  |  |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 139                                    |  |  |  |  |  |  |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А Аттестат аккредитации лаборатории 153                      |  |  |  |  |  |  |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б Ноу-хау154   |  |  |  |  |  |  |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В ТИ 34-11301236-2008 на производство электродов из          |  |  |  |  |  |  |
| дисперсионно-твердеющих керамических материалов для ручной и            |  |  |  |  |  |  |
| механизированной электроискровой обработки155                           |  |  |  |  |  |  |

| ПРИЛС  | ЖЕНИЕ     | Γ     | ТУ    | 1984-027-2 | 1301236-  | 2008  | «Элек  | троды    | ИЗ  |
|--|-----------|-------|-------|------------|-----------|-------|--------|----------|-----|
| дисперсионн  | о-твердею | щих   | керам | мических   | материа   | ЛОВ   | для    | ручной   | И   |
| механизированной электроискровой обработки»158                 |           |       |       |            |           | 158   |        |          |     |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Д Акт опытно-промышленной проверки СВС- технологии  |           |       |       |            |           | гии   |        |          |     |
| получения стержневых электродов в системах Ti-Zr-C, Ti-Nb-C159 |           |       |       |            |           | 159   |        |          |     |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Е ТИ 34-11301236-2008 на процесс электроискрового   |           |       |       |            |           | ого   |        |          |     |
| упрочнения   | деталей   | (клаг | анов  | газораспр  | еделения, | , шат | унов)  | двигате. | лей |
| внутреннего сгорания163  |           |       |       |            |           |       |        |          |     |
| ПРИЛС  | ЖЕНИЕ     | И     | Акт   | испытани   | й пуано   | сона  | детали | «Кор     | пус |
| амортизатора»165   |           |       |       |            | 165       |       |        |          |     |

#### ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых композиционных материалов для покрытий, способных обеспечить повышение эксплуатационных характеристик различных деталей инструмента, является ОДНИМ ИЗ направлений современного машин И важной инженерно-технической задачей. материаловедения И Многокомпонентные функциональные покрытия (МФП) находят применение для защиты поверхности изделий И инструмента, подвергающегося одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различным видам износа. Это, прежде всего, режущий и штамповый инструмент, прокатные валки, детали авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров, подшипники скольжения, сопла для экструзии стекла и минерального волокна и др.

Для получения МФП в настоящее используются разнообразные методы химического и физического осаждения – такие, как магнетронное распыление, конденсация с ионной бомбардировкой, электронно-лучевое и ионно-лучевое распыление. Это позволяет наносить МФП с различным уровнем характеристик практически на любые материалы. Одним из эффективных способов нанесения МФП является технология электроискрового легирования (ЭИЛ) [1-4]. Покрытия, получаемые в процессе ЭИЛ, имеют высокую прочность сцепления с основой (деталью) и обеспечивают высокий уровень эксплуатационных свойств. Преимуществом технологии ЭИЛ является простота проведения технологических возможность обработки локальной операций, области поверхности, нет необходимости предварительной подготовки обрабатываемой поверхности, высокая надежность оборудования, низкие затраты энергии и экологичность процесса.

Применяемые в качестве электродных материалов стандартные твердые сплавы на основе карбида вольфрама марок ВК (WC-Co), ТК (TiC-WC-Co), ТН (TiC-Ni-Mo) не всегда обеспечивают необходимый уровень эксплуатационных характеристик покрытий, в связи с их низкой эрозионной способностью и,

соответственно, недостаточно интенсивным переносом электродного материала. Получаемые покрытия обладают низкой твердостью, жаростойкостью, износостойкостью и высокой шероховатостью формируемых покрытий [5-12].

В связи с этим возникла потребность создания новых более прогрессивных электродных материалов, в том числе, и на безвольфрамовой основе. В качестве альтернативы традиционным методам получения электродов для ЭИЛ является СВС- технологии (СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез), такие как СВС- компактирование, СВС- экструзии, СВС- литье, позволяющие получать композиционные керамические материалы заданного состава, структуры и геометрической формы [13-17]. В настоящее время разработано более 100 марок СВС- электродов для ЭИЛ, которые успешно применяются для повышения надежности и увеличения срока службы ответственных деталей и узлов, потеря работоспособности которых зачастую обусловлена не полным разрушением, а износом или коррозией рабочей поверхности [18-25].

Прогресса в повышении эксплуатационных свойств ЭИЛ-покрытий удалось достичь за счет модифицирования тугоплавкими нанодисперсными частицами сплавов типа СТИМ [22-25], благодаря которому заметно уменьшается размер зерна в керамической матрице электрода. При этом скорость эрозии анода повышается вследствие увеличения протяженности межфазных границ и большей пористости. Растет и качество формируемых покрытий (сплошность, толщина, равномерность).

Добиться измельчения структуры и увеличения физико-механических свойств материалов можно за счет дисперсионного твердения (ДТ) [26-28] в процессе термообработки сплавов с метастабильной структурой, которую, за счет высоких скоростей протекания реакций и большого градиента температур, позволяет получать процесс СВС [29-36]. К материалам с возможностью дисперсионного твердения относятся сплавы на основе карбида титана, легированные переходными металлами IV–VI групп Периодической системы элементов, обладающие значительными областями растворимости.

Для эффективного управления структурой и свойствами таких материалов, получаемых методом СВС, необходимо провести исследование закономерностей и механизмов горения, процессов фазо- и структурообразования в волне горения. На сегодняшний день достаточно хорошо изучены дисперсионнотвердеющие CBCматериалы систем Ti-Cr-C[37] и Ti-Mo-C[29-31] c металлической связкой, общей но для понимания картины синтеза многокомпонентных систем TiC-Me<sup>IV-VI</sup>-связка, необходимо изучить сплавы, легированные элементами не только VI, но и IV-V групп.

Разработка новых составов композиционных дисперсионно-твердеющих (ДТ) электродов позволит получать покрытия с повышенной жаро- и износостойкостью при сравнительно невысокой толщине и шероховатости. Исследование кинетики массопереноса и определение режима ЭИЛ являются актуальными задачами для получения высококачественных покрытий.

В связи с вышеизложенным работа по созданию и практическому применению в процессах ЭИЛ композиционных ДТ СВС- электродных материалов на основе карбида титана является актуальной.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- государственный контракт № 02.740.11.0133 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по теме «Проведение научных исследований коллективом Научно-образовательного центра НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН в области создания и обработки композиционных керамических материалов»;

- государственный контракт № 02.513.11.3187 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2007-2012 годы» по теме: «Разработка научных и технологических принципов создания наноструктурированных керамических и дисперсно-упрочненных наночастицами композиционных материалов для работы в экстремальных условиях эксплуатации»;

- государственное задание Министерства образования и науки РФ на выполнение научно-исследовательских работ 2012-2013 гг «Развитие научного потенциала высшей школы» по теме: «Исследование процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза новых жаростойких керамических материалов из многокомпонентных механически активированных систем с двумя и более ведущими химическими реакциями».

- государственное задание Министерства образования и науки РФ на выполнение научно-исследовательских работ 2014-2016 гг по проекту № 11.233.2014/К «Разработка сверхвысокотемпературных твердорастворных соединений (Me<sup>V</sup>, Me<sup>IV</sup>)С методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза механически активированных смесей».

- Договор № В100-П21-02-0059-2014 от «15» апреля 2014 г. по проекту К2-2014-012: «Разработка перспективных функциональных неорганических материалов и покрытий с участием ведущих ученых» в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров в рамках Соглашение № 02.А03.21.004 с Министерством образования и науки РФ.

#### Цель работы

Разработка новых дисперсионно-твердеющих материалов систем Ti–Zr–Cсвязка и Ti–Nb–C-связка с улучшенными свойствами и их применение в электроискровой технологии нанесения защитных покрытий на узлы и детали из стали и титановых сплавов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации.

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

– изучить влияние содержания металлической связки на параметры горения смесей в системах Ti–Zr–C-связка и Ti–Nb–C-связка;

– исследовать процессы фазо- и структурообразования в волне горения СВС- систем и при последующей термообработке дисперсионно-твердеющих материалов в системах Ti–Zr–C-связка и Ti–Nb–C-связка;

исследовать влияние содержания металлической связки в электродных материалах систем Ti–Zr–C-связка и Ti–Nb–C-связка на кинетику массопереноса в процессе электроискрового осаждения покрытий на подложки из стали и титанового сплава;

– изучить влияние содержания металлической связки в электродных материалах систем Ti–Zr–C-связка и Ti–Nb–C-связка на фазовый состав, структуру и свойства покрытий;

 – разработать технологическую инструкцию и технические условия на получение новых материалов;

 – разработать технологическую инструкцию на процесс электроискрового упрочнения;

провести практическое опробование разработанных материалов и покрытий.

#### Научная новизна работы

1. Установлена стадийность фазо- и структурообразования в волне горения CBC системы Ti–Zr–C-связка. В продуктах синтеза с содержанием Zr > 11 % зерна пересыщенного твердого раствора на основе карбида титана (Ti,Zr)C образуются уже в зоне горения; в зоне догорания происходит рост зерен и частичный распад пересыщенного твердого раствора на две фазы (Ti,Zr)C и (Zr,Ti)C, а в связке образуется интерметаллидная прослойка фазы Лавеса (Ni,Co)(Ti,Zr)<sub>2</sub> (при 5 % связки) или фазы Ti(Ni,Co) (при 20 и 30 % связки).

2. Показано, что вакуумный отжиг при 900 °C в течение 4 часов продуктов синтеза системы Ti–Zr–C-связка с содержанием Zr > 11 % повышает степень твердорастворных превращений, в результате чего увеличивается концентрация фазы на основе карбида циркония (Zr,Ti)C, а в сплавах с содержанием Zr > 22 % помимо фазы Ti(Ni,Co) выделяется интерметаллид ZrCo<sub>2</sub> с размером частиц менее 100 нм.

3. Установлена стадийность фазо- и структурообразование в волне горения СВС системы Ti–Nb–C-связка. Пересыщенный твердый раствор (Ti,Nb)C

образуется в зоне догорания, при этом карбидные зерна имеют характерную кольцевую структуру с повышенной концентрацией ниобия на периферии зерен. Вакуумный отжиг при 850 °C в течение 1 часа продуктов синтеза при содержании связки 5% приводит к выделению избыточной фазы β- (Ti,Nb), а при 30% связки - наноразмерных фаз NbCo<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>NbAl, Ni<sub>2</sub>NbAl.

4. Установлено, что выделившиеся в результате вакуумного отжига дисперсные фазы повышают в 1,5 раза эрозионную способность продуктов синтеза в дуге разряда импульсного электроискрового процесса и в 2 раза скорость формирования покрытий на подложках из стали и титанового сплава.

#### Практическая значимость работы

1. В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрировано ноу-хау «Технологические режимы получения дисперсионно-твердеющих композиционных керамических материалов (электродов) на основе карбида титана методом CBC-компактирования с последующей термообработкой».

2. Разработана технологическая инструкция ТИ 34-11301236-2008 на производство электродов из дисперсионно-твердеющих керамических материалов для ручной и механизированной электроискровой обработки.

3. Во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» зарегистрированы технические условия ТУ 1984-027-11301236-2008 «Электроды из дисперсионно-твердеющих керамических материалов для ручной и механизированной электроискровой обработки» на электроды марки КТЦ и КНТ.

4. Разработана технологическая инструкция ТИ 34-11301236-2008 на процесс электроискрового упрочнения деталей (клапанов газораспределения, шатунов) двигателей внутреннего сгорания.

На ОАО «Уральский научно-технологический комплекс» (г. Нижний Тагил) успешно прошли испытания упрочненных деталей «Головка пуансона» штампа и установлено 5-ти кратное увеличение ресурса работы по сравнению с проектным уровнем.

Для ООО «Битас» (г. Самара) было проведено электроискровое упрочнение детали «Корпус турбогенератора» тракта скважинного прибора, повышающее стойкость к гидроабразивной эрозии и увеличивающая ресурс детали в работе.

Для компании ООО «Транспортные шагающие системы» (г. Москва) были упрочнены сопрягаемые детали «Втулка» и «Гайка» устройств, предназначенных для увеличения силы человека за счёт внешнего каркаса (экзоскелетов).

#### На защиту выносятся:

– закономерности влияния содержания металлической связки на процессы фазо- и структурообразования при СВС в системах Ti–Zr–C-связка и Ti–Nb–C-связка;

– результаты комплексных исследований фазового состава, структуры и свойств ДТ материалов систем Ti–Zr–C-связка и Ti–Nb–C-связка;

 кинетические закономерности массопереноса электродов с различным содержанием связки от частотно-энергетических режимов осаждения покрытий на подложки из стали и титанового сплава;

влияние состава материала электрода (катода) на структуру, фазовый состав и свойства электроискровых покрытий;

– результаты испытаний разработанных покрытий.

#### Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих выставках И конференциях: Международном семинаре **«**Synthesis and Commercialization of Advanced Nanostructured Materials and Coatings», (Россия, Москва, 2009 г.); 9-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», (Белоруссия, Минск, 2010 г.); 4-ой Всероссийской конференции (Россия, Москва, 2011 г.): 3-м ПО наноматериалам,

Международном симпозиуме по наноструктурным материалам BNM-2011, (Россия, Уфа, 2011 г.); 12-ом Европейском конгрессе по перспективным материалам и процессам EUROMAT 2011, (Франция, Монпелье, 2011 г.); Международной конференции «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике», (Россия, Черноголовка, 2011 г.); 3-й Всероссийской молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Россия, Москва, 2012 г.): Всероссийской научной конференции молодежной «Инновации В материаловедении» (Россия, Москва, 2013 г.); V Всероссийской конференции по наноматериалам «HAHO '2013» (Россия, Звенигород, 2013 г.); 7-ой Международной конференции «Материаловедение и физика конленсированного состояния» (Молдавия, Кишинев, 2014 г.); Научно-технической конференции Международного технологического форума «Инновации. Технологии. Производство» (Россия, Рыбинск, 2015); 6-ой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Россия, Москва, 26-28.05.2015); 2-ой Всероссийской молодежной научнотехнической конференции С международным участием «Инновации В материаловедении» (Россия, Москва, 1-4.06.2015).

#### Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

#### Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении

результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Публикации. По материалам диссертации имеется 20 публикаций, в том числе 4 статьи в реферируемых журналах и журналах из перечня ВАК, 15 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций и 1 ноу-хау.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

- Особенности горения и структурообразования в СВС системе Ti-Zr-Cметаллическая связка / О.С. Манакова [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2012. – № 3. – С. 38-49.
- Манакова О.С. Структурообразование СВС- дисперсионно-твердеющих композиционных материалов в системе Ti–Zr–C- металлическая связка / О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина // Цветные металлы. 2012. № 10. С. 87-91.
- Манакова О.С. Структура и свойства дисперсионно-твердеющего материала Ti-Nb-C со связкой / О.С. Манакова, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – № 1. – С 12-18.
- Манакова О.С. О применении дисперсионно-твердеющих СВС- электродных материалов на основе карбида (Ti,Zr)С в технологии электроискрового легирования / О.С. Манакова, А.Е. Кудряшов, Е.А. Левашов // Электронная обработка материалов. – 2015. – № 4. (в печати)

Публикации в материалах научно-технических конференций:

 Kurbatkina V.V. Dispersion hardening ceramic materials produced using SHS / V.V. Kurbatkina, E.A. Levashov, O.S. Manakova // Book of Abstracts – Int. workshop on «Synthesis and Commercialization of Advanced Nanostructured Materials and Coatings». – Moscow, 2009. – P. 47-50.

- Манакова О.С. Изучение влияния металлической связки на структуры и свойства ДТ- керамики Ti-Zr-C / О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина // Сборник тезисов докладов 9-ой международной научнопрактической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». – Минск, 2010. – С. 157.
- Манакова О.С. Влияние металлической связки на структуры и свойства дисперсионно- твердеющих керамических материалов Ti-Zr-C / O.C. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина // Сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2011. – Москва, 2011. – С. 70
- Manakova O.S. Structure formation of dispersion hardening ceramic SHSmaterials in system Ti-Zr-C with binder / O.S. Manakova, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina // Book of Abstracts - BNM-2011. – Vφa, 2011. – C. 125.
- Manakova O.S. The research of structure and properties of dispersion hardening ceramic SHS- materials in Ti-Zr-C system with metal binder / O.S. Manakova, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina // Постерная сессия Euromat 2011. – Франция, 2011.
- 10.Manakova O.S. The Structure and Properties of Dispersion Hardening Ceramic SHS- materials in Ti-Zr-C system with metal binder / O.S. Manakova, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina // Book of Abstracts- Int. Conference on "Nonisothermal Phenomena & Processes: From Thermal Explosion Theory to Structural Macrokinetics"/Devoted to the 80th Birthday of Academician A.G. Merzhanov. – Черноголовка, 2011. – P. 89-90.
- 11.Манакова О.С. Особенности структурообразования в СВС- системе Ti-Zr-Сметаллическая связка / О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина // III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Москва, 2012. – С. 390-391.

- 12.Манакова О.С. Композиционный керамический материал Ti-Nb-C со связкой: состав, структура, свойства / О.С. Манакова // Сборник материалов всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ». – Москва, 2013. – С. 199.
- 13.Манакова О.С. Электродные материалы на основе дисперсионно-твердеющих керамик Ti-Zr-C и Ti-Nb-C и электроискровые покрытия из них / О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина // Сборник материалов НАНО 2013. – Звенигород, 2013. – С. 137-139.
- 14.Левашов Е.А. Перспективные электродные материалы для технологии импульсного электроискрового легирования / Е.А. Левашов, А.Е. Кудряшов, Ю.С. Погожев, И.И. Курбаткин, Е.И. Замулаева, О.С. Манакова, Д.А. Хартюк, Ю.Б. Соловьева // Труды ГОСНИТИ. Москва, 2013. Том 111. –Ч. 2. С.155-159.
- 15.A.E. Kudryashov Advanced materials and approaches in electrospark deposition / A.E. Kudryashov, E.I. Zamulaeva, Yu.S. Pogozhev, O.S. Manakova, O.N. Doronin, E.A. Levashov // Abstracts of 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2014). Молдавия, 2014. P. 291.
- 16.Manakova O.S. Formation of electrospark coatings on steel H12MF using SHS electrodes Ti-Zr-C with Ni-based binder / O.S. Manakova, E.A. Levashov, A.E. Kudryashov // Abstracts of 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2014). Молдавия, 2014. – P. 288.
- 17.Манакова О.С. Дисперсионно-твердеющие керметы и их применение / О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина // Второй международный технологический форум «Инновации. Технологии. Производство» Рыбинск, 2015. С. 23-25.
- 18.Манакова О.С. Дисперсионно-твердеющие керметы: фазо- и структурообразование / О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина // Сборник тезисов докладов 6-ой Международной конференции

«Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». – Москва, 2015. – С. 205.

O.C. Влияние 19.Манакова металлической фазосвязки на И структурообразование дисперсионно-твердеющих кераметов на основе карбидов титана / О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина // Сборник 2-ой Всероссийской молодежной материалов научно-технической конференции с международным участием «ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ». – Москва, 2015. – С. 316-317.

#### Свидетельство Ноу-хау:

20.Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Манакова О.С., Новиков А.В. Технологические режимы получения дисперсионно-твердеющих композиционных керамических материалов (электродов) на основе карбида титана методом СВС-компактирования с последующей термообработкой.

#### Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников и 7 приложений. Диссертация изложена на 165 страницах, содержит 33 таблиц, 48 рисунок, 14 формул. Список использованной литературы содержит 128 источников.

### Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Электродные материалы

#### 1.1.1 Требования к электродным материалам

По областей современной мере развития таких индустрии, как машиностроение, космическая индустрия и авиастроение, ядерная энергетика, химическая и сельскохозяйственная промышленности, растут требования к материалам. Разработка новых электродных материалов создание И многофункциональных защитных покрытий, способных обеспечить повышение эксплуатационных характеристик различных деталей машин и инструмента, является важным приоритетным направлением [38-40].

В работах [41-42] достаточно подробно дано описание методов обработки поверхностностей, используемое оборудование и материалы. Каждый метод оптимален для своей области применения в зависимости от поставленных задач по улучшению эксплуатационных и физических свойств поверхностей деталей и инструмента. Одним из современных методов упрочнения поверхностей и формирования защитных покрытий является электроискровое легирование (ЭИЛ) [1-4, 8]. Технологии ЭИЛ обладают следующими плюсами: высокая адгезия покрытий, относительная простота применяемого оборудования, экологическая чистота и низкая энергоемкость процесса, а также быстрая окупаемость вложенных инвестиций.

Метод ЭИЛ основан на явлении электрической эрозии материалов при искровом разряде в газовой среде, полярного переноса продуктов эрозии с электрода (анода) на деталь (катод), на поверхности которой формируется слой измененной структуры и состава [43].

ЭИЛ позволяет осуществлять нанесение покрытий (при этом увеличиваются размер и масса изделия за счет наносимого материала электрода), модифицирование приповерхностного слоя катода за счет ее

диффузионного обогащения элементами электрода с сохранением размера изделия, а также получать комбинированные покрытия.

В качестве электродов в технологии ЭИЛ используется широкий круг токопроводящих материалов – металлы и их сплавы, интерметаллиды, графит, твердые сплавы [44].

Применяемые в качестве электродных материалов стандартные твердые сплавы на основе карбида вольфрама марок ВК (WC-Co), ТК (TiC-WC-Co), ТН (TiC-Ni-Mo) не всегда обеспечивают необходимый уровень эксплуатационных характеристик покрытий, в связи с их низкой эрозионной способностью и, соответственно, недостаточно интенсивным переносом электродного материала. Получаемые покрытия обладают низкой твердостью, жаростойкостью, износостойкостью и высокой шероховатостью формируемых покрытий [13].

В связи с этим возникла потребность создания более прогрессивных электродных безвольфрамовых материалов на основе тугоплавких соединений. Керамические тугоплавкие соединения не имеют практического применения в технологиях ЭИЛ из-за высокой хрупкости и низкого коэффициента переноса поэтому используются в основном объекты материала, как модельные исследования. Практический интерес представляют сплавы на основе тугоплавких соединений с добавлением относительно легкоплавких связок (например, сплавы марок ТН (TiC-Ni-Mo), КНТ (Ti(CN)-Ni-Mo), ЛКЦ (TiZr(CN)-Ni-Mo) и т.д.), образующие твердые растворы с материалом катода, а также интерметаллиды с низким значением температуры хладноломкости [1, 5-13, 22-25].

Принципиально новый подход в разработке электродов для ЭИЛ открылся с появлением метода СВС и его технологий: СВС- компактирования, СВС-экструзии, СВС-литья [13]. Яркими представителями безвольфрамовых твердосплавных электродов, полученные с использованием СВС, являются сплавы марки СТИМ (синтетический твердый инструментальный материал) [13, 22-25].

При использовании тугоплавких соединений в качестве электродов, сформированные покрытия обладают таким же уровнем твердости, как и покрытия из твердых сплавов, но, в тоже время, они значительно уступают им по толщине наносимого слоя и износостойкости за счет повышенной хрупкости [1]. Поэтому в состав электродного материала вводят пластифицирующую связку, например, Со в WC.

Повышения эрозии за счет увеличения вклада жидкой фазы является одной из главных задач при создании электродных материалов, так как реакционная способность жидкостей значительно выше, чем твердой фазы. Существует несколько путей варьирования соотношением жидко-паровой и твердофазной составляющих эрозии с целью увеличения вклада жидкой составляющей [45-46]. Самым распространенным из них является введение пластифицирующей связки в оптимальном количестве для создания «кольцевой» структуры, в которой зерно дисперсной твердой фазы плакируется (обволакивается) материалом связки и переносится на поверхность катода в результате интеркристаллитного разрушения.

В настоящее время эффективность и масштабность применения технологии ЭИЛ в промышленности во многом зависит от разработки новых составов электродных материалов.

Для увеличения эрозионной способности электродов, а также повышению эксплуатационных характеристик покрытий (толщины, сплошности, микротвердости и т.д.) применяется модифицирование электродных материалов, за счет введения наноразмерных добавок тугоплавких металлов и соединений в исходную реакционную смесь. Добавки играют роль модификаторов в процессе структурообразования продуктов синтеза (дисперсное упрочнение). Примерами таких материалов являются сплавы СТИМ-3БОКн (TiC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ni–ZrO<sub>2</sub><sup>нано</sup>), СТИМ-3ВУ (TiC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Fe–5 % УДА, где УДА – порошок ультрадисперсного алмаза) [24, 37, 47-49].

Особый интерес в качестве электродных материалов представляют композиционные дисперсионно-твердеющие (ДТ) керамические материалы,

обладающие уникальным комплексом свойств. В результате концентрационного расслоения (протекания управляемых твердорастворных превращений) этому пересыщенных твердых растворов И выделения благодаря нанодисперсных избыточных фаз (типа Me<sub>v</sub>C или Me<sub>v</sub>) внутри карбидных зерен, так и металлической связки (например,  $\gamma'$  - фазы). Наличие нанодисперсных выделений положительно сказывается не только на интенсивность переноса электродного материала, но и на такие свойства формируемых покрытий, как износо- и жаростойкость.

Уже известны такие электродные материалы: КНТ - двойной титанониобиевый карбид (Ti,Nb)C), КТЦ - двойной титаноциркониевый карбид (Ti,Zr)C, КТТа – двойной титанотанталовый карбид (Ti,Ta)C [23, 32-37].

Введение металлической связки в состав керамического электродного материала не только заметно уменьшает размер тугоплавкой фазы (таблица 1), но и растет качество формируемых покрытий (сплошность, толщина, равномерность).

| Материал   | Средний размер зерен, мкм |
|------------|---------------------------|
| TiC        | 11,0*                     |
| TiC-20% Ni | 3,1*                      |

Таблица 1 – Средний размер зерен электродных материалов

\* по данным [13].

Таким образом, при использовании в качестве электродов для ЭИЛ дисперсионно-твердеющие CBC-сплавы систем Ti–Zr–C и Ti–Nb–C, изменяя условия термообработки которых, можно управлять размером избыточных фаз, и введение металлической связки (Ni-Co-Al-Cr), уменьшающей размер основной карбидной фазы, можно получать покрытия с высокими эксплуатационными свойствами (износо- и жаростойкостью). В связи с чем, промышленное применение дисперсионно-твердеющих керамических материалов КТЦ с четырехкомпонентной связкой в технологии ЭИЛ является перспективным направлением.

1.1.2 Безвольфрамовые твердые сплавы (БВТС)

В связи с дефицитом, дороговизной и непрерывным расширением областей применения вольфрама, в том числе, для получения твердых сплавов, встал вопрос о создании новых материалов, не содержащих вольфрам, но близких по свойству к вольфрамосодержащим сплавам и технологии их производства. Особо важное место в исследованиях занимают работы по разработке инструментов из безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС), которые ведутся по следующим направлениям [5]:

1) Совершенствование карбидной основы. Замена карбида вольфрама другими тугоплавкими карбидами металлов IV-VI групп Периодической системы элементов или их бинарными и тройными соединениями. Применение других твердых материалов - нитридов, силицидов, боридов, оксидов.

2) Разработка новых связующих фаз. При создании безвольфрамовых твердых сплавов для резания необходимо учитывать, зная работу режущего инструмента из сплавов групп ВК, ТК, ТТК, что твердость сплава должна быть не менее 89 НRA и предел прочности при изгибе > 900 МПа. При обработке материалов, дающих стружку надлома, и для буровых работ требуются более высокие прочностные показатели. А для чистовой обработки в идеальных условиях резания HRA = 91...93, предел прочности при изгибе > 700 МПа.

Прочность сплавов на основе карбидов металлов IV-VI групп с различным содержанием кобальта составляло менее 900 МПа, а твердость не выше 89 HRA. Это позволило сделать вывод о том, что Со не может служить хорошей связкой для БВТС, так как невозможно получить нужные для режущего инструмента свойства [5].

Первые упоминания о БВТС появились в 30-х годах XX столетия. Однако низких значений прочности при изгибе, которые составляли всего 50...60 % от

соответствующих значений для сплавов WC-Co того времени, не позволили использовать их в качестве режущего инструмента. Наиболее обнадеживающие результаты были получены на сплавах систем TiC—Mo<sub>2</sub>C-Ni и TiC-VC-Co [5].

В первые десятилетия после второй мировой войны данные сплавы оказались в центре внимания (в этот период они известны как керметы композиционные материалы с керамической матрицей и металлическим наполнителем) в связи с работами в отношении их применения в качестве высокотемпературных и коррозионностойких материалов (TiC-Mo-Ni, TaC-Co и др). Существенные результаты были получены рядом фирм США и Германии по БВТС: основой сплавов были карбиды переходных металлов IV-VI групп, а никель выступал в качестве связки, для которого краевой угол смачивания этих карбидов являлся наименьшим, по сравнению с другими металлами группы железа, хотя и не равнялся нулю. При добавке Мо удалось снизить краевой угол смачивания почти до нуля при температуре спекания и существенно повысить прочность сплава. Кроме того, Мо, растворяясь в карбиде титана, образует на поверхности частиц карбида титана более твердую фазу – твердый раствор ТіС-Мо<sub>2</sub>С. Благодаря этому получается более мелкозернистая структура, за счет чего прочность и твердость сплава повышаются. За счет некоторого растворения Мо в Ni образуется твердый раствор на основе Ni, что также приводит к повышению твердости и прочности сплава [5].

Работы Р. Киффера показали, как по свойствам отличаются сплавы на основе карбида титана от других карбидов для БВТС. Карбиды металлов IV группы (Ti, Zr, Hf) мало различаются по физическим и механическим свойствам, но из них Hf значительно дороже Ti и Zr. Карбид циркония нетехнологичен при получении, плохо смачивается расплавами металлов группы железа, что затрудняет подбор связующего металла. Карбиды металлов V группы (Ta, Nb, V) имеет меньшую твердость, чем TiC, дороже его, уступают по модулю упругости. VC с металлами группы железа дает низкоплавкие эвтектики. Карбиды металлов VI группы (W, Mo, Cr) с металлами группы железа образуют сплавы с

невысокой твердостью, повышенной хрупкостью, хотя сплавы на основе Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> хорошо работают в условиях окисления [5].

Вторым решающим фактором является выбор материала связки, к свойствам которого предъявляется ряд требований с точки зрения взаимодействия - совместимости, растворимости и смачивающей способности основы. Исследования показали, что только добавка молибдена к никелю снижает краевой угол смачивания карбида титана до нуля, при этом обеспечивая получение мелкозернистой структуры. Таким образом, стали разрабатывать сплавы с никель-молибденовой связкой.

Первый отечественный БВТС был разработан во ВНИИТС и имел состав: 90 % (Ti, Nb)C, 5 % Ni, 5 % Mo, соотношение TiC : NbC = 85 : 15,  $\sigma_{\mu_{3T}}$  700...850 MПа, HRA 89. Сплав получил обозначение «TM». Стойкость его до 2 раз выше, чем у сплавов T30K4 и BK3-M, при чистовом точении стальных и чугунных заготовок. Сплав широкого распространения не получил из-зы высокой хрупкости - выкрашивания режущей кромки. Исследования, проведенные филиалом ВНИИТС (г. Чирчик, Узбекистан), позволили разработать целую гамму БВТС, получивших название «моникар» (МНТ) с содержанием 70...80 % TiC, 14...23 % Ni, 5... 10 % Mo, HRA 89...91;  $\sigma_{\mu_{3T}}$  900... 1100 МПа. Работы по оптимизации состава сплавов МНТ позволили разработать технологию БВТС, получившего обозначение TH-20.

Разрабатываются сплавы (БВТС) на следующих основах:

- сложного титано-ниобиевого карбида с никель-молибденовой связкой (TM);

- карбида титана с никель-молибденовой связкой (МНТ, ТН, НТН и др.);

- карбонитрида титана с никель-молибденовой связкой (КНТ, ЛЦК-20, ЦТУ, ТВидр.);

- карбида хрома с никелевой связкой;

- карбида и карбонитрида титана со стальной связкой (ферротикар) [5].

#### 1.1.3 Дисперсионно-твердеющие материалы

Работоспособность И надежность детали обеспечиваются за счет следующих основных требований: выполнения прочности, жесткости И стойкости к различным воздействиям (износу, вибрации, температуре и др.). Выполнение требований прочности при статическом, циклическом и ударном нагружениях должно исключить возможность разрушения, а также возникновения недопустимых остаточных деформаций [50].

Для получения повышенных прочностных свойств применяются сплавы склонные к дисперсионному твердению, в том числе и БВТС.

Дисперсионное твердение (ДТ) представляет собой повышение прочности сплава при распаде пересыщенного твердого раствора в результате старения [50-57].

Пересыщенные твердые растворы могут быть получены в условиях высоких температурных градиентов, при которых растворы твердые накапливают сверхравновесную концентрацию легирующих элементов. Пересыщенный твердый раствор представляет собой неравновесную структуру с повышенным уровнем свободной энергии. Поэтому, как только подвижность атомов окажется достаточно большой, твердый раствор начнет распадаться – При начнется процесс старения. старении уменьшается концентрация пересыщающего компонента в твердом растворе; этот компонент расходуется на образование выделений.

Термообработка приводит к концентрационному распаду пересыщенных твердых растворов и выделению избыточных упрочняющих фаз. Процесс выделения избытка растворенного компонента из пересыщенного твердого раствора является типичным диффузионным процессом, ускоряющимся с ростом температуры. Структурные изменения при старении проходят в несколько стадий. Вначале это кластеры, затем зоны Гинье-Престона (ГП), которые еще называют предвыделениями, гомогенно зарождающиеся и равномерно распределенные в зеренной структуре твердого раствора [55-56].

Условия термообработки, степень пересыщения и особенности диаграммы состояния дают возможность управлять размером избыточных фаз, выделение которых приводит к значительному росту физико-механических свойств. Происходит одновременное увеличение твердости, трещиностойкости, предела прочности, ударной вязкости и других свойств материала [57-58].

Прочность ДТ- сплава зависит от исходного уровня прочности закаленного сплава. Так как прочность α-раствора возрастает с увеличением в нем концентрации легирующего элемента, то сплавы, близкие по составу к точке предельной растворимости при эвтектической температуре, обладают высокой прочностью в закаленном состоянии и большим упрочнением при старении. Отсюда следует, что составы наиболее прочных стареющих сплавов находятся на диаграммах состояния вблизи точек предельной растворимости. Поэтому принципиальная возможность применения рассматриваемого вида термической обработки может быть определена на основании диаграмм фазового равновесия.

Зная изотермические разрезы для тройных сплавов при температуре закалки и при более низкой температуре, например, комнатной (рисунок 1), можно предсказать, возможно ли старение в интересующем нас сплаве, а для сплавов из одной фазовой области — где следует ожидать большего упрочнения [19]. Например, сплав 1 не способен к старению, так как он при комнатной температуре находится в однофазной области.

Сплавы 2 и 3 при температуре закалки расположены в однофазной  $\alpha$ области, а при комнатной температуре — в двухфазной области  $\alpha+\beta$ . Следовательно, их можно закаливать на пересыщенный  $\alpha$ -раствор и подвергать старению. Пересыщенность раствора в сплаве 3 больше, чем в сплаве 2, и поэтому сплав 3 должен сильнее упрочняться при старении. Сплавы 6 и 7 также способны упрочняться при старении. Так как они находятся на одной каноде, то состав  $\alpha$ -раствора в них при температуре нагрева под закалку один и тот же (точка г). Но величина упрочнения при старении сплава 7 должна быть ниже изза большего количества «балластной»  $\beta$ -фазы, не перешедшей в  $\alpha$ -раствор при нагреве под закалку.



Рисунок 1 – Изотермические разрезы тройной системы при температуре закалки (сплошные линии) и комнатной температуре (пунктир)

Сплавы 4, 5 и 8 также можно подвергать старению. От сплавов 2, 3, 6 и 7 они отличаются выделяющимися фазами. В сплаве 4 может выделяться γ-фаза, а в сплавах 5 и 8 фазы β и γ.

В какой фазовой области расположены наиболее прочные стареющие сплавы, обычно предсказать не удается, так как даже если состав и строение стабильных фаз известны, то чаще всего мы заранее ничего не знаем о типе и структуре промежуточных метастабильных выделений. А эти выделения, как правило, и обеспечивают максимальное упрочнение при старении.

Упрочнение при старении — результат торможения дислокаций теми выделениями, которые образовались при распаде пересыщенного твердого раствора. Можно указать три главные причины упрочнения [13, 59]:

а) торможение дислокаций полем упругих напряжений в матрице вокруг выделений;

б) упрочнение при перерезании выделений дислокациями;

в) упрочнение при огибании частиц дислокациями.

Поле упругих напряжений неизбежно возникает В матрице при образовании когерентных и полукогерентных выделений, так как когерентность решеток обеспечивается упругой деформацией их около границы раздела. Величина напряжений тем больше, чем больше упругих размерное несоответствие структуры матрицы и выделения, выше модуль упругости матрицы и больше площадь когерентной границы. Для продвижения дислокаций через упругодеформированную матрицу требуется напряжение, превышающее среднее напряжение поля упругих деформаций вокруг выделений. Соответствующее упрочнение является дальнодействующего результатом влияния выделений на дислокации.

Упрочнение при перерезании частиц — результат ближнего взаимодействия дислокаций и выделений, когда дислокации проходят через выделения и деформируются вместе с матрицей.

Решетка выделения не идентична решетке матрицы, даже если речь идет о полностью когерентном выделении. Поэтому дислокация, входящая со своим вектором Бюргерса в выделение, нарушает укладку атомов вдоль плоскости скольжения. Чем больше отличается строение выделения в плоскости перерезания от строения матрицы в этой же плоскости, тем сильнее нарушение укладки атомов внутри выделения и тем выше требуется напряжение для перерезания выделений дислокациями. Модуль сдвига выделения обычно больше, чем у матрицы. Чем жестче выделение, тем труднее дислокации его перерезать.

Еще одна причина торможения дислокаций — образование выступов на перерезанном выделении и соответственно увеличение его поверхности, с которой связан избыток энергии.

Упрочнение при огибании частиц дислокациями возникает тогда, когда дислокации не перерезают выделения. В этом случае необходимо повысить напряжение, чтобы выгнуть дислокацию между выделениями.

Критическое напряжение сдвига рассчитывается по формуле:

$$T_{\kappa p} = \frac{G \cdot b}{l},\tag{1}$$

где Т<sub>кр</sub> – критическое напряжение сдвига;

G – модуль сдвига матрицы;

b – вектор Бюргерса дислокации;

1 – расстояние между выделениями.

Величина упрочнения зависит от типа выделений, их строения, свойств, размера, формы, характера и плотности распределения, степени несоответствия решеток матрицы и выделения, а также от температуры испытания.

1.2 Методы получения композиционных керамических материалов, в том числе ДТ

1.2.1 Опыт создания дисперсионно-твердеющих композиций в порошковой металлургии (БВТС)

Традиционным методом получения композиционных материалов, состоящих из компонентов, значительно различающихся по температуре плавления, в том числе на основе тугоплавких соединений, является порошковая металлургия [5, 60-62].

Классическим представителем БВТС является сплав TH20 (TiC-Ni-Mo), согласно ГОСТ 226530, имеющий состав: 79 % TiC; 15% Ni;6% Mo.

Для изготовления изделий из сплава ТН20 применяется следующая технологическая схема: вакуумное смешение диоксила титана и сажи (СДК); первичная карбидизация СДК; размол, просев ТіС, химический анализ и корректировка по углероду; вторая карбидизация ТіС после корректировки шихты; дробление (размол), просев карбид титана; приготовление смеси в

спирте из TiC, Ni, Mo, парафина; сушка смеси в вакуумном дистилляторе при 90 °C; просев смеси; замешивание смеси на растворе каучука в бензине и последующая сушка; грануляция смеси и прессование изделий; сушка спрессованных изделий при 200 °C; предварительное спекание в водороде при 650...700 °C; окончательное спекание изделий в вакууме; контроль по свойствам и структуре.

Твердый сплав ТН20 имеет плотность 5,5 г/см<sup>3</sup>, НRA 90...91, предел прочности при изгибе 1100...1300 МПа, размер основной массы карбидной фазы 0,8...1 мкм (>60% 1...2 мкм) (рисунок 2). При обработке конструкционных углеродистых сталей, и при дальнейших производственных испытаний токарных проходных резцов, было установлено, что стойкость сплава TH20 (МНТ-А2) в 1,7-2,4 раза выше стойкости традиционного сплава T15K6 (WC – 15 % TiC – 6 % Co) при одинаковых скоростях резания, а при одинаковой стойкости сплав TH20 (МНТ-А2) обеспечивает более высокую скорость резания [5].



Рисунок 2 – Микроструктура БВТС ТН20

Сплав TH20, кроме резцов, применяются для изготовления быстроизнашивающихся деталей типа втулок, фильер, сопел, работающих в абразивных и агрессивных средах, для изготовления вытяжных матриц при формовании изделий из молибдена, никеля, ковара и других материалов, для изготовления измерительного инструмента. Из-за низкой способности сплавов к взаимодействию с обрабатываемым металлом, исключается его налипание на инструмент, что способствует возрастанию качества изделий, уменьшает выход брака, тем самым повышая экономическую эффективность даже при небольшом объеме производства.

Безвольфрамовые твердые сплавы имеют повышенную жаростойкость. На поверхности изделий образуется тонкая оксидная пленка, прочно сцепленная с основой, и играет роль твердой смазки в процессе эксплуатации инструмента при высоких температурах. Благодаря этому сплавы имеют низкий коэффициент трения и хорошо сопротивляются износу даже в агрессивных и абразивных средах.

Однако наряду с преимуществом БВТС имеют и ряд недостатков: значительную склонность к трещинообразованию в процессе напайки и заточки, вследствие пониженной теплопроводности; низкую прочность, особенно способность к разупрочнению при высоких температурах; высокую степень неоднородности по свойствам, так как отсутствует стабильность технологических процессов их изготовления. Более низкий модуль упругости и более высокий коэффициент термического расширения безвольфрамовых сплавов, в отличии от сплавов WC-Co, WC-TiC-Co, предопределяет их большую чувствительность к ударным и тепловым нагрузкам.

Сплавы ТН (составов 74 % TiC – 20 % Ni – 6 % Mo, 69 % TiC – 24 % Ni – 7 % Mo, 50 % TiC – 37,5 % Ni – 12,5 % Mo, 64 % TiC – 21 % Ni – 15 % Mo) имеют большую работоспособность по сравнению со стандартными сплавами [5].

Свойства БВТС находятся в сильной зависимости от состава карбидной (карбонитридной) фазы, также оказывается влияние на состав связующей фазы.

Особенности изменения свойств сплава в целом определяются соотношением их карбидной и связующей фаз. В связи с этим, работы по БВТС условно можно разделить на три части:

- совершенствование связующей фазы БВТС;
- совершенствование основы БВТС;
- совершенствование технологических процессов при производстве изделий из БВТС.

Изменения состава никель-молибденовой связки за счет добавок других металлов и частичная/полная замена Ni-Mo связки другими металлами и соединениями включает в себя первое направление. большое количество данных по легированию никель-молибденовой связки имеется в литературе, но существенного изменения свойств сплавов не установлено. Наблюдается рост хрупкости, твердости и падение прочности. Поэтому появилась идея о замене никель-молибденовой связки. Так, сплавы типа TiC-Fe-Cr-Ni по своим свойствам промежуточное имеют положение между известными безвольфрамовыми твердыми сплавами и ферротикарами. Их предельная пластическая деформация в 1,5 раза выше, чем у сплавов TiC-Ni-Mo, а твердость при ниже. Взамен никель-молибденовой ЭТОМ незначительно связки рекомендуется использовать Ni-Al, Ti-Al, Cr-Mo-V, Mo-Ni-Al, Ti-Mo и др. Проводятся исследования по применению в качестве связующей фазы интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Al, TiNi, TiAl, в ряде случаев легированных Zr, Hf, B, Cr, Mo, W, Nb, Ta, V, Co, Σi и др [5].

Второе направление - совершенствование основы БВТС, часто переплетается с первым. Под руководством Т.Н. Лоладзе предложены БВТС с никель-молибденовой связкой и многокомпонентной основой: карбиды титана, ванадия, вольфрама, циркония, ниобия в различных сочетаниях. Г.В. Самсоновым приводятся интересные данные по свойствам БВТС на основе двойных карбидов с никель-молибденовой связкой [5].

Для повышения прочности основы и связующей фазы применяется также дисперсионное твердение. Для получения эффекта ДТ спеченные сплавы

должны подвергнуться определенной термообработке (рисунок 3) - старению, в результате которого в предварительно закаленных сплавах происходят фазовые превращения, приближающие их структуру к равновесной. Для получения неравновесной структуры сплав нагревают выше температуры фазового превращения в твердом состоянии, после чего быстро охлаждают, чтобы предотвратить равновесное превращение при охлаждении [53].



Рисунок 3 – Структура и технологические параметры производства дисперсионно твердеющих сплавов: 1–политермический разрез из характерной диаграммы; 2–нагрев под закалку и закалка; 3–холодная деформация; 4–нагрев на старение и старение; 5,6,7–охлаждение после

Температуру нагрева на старение и выдержку выбирают таким образом, чтобы равновесное состояние сплава при обработке не достигалось, как это происходит при отжиге. Скорость охлаждения за редким исключением не влияет на структуру и свойства сплавов.

Третье направление – совершенствование технологии и оборудования БВТС, также широко представлено в литературе [5].

Одним из главных недостатков методов классической порошковой металлургии заключается в необходимости поддерживать высокие температуры

(1000-2000 °C) в течение длительного времени (2-3 часа) при существующих технологических схемах получения тугоплавких соединений и композиционных материалов на их основе. Исходные реагенты должны иметь высокую степень очистки, чтобы содержание примесей было минимально.

С помощью классических методов порошковой металлургии трудно получить крупногабаритные изделия из сплавов с метастабильными составами и структурой и сверхтвердых материалов. Встречаются трудности при получении плотных керамических композиций.

К недостаткам порошковой металлургии относятся низкая производительность, требования высокой чистоты исходных реагентов, неудовлетворительная чистота получаемых продуктов, длительность процессов, высокие материальные и энергетические затраты, предполагает использование сложного оборудования.

Альтернативой традиционным методам получения служит метод (CBC), самораспространяющегося высокотемпературного синтеза который позволяет устранить недостатки, присущие традиционным способам. Большое количество работ посвящено получению БВТС с помощью СВС. Совмещение процесса СВС с обработкой давлением позволило получить целый ряд материалов различного назначения, например, синтетические твердые инструментальные материалы (СТИМ) [13].

1.2.2. Получение композиционных керамических материалов методом Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

СВС – это процесс горения, приводящий к образованию ценных в практическом отношении конденсированных продуктов [13-15].

Одним из плюсов метода CBC заключается в существенном упрощении (и удешевлении) технологии, так как в зоне реакции температура возникает за счет собственных энергетических возможностей исходной системы без использования каких-либо нагревательных устройств, это приводит к

значительному снижению энергетических затрат. В зоне горения развивается высокая температура (1500-4000 °C), которая обеспечивает не только полноту превращения исходных элементов в конечные продукты, но и самоочистку, так как способствует самопроизвольному выгоранию большинства примесей.

Большие скорости горения (0,5-15 см/с) обеспечивают высокую производительность СВС [13-15]. По сравнению с классической порошковой металлургией, технология СВС имеет очень небольшую длительность технологического цикла.

Изменяя технологические и физико-химические параметры, можно регулировать химический и фазовый состав получаемых продуктов синтеза в широких пределах.

На сегодняшний день синтезировано более 300 простых и сложных соединений: карбиды, нитриды, бориды, халькогениды, силициды, твердые растворы, оксиды, интерметаллиды, керамика и керметы.

Для создания дисперсионно-твердеющих материалов в процессе CBC возможно получение пересыщенных твердых растворов за счет высоких скоростей охлаждения порядка 10<sup>2</sup> - 10<sup>3</sup> °C/с, что значительно снижает время и затраты при разработке материалов.

СВС- материалы на основе карбидов титана, тантала, хрома, борида (диборида) титана, интерметаллидов (TiAl, NiAl) успешно применяются в технологиях электроискрового легирования (ЭИЛ) в качестве электродных материалов для нанесения покрытий [10-11, 13, 18-23, 63-64].

Электродные материалы получают с использованием следующих технологических типов CBC [13-15]: Силовое CBC-компактирование (сухое изостатическое прессование, экструзия [65-67]); 4) CBC- металлургия (CBC-литьё) [68-69].

Для изготовления образцов в данной работе применяли метод CBCкомпактирования, включающий комплекс приемов, в которых разогретый волной горения CBC-продукт подвергается уплотнению путем обработки давлением.

Весь технологический цикл CBC-компактирования занимает несколько минут от стадии размещения брикета в пресс-форме до стадии извлечения горячего материала.

Важной инженерно-технической залачей лля экспериментальных исследований является подбор оптимальных параметров процесса СВСзадержки, компактирования (времени давления прессования И времени выдержки). Эти параметра оказывают значительное влияние на структуру и свойства продуктов синтеза. На твердость и прочность сплавов наибольшее влияние оказывает время задержки. Зависимость остаточной пористости от времени задержки носит экстремальный характер: кривая с минимумом при оптимальном значении времени задержки. Потеря пластичности продукта при переходе его в упругое состояние повышает пористость с увеличением времени задержки.

Механизм уплотнения продуктов синтеза принципиально определяется составом конечных продуктов. Очевидно, что наибольшее уплотнение происходит в случае прессования продуктов, содержащих жидкий расплав одного из компонентов (связки). Наличие связки значительно ускоряет скольжение карбидных зерен, а жидкая связка играет роль смазки и заполняет поры.

Способ силового CBC- компактирования представляет большой интерес для проблемы создания уникальных материалов, в особенности синтетических твердых инструментальных материалов (СТИМ) с метастабильной структурой. Разработан ряд новых составов в широком диапазоне физико-механических свойств. Сплавы марки СТИМ имеют высокую химическую чистоту по примесям, совершенную монокристалличность зерен [13].

По технологии силового CBC-компактирования производят не только режущие пластины, но и мишени для магнетронного напыления резистивных пленок, износо- и коррозионностойких покрытий, покрытий биомедицинского назначения, крупногабаритные твердосплавные изделия (валки, пресс-матрицы), электродные материалы для ЭИЛ, а также градиентные материалы.
Таким образом, анализ литературных данных показал, что метод силового CBC-компактирования является достаточно перспективным для получения композиционных материалов различного назначения, в том числе, дисперсионно-твердеющих.

1.3 Механизмы структурообразования продуктов CBC в системах на основе карбида титана

1.3.1 Система Ti – C

Карбиды металлов, особенно карбида титана (TiC), благодаря высокой теплоте образования, успешно производят по CBC-технологии путем синтеза из элементных порошков [70-75].

Механизм взаимодействия реагентов в системе титан – углерод подробно изложен в работах [73-75]. Анализ структурной макрокинетики процесса горения для данной системы позволил обозначить 3 стадии: формирование первичного продукта реакции, образование конечного продукта реакции и коалесценция.

Первая стадия длительностью  $10^{-3} - 10^{-2}$  секунд начинается перед фронтом горения в зоне прогрева. При инициализации процесса происходит плавление частиц Ті за счет потоков тепла из зоны реакции с последующим его растеканием по поверхности частиц углерода. Одновременно происходит взаимодействие углеродного материала С расплавом, что приводит к TiC образованию округлых частиц В расплаве. Частицы углерода перегруппировываются таким образом, чтобы каждая частица была окружена металлическим расплавом. Первичный продукт реакции имеет вид дисперсных (менее 1 мкм) частиц нестехиометрического TiC. К концу первой стадии возникают макрооднородные зоны суспензии дисперсных частиц карбида в пересыщенном расплаве [13].

Вторая стадия длится 10<sup>-2</sup>-10<sup>-1</sup> секунд. Она протекает в зоне догорания. Содержание углерода в карбиде быстро возрастает и пресыщенность расплава снижается. Конечное состояние системы к концу второй стадии зависит от соотношения температур за фронтом, температур ликвидуса и солидуса смеси.

Третья стадия имеет продолжительность 1-5 секунд (длится до затвердевания продуктов). На этой стадии происходит увеличение среднего размера зерна карбида TiC за счет коалесценции. Карбидные зерна обладают округлой формой, характерной для роста кристаллов в расплаве. Если доля расплава мала, то карбидные зерна имеют форму многогранников. Коалесценция карбидных частиц осуществляется со скоростью примерно 10 мкм/с [13].

Процессы структурообразования в системе Ті-С исследованы в работах [76-77]. Показано, что размер зерен ТіС для смесей с избыточным содержанием титана в два раза превышает размер зерен в стехиометрическом продукте. Введение избыточного титана в исходную смесь уменьшает температуру горения, что приводит к снижению температуры кристаллизации. Первичный продукт реакции обладает большой степенью дефектности по углероду, а значит и более высокую скорость роста зерен по механизму растворения – осаждения и коалесценции. Скоростью роста зерен ТіС можно управлять, изменяя технологические параметры, в частности: плотность шихты, дисперсность порошка титана [13].

Для системы Ti–C экспериментально установлено, что с ростом размера частиц титана средний размер карбидных зерен в компактированных продуктах синтеза увеличивается от 2-3 до 20 мкм. Важным параметром синтеза является плотность исходной смеси титана с углеродом. Изменение ее в диапазоне 0,3-0,65 при любой дисперсности порошка титана приводит к экстремальной зависимости. Весьма важными для объяснения этих закономерностей явились исследования влияния предварительного подогрева шихтовых брикетов на размер зерна карбида титана. Прогрев шихты Ti+C до 300 °C привел к измельчению зерен от 5-6 до 1-2 мкм [78]. Параметры, увеличивающие глубину превращения во фронте горения, приводят к измельчению структуры

синтезируемых продуктов. Напротив, факторы, приводящие к образованию нестехиометрического карбида титана, не смотря на более низкую температуру горения, способствуют формированию крупнозернистого карбида титана [13].

1.3.2 Система Ti – C – Me<sup>(IV-VI)</sup>

Улучшить механические свойства карбида титана можно за счет образования дисперсно-упрочненной структуры. Такой эффект достигается с помощью модифицирования переходными металлами IV-VI групп [29-36, 79].

В процессе CBC-компактирования из-за высоких температур и скоростей горения и последующего охлаждения наблюдаются условия, сходные с закалкой, поэтому в тройных системах Ti–C–Me<sup>(IV-VI)</sup> возможно образование пересыщенных твердых растворов. Отжиг CBC-продуктов способствует выделению избыточных фаз.

Строение тройных диаграмм состояния Ti–Zr–C, Ti–Nb–C и Ti–Mo–C [28] характеризуется широкими областями взаимной растворимости карбидов TiC – ZrC, TiC – NbC и TiC - MoC. Анализ строения тройных диаграмм (рисунок 4) состояния показал, что сплавы расположенные вблизи границы однофазной области твердого раствора на основе карбида титана и двухфазной области твердый раствора на основе карбида титана и двухфазной области твердый раствора на основе карбида титана и двухфазной области и показал, при высоких температурах можно подвергать старению. При старении материалов системы Ti-Zr-C, Ti-Nb-C и Ti – Mo – C можно ожидать выделения карбидных частиц.

Ранее в работах [32-35] авторами было показано, что формирование структуры образцов Ti-Zr-C начинается с плавления титана в волне горения, где цирконий плавится и активно взаимодействует с углеродом. Образуется титанциркониевый карбид, содержащий избыточное количество титана и циркония из-за высоких скоростей структурообразования в волне горения и при последующем охлаждении, а после отжига происходит выделение избыточной βили α-фазы (Ti,Zr) по границам зерен при содержании циркония в образцах до

11.2% (5% ат.) При содержании циркония 10% и 15% ат. формирование структуры также начинается с плавления титана и циркония и образования сложного титан-циркониевого карбида [34].



а





Рисунок 4 – Изотермическое сечение тройных систем: а – система Ti–Zr–C при 1500 °C, б - система Ti–Nb–C при 1500 °C, с - система Ti–Mo–C при 1710 °C

Затем в процессе охлаждения при температурах ниже 1700 °С происходит спинодальный распад сложного карбида и выделение дисперсных частиц твердых растворов на основе ZrC и  $\beta$ -фазы (Ti,Zr). При последующей термообработке количество и размеры выделяющихся фаз увеличиваются. Окончательно основу структуры этих образцов составляют две карбидные фазы: на основе (Ti,Zr)C и на основе (Zr,Ti)C, по границам которых располагаются выделения  $\beta$ -фазы (Ti,Zr).

Процесс структурообразования можно представить следующими схемами: при содержании Zr ≤ 11,9 %

 $(Ti, Zr)_{x}C_{1-x} = (Ti, Zr)_{y}C_{1-y} + z \alpha - (Ti, Zr);$ 

при содержании Zr > 11,9 %

 $(Ti, Zr)_x C_{1-x} = (Ti, Zr)_y C_{1-y} + (Zr, Ti)_z C_{1-z} + m \beta - (Ti, Zr) [34].$ 

Подробно фазо- и структурообразование в волне горения для системы Ti-Nb-C было изучено в работах [32-33, 35]. Температура горения образцов с ниобием составляла 1900-2100 °C, что ниже температуры плавления ниобия (3017 °C [28]). Первоначально, в зоне прогрева плавится титан и происходит его растекание по поверхности сажи и ниобия. В процессе капиллярного растекания начинается реакционная диффузия (растворение) углерода в расплаве титана. По мере насыщение расплава углеродом и ниобием увеличивается тепловыделение, растет температура и происходит образование кристаллов карбида титана. Размеры и количество карбидных фаз увеличиваются в зоне догорания [13, 29, 80]. Затем происходит коалесценция карбидных зерен и их рост по мере растворения избыточного титана и ниобия в TiC<sub>a</sub>. В результате формируется структура, состоящая из карбидных зерен (Ti,Nb)C и  $\beta$ -фазы (Nb,Ti) по границам. Наличие  $\beta$ -фазы на границах раздела (Ti,Nb)C<sub>a</sub> свидетельствует, что ниобий не успевает распределиться по всему объему карбидных зерен.

Процесс структурообразования в системе Ti-Nb-C можно представить следующей схемой:

 $(Ti, Nb)_{x+y}C \rightarrow (Ti, Nb)_xC + \beta - (Nb-Ti)$  [35].

В работе [79] изучены закономерности формирования структуры в системе  $TiC_{\alpha}$  – Мо при варьировании коэффициента  $\alpha$  в пределах от 0,65 до 1,0. При синтезе нестехиометрического карбида титана  $TiC_{0,65}$  растворимость в нем молибдена уменьшается. Это связано с тем, что в процессе растворения молибден уменьшает параметр решетки карбида титана, что приводит к еще большему смещению от стехиометрии. В результате при охлаждении частицы молибдена выпадают внутри карбидных зерен [79, 81-86].

Непрореагированный и нерастворенный в карбиде титана молибден вместе с избытком Ті образует твердый раствор Ті в Мо в виде прослоек, окаймляющих карбидные зерна, что увеличивает параметр решетки Мо. Однако выпадение частиц Мо наблюдается не во всех зернах, что связано с различной стехиометрией карбидных зерен и с различным содержанием в них Мо.

При синтезе TiC<sub> $\alpha$ </sub> + Mo с  $\alpha$  = 1 весь молибден растворяется в зернах карбида титана, понижая параметр его решетки. Внутри зерен TiC наблюдается области, обогащенные Mo [79].

Таким образом, во всех трех системах наблюдается дисперсионное твердение за счет выделения дисперсных частиц (система Ti – Mo – C), твердых растворов (во всех системах), концентрационного расслоения (Ti – Mo – C и Ti – Zr – C).

# 1.3.3 Система Ti – C – Me<sup>VIII</sup>

Керамические композиционные материалы, в том числе сплавы на основе TiC, полученные по технологиям CBC, обладая повышенной твердостью, имеют недостаточную жаростойкость и прочность, что связано с высокой (~ 10%) остаточной пористостью материалов [13-15, 77-78]. Одним из эффективных способов по уменьшению пористости керамических материалов является введение в состав шихты металлов, которые в процессе CBC – компактирования, расплавляясь, заполняют поры и облегчают уплотнение продуктов синтеза [5, 13-15, 87]. Наиболее подробно процесс фазо- и структурообразования исследован для системы Ti – C – Ni в работах [76-78, 88-89].

В работе [89] установлено, что процесс структурообразования сплава 80 % TiC – 20 % Ni (СТИМ-2) многостадийный. В зоне прогрева и на передней границе волны синтеза происходит плавление частиц Ni и растекание его по частицам Ti с образованием никелевой оболочки на титановых частицах. В волне горения наблюдается образование Ni-Ti расплава, который растекается по пористому каркасу, образованному частицами сажи и первичным продуктом реакции с средним размером частиц 0,1-0,5 мкм. В процессе горения содержание жидкой фазы непрерывно уменьшается за счет образования продукта, а расплав обедняется Ti. В жидкой фазе остается лишь Ni с небольшим количеством растворенного Ti. На расстоянии 400-500 мкм от границы фронта горения в зоне догорания зерна TiC увеличиваются за счет коалесценции и механизма растворения-осаждения. После завершения химического превращения продукт

работах [31, 76-78] исследовалось влияние В Ni на структуру образующихся сплавов – TiC – 20 % Ti и TiC – 20 % Ni. Было показано, что зерен TiC в первом сплаве имеют размеры в 2-2,5 раза больше, чем во втором. Так как температура горения смесей одинакова, это означает, что на структуру продуктов горения оказывает влияние состав жидкой фазы, взаимодействующей с частицами сажи. Ni, присутствующий в расплаве [90], уменьшает степень дефектности TiC по углероду. Экспериментально не установлено растекания Ni по поверхности углеродных частиц [91]. Таким образом, образование контакта «Ti-Ni» в шихтовой смеси является условием диффузии Ni в титановый расплав. Количество контактов частиц Ті и Ni в шихтовой смеси зависит от размера частиц, концентрации компонентов и плотности шихты. При образовании продуктов синтеза эти параметры имеют значительное влияние на скорость роста зерен [76-78].

1.3.4 Системе  $Ti - C - Me^{(IV-VI)} - Me^{VIII}$  (на примере Ti-Mo-C-Ni)

Элементный состав многих твердых сплавов описывается системой Ti – C – Me<sup>(IV-VI)</sup> – Me<sup>VIII</sup>, в которой наиболее часто встречающийся добавкой является Ni.

В работе [79] проведено изучение структурообразования в системе Ti–Mo– C–Ni. После CBC- компактирования и охлаждения горячих продуктов синтеза в воде структура сплава состоит из зерен (Ti,Mo)C<sub>α</sub> размером 1-3 мкм и Ni связки, в продуктах сохраняется непрореагировавший графит[79].

При уменьшении скорости охлаждения, наблюдается взаимодействие нестехиометрического карбида (Ti,Mo)C<sub>a</sub> с никелевой связкой по средством диффузией Ti в матрицу и дорастворение несвязанного и разделенного с карбидными зернами углерода в связке. Чем медленнее скорость охлаждения, тем больше Ti переходит в связку. Связку в виде чистого никеля наблюдали в случае резкого охлаждения, в виде Ni<sub>3</sub>Ti при охлаждении на воздухе, в виде Ni<sub>3</sub>Ti и Ti<sub>2</sub>Ni в печи или в песке [79].

Диффузия Ті в Ni связку приводит к обеднению титаном внешних областей карбидного зерна, что при металлографических исследованиях видно, как кольцевая структура (рисунок 5). Установлено наличие ярко выраженной границы из дислокаций несоответствия между внешней оболочкой размером 0,35-0,5 мкм и центральной частью. По результатам микрорентгеноспектрального анализа было показано, что внутри другой фазы наряду с Мо и Тi присутствует Ni, а внутри зерен TiC в сферических зонах повышена концентрация Мо по сравнению с остальными участками зерен карбида. Структура карбидных зерен при дополнительном отжиге не изменяется.



Рисунок 5 – Характерное строение карбидных зерен в сплаве системы Ti–Mo–C– Ni

Причиной возникновения выделений внутри карбидных зерен является распад твердого раствора (Ti,Mo,Ni)C с образованием зон и частиц второй фазы, с повышенным содержанием Ni и Mo по следующей схеме:

 $(Ti,Mo,Ni)C = (Ti_xMo_y)C + (Mo_k,Ni_{Tiz})C$ , где x » z.

1.3.5 Система Ті – С – Ме<sup>(IV-VI)</sup> с металлической связкой (на примере СТИМ-5)

Помимо Ni, возможно легирование и другими элементами: Co, Cr, Al и другими. Ярким примером такой системы материалов – сплав СТИМ-5 [13-15, 29-30], в котором присутствует эффект одновременного дисперсионного упрочнения карбидных зерен и металлической связки в результате протекания управляемого концентрационного расслоения пересыщенных твердых растворов, образующихся в волне горения.

Именно благодаря наличию градиента концентрации азота и молибдена в карбидном зерне стала возможной разработка сплава СТИМ-5. Существенно модифицировать структуру продуктов синтеза можно за счет введения высокодисперсного порошка TiN с размером частиц менее 1 мкм в исходную экзотермическую смесь. На этих частицах TiN осуществляется зарождение и рост карбидной фазы из расплава. Гетерогенное зародышеобразование приводит к формированию карбидных зерен (Ti,Mo)<sub>(х+у)</sub>С размером 1-2 мкм пересыщенных Мо с центральной частью обогащенной азотом. Концентрационное расслоение пересыщенного раствора на основе TiC проходит с образованием избыточной гексагональной фазы карбида молибдена внутри карбидных зерен по следующей схеме:

$$(\text{Ti, Me}^{\text{VI}}_{(x+y)})C \rightarrow (\text{Ti, Me}^{\text{VI}}_{x})C + \text{Me}^{\text{VI}}_{y}C$$
 [1].

Никелевую связку упрочняют за счет добавления Al, что в процессе термообработки «старением» приводит к распаду концентрационному расслоению пересыщенного твердого раствора в результате протекания необратимого ү→ ү превращения. Это также приводит к повышению жаропрочности сплава СТИМ-5.

На рисунке 6 представлена характерная микроструктура сплава СТИМ-5. Можно наблюдать эффект одновременного дисперсионного упрочнения карбидных зерен за счет выделения наноразмерных частиц Мо<sub>у</sub>С внутри зерен

карбонитрида титана, а внутри металлической связки - ү – фазы.

В сплав в небольших количествах вводят Nb или NbC для повышения стабильности прочностных свойств. При растворении ниобия в карбидной фазе, происходит увеличение ее пластичности, а также упрочнение связующей фазы.

Повысить износостойкость СТИМ-5 при обработке резанием со скоростями до 500 м/мин можно путем добавления Сг и Со. Для устранения высокотемпературной деформации независимо от температуры и величины напряжения вводится добавка TiN. Наиболее ярко эффект повышения прочности при ползучести проявляется при температурах около 1000 °С [13, 30].



Рисунок 6 – Характерная сикроструктура сплава СТИМ-5

Морфология карбидных зерен в сплаве СТИМ-5 сохраняется включительно до Т<sub>отж</sub>=900 °C. Отжиг при 1100 °C приводит к рекристаллизации структуры. Зерна карбида сращиваются и нарушается их сферичность. Увеличение объемной доли частиц избыточной фазы карбида молибдена внутри карбидных зерен происходит при термообработке. Так после старения при 900 °C было установлено максимальная концентрация выделений размером 90 нм [13].

Отжиг при 900 °С приводит к повышению износостойкости и твердости

сплава более чем в четыре раза, что и продемонстрировали высокотемпературные измерения твердости и испытания режущих свойств.

Старение при 1100°С приводит к значительному уменьшению значений твердости и, соответственно, к падению работоспособности резцов (до уровня контрольных образцов без термообработки). Это вызвано увеличением объемной доли нанодисперного Mo<sub>y</sub>C в зернах карбидной фазы и выделений дисперсной  $\gamma'$  – фазы в связке. Дальнейшее повышение температуры термообработки вызывает рост зерен и коалесценцию выделений  $\gamma'$  - фазы, в результате чего наблюдается снижение твердости и износостойкости сплава СТИМ-5 [13].

Таким образом, оказывать влияние на макрокинетические параметры горения и процессы фазо- и структурообразования возможно за счет добавления легирующих элементов, создавая новые материалы с необходимым комплексом свойств.

# 1.4 Области применения керметов

Наиболее массовые изделия ИЗ твердосплавных керметов -ЭТО неперетачиваемые режущие пластины, сверла, фрезы и другой инструмент (сплавы СТИМ-ІБ/З, СТИМ-3Б/3, СТИМ-5). Также СТИМ материалы используют для изготовления изделий стойких к тепловому удару (СТИМ-4), окалиностойкие (СТИМ-3В), и для нанесения износостойких защитных покрытий (СТИМ-2)[13].

На сегодняшний день разработаны технологические схемы для синтеза разнообразных изделий, многие из которых невозможно получить другими методами. Примеры таких изделий – это заготовки для зеркал мощных лазеров (твердый сплав TiB-Ti), бесшовные контейнеры для хранения радиоактивных отходов, валки для горячей непрерывной прокатки (СТИМ-4) [14].

Композиционные керамические материалы находят широкое применение в технологии ЭИЛ в качестве электродных материалов. Были составлены предпочтительные варианты сочетания элементов материала легирующего

электрода, обеспечивающие формирование качественного покрытия, по результатам большого количества экспериментов (таблица 2) [1].

Материалы на основе карбидов переходных металлов IV-VI групп и металлокерамика TiCrC и TiCrC+30% (Fe,Cr) применяются для формирования функциональных ЭИЛ-покрытий на вольфрамосодержащих твердых сплавах (BTC), используемых в качестве инструментальных материалов для обработки металлов резаньем [92-95].

Таблица 2 – Варианты сочетаний материалов основы и связки легирующего электрода

| Материал катола                | Материал анода   |   |  |
|--------------------------------|--|---|--|
| ina rophus karoda              | Основа   | Связка  |  |
| Железо и углеродистые<br>стали | Cr, Mo, W, TiC, TiB <sub>2</sub> , TiN,<br>ZrN, Mo <sub>2</sub> C, WC, Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub> ,                      | V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo,<br>MgO, NbC, TaC, TiC, |  |
|                                | $W_2B_5$   | CaO   |  |
| Быстрорежущие стали            | TiC, TiB <sub>2</sub> , TiN, ZrN, WC,<br>W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>   | V, Cr, Co, Ni, W, Mo                          |  |
| Титан и его сплавы             | Cr, Mo, W, Ni, Al, TiC, TiB <sub>2</sub> ,<br>TiN, ZrN, WC, W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> , NiAl,<br>TiAl, N <sub>3</sub> Al | V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo,<br>Al, Zr, Nb          |  |

СТИМ, Материалы марки В том числе дисперсно-упроченные наночастицами, состоящие из тугоплавкой составляющей и связки в количестве до 40%, используются для создания электродов, используемых в технологии электроискрового легирования (ЭИЛ). Примерами материалов данной группы являются сплавы СТИМ-20Н (TiC-Ni), СТИМ-3Б (TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni), СТИМ-3В (TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Fe) и др. [18-25, 37, 47-49, 100]. Так легирование наночастицами СТИМ-40ТА электродных материалов И СТИМ-40НА повышает износостойкость покрытий 8 и 4 раза соответственно по сравнению с

покрытиями из традиционных электродов ВК-8, а по сравнению с T15К6 – в 2,2 и 1,2 раза соответственно [23].

В работе [100] показано, что электроискровая обработка дисперсноупрочненными электродами СТИМ-40НАКНн (TiC–NiAl+NbChaho) и СТИМ-9/20АВн (TiB2–TiAl+Whaho) штампов для горячего прессования из стали 4X5B2ФС во ФГУП ММПП «Салют» (Москва) и из стали 5XHM на заводе турбинных лопаток филиала ОАО «Силовые машины» (С.-Петербург) повысила их стойкость в 2,7-3 раза.

ЭИЛ-Многокомпонентные наноструктурные покрытия находят применение для защиты поверхности изделий и инструмента, подвергающегося одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различным видам износа [50, 96-100]. Это, прежде всего, режущий и штамповый инструмент, прокатные валки, детали авиационных двигателей (бандажные полки, лопатки, переходники), газовых турбин и компрессоров, подшипники скольжения, сопла для экструзии стекла и минерального волокна, системы авиационного и железнодорожного кондиционирования (обтекатели, клапаны, поршни, штоки) [65-69, 101-103]. Также данные материалы предназначены для создания нового поколения силовых установок турбинного типа, используемых отраслях промышленности, как ракетно-космическая В таких техника, авиационное и морское двигателестроение.

Из ряда работ [96-100] стало известно, что использование наноструктурного электрода ВК8 по сравнению с традиционным повышает микротвердость поверхностного слоя более чем в 4 раза, а модуль Юнга в 2,4 раза.

В Минском институте порошковой металлургии были разработаны и получены СВС-порошки многопрофильного назначения для нанесения защитных износо- и коррозионностойких методами газотермического напыления [104].

Анализ опубликованных работ показал, что подбор электродных материалов в настоящее время осуществляется, несмотря на сформулированные

требования к электродным материалам, эмпирическим путем, исходя из каждой конкретной технологической задачи.

В данной работе предлагается разработать новые композиционные ДТ материалы на основе карбида титана в качестве ЭИЛ- электродов для упрочнения поверхностей ответственный деталей и узлов машин.

Основной проблемой использования тугоплавких керамических материалов для ЭИЛ является низкая эрозионная способность, высокая шероховатость и недостаточная сплошность сформированных покрытий [1]. Одним из путей решения указанной проблемы может быть применение электродов, способных К дисперсионному твердению процессе В термообработки с метастабильной сплавов структурой. Выделение упрочняющих частиц не только по границам, но и внутри зерен, увеличивает протяженность межфазных границ, что положительно сказывается на скорости массопереноса электродного материала и качестве формируемых покрытий К (сплошность, толщина, равномерность). с системам возможностью дисперсионного твердения относятся сплавы на основе карбида титана, легированные переходными металлами IV-VI групп Периодической системы элементов, имеющие области ограниченной растворимости. В настоящий момент нет работ посвященных, разработке ДТ электродов для ЭИЛ.

При создании электродных материалов главной задачей является увеличение вклада жидкой фазы в эффект эрозии, в связи с большей реакционной способностью жидкости по сравнению с твердой фазой. Введение оптимального количества относительно легкоплавкой связки позволит усилить эрозию электрода, за счет расплавления связки при ЭИЛ. Связка на никелевой основе превосходно смачивает карбид титана, и, обволакивая зерно тугоплавкой твердой фазы, формирует «кольцевую» структуру сплава.

Из анализа результатов предыдущих исследований следует, что для достижения поставленной цели необходимо провести комплекс исследований:

изучить закономерности влияния металлической связки на параметры горения,

– исследовать процессы фазо- и структурообразования при синтезе и термообработке ДТ материалов систем Ti–Zr–C и Ti–Nb–C;

 изучить механизм фазо- и структурообразования в процессе химических превращений исследуемых систем в волне горения;

– исследовать особенности кинетики массопереноса и механизма формирования покрытий из ДТ электродов на подложках из стали и титанового сплава. Изучить структуру, фазовый состав и свойства покрытий;

– провести опытно-промышленные испытания упроченных изделий и апробацию ДТ СВС- электродные материалы в промышленное производство.

### Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Исходные материалы и подготовка образцов

Для расчета состава шихты системы Ti-Zr-C использовали следующую формулу:

$$(100 - Y)\% X_n + Y\% Me$$
, (4)

где X<sub>n</sub> – состав реакционной смеси в системе Ti–Zr–C;

Y – количество связки в шихте, %;

Me – состав металлической связки: 64,0 % Ni + 24,6 % Co + 6,4 % Al + 5,0 % Cr.

Состав шихты системы Ti–Nb–C рассчитывался аналогичным способом с заменой в формуле (4) X<sub>n</sub> на Z, где Z – состав реакционной смеси в Ti–Nb–C.

Выбранные составы смесей приведены в таблице 3.

Для приготовления шихтовых смесей брали порошки титана, ниобия, циркония, сажи, никеля, кобальта, алюминия и хрома, характеристики которых даны в таблице 4. Взвешивание исходных порошков проводили на технических весах марки ВЛТЭ-500 завода Госметр (Россия).

Приготовление шихты для проведения CBC- процесса осуществляли с использованием планетарной мельницы марки МПП-1 (ООО «ТТД», Россия) (в воздушной среде в герметично закрытых барабанах с рабочим объемом 600 см<sup>3</sup>, с центростремительным ускорением по оси барабана 280 м/с<sup>2</sup>) при соотношении шары материал = 20 : 1 в течение 5 минут (по 1 минуте с интервалом 10 минут).

В качестве материала подложки для осаждения покрытий использовали титановый сплав марки ВТЗ-1 (ГОСТ 19807-91) и сталь марки Х12МФ (ГОСТ 5950-2000), размером 10 x 10 мм и толщиной 5 мм. Составы материалов подложек приведены в таблице 5.

| № состава | Состав<br>реакционной смеси | Y, % |  |
|-----------|-----------------------------|------|--|
| 1         | $X_1^*$                     |      |  |
| 2         | X <sub>2</sub> **           | 5    |  |
| 3         | X <sub>3</sub> ***          |      |  |
| 4         | X <sub>1</sub>              |      |  |
| 5         | X <sub>2</sub>              | 20   |  |
| 6         | X <sub>3</sub>              |      |  |
| 7         | X <sub>1</sub>              |      |  |
| 8         | X <sub>2</sub>              | 30   |  |
| 9         | X <sub>3</sub>              |      |  |
| 10        | $Z^{****}$                  | 5    |  |
| 11        | Z                           | 20   |  |
| 12        | Z                           | 30   |  |

Таблица 3 – Составы смесей

\* X<sub>1</sub> = 77,8% Ti – 11,9% Zr – 10,3% C;

\*\*  $X_2 = 67,7\%$  Ti - 22,5% Zr - 9,8% C;

\*\*\* X<sub>3</sub> = 58,6% Ti – 32,1% Zr – 9,3% C;

\*\*\*\* Z = 58,1% Ti - 32,6% Nb - 9,3% C,

| Исходный материал       | Марка порошка               | Размер частиц,<br>мкм |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Титан (Ті)              | ПТС (ТУ 14-22-57-92)        | менее 60              |
| Ниобий (Nb)             | НБП класс 1 (ГОСТ 26252-85) | менее 40              |
| Цирконий (Zr)           | ПЦрК 3 (ТУ 48-4-31-89)      | менее 60              |
| Углерод технический (С) | П804Т (ТУ 38-1154-88)       | 0,2                   |
| Никель (Ni)             | ПНК (ГОСТ 9722-97)          | менее 71              |
| Кобальт (Со)            | ПК-1 (ГОСТ 9721-79)         | менее 71              |
| Алюминий (Al)           | АСД-1 (ТУ 48-5-226-87)      | 20                    |
| Хром (Cr)               | ПХ-1С (ГОСТ 5905-2004)      | 63                    |

Таблица 5 – Составы материалов подложек

| Материал           | Марка | Состав   |
|--------------------|-------|--|
| титановый<br>сплав | BT3-1 | Ті (основа); 5,5-7,0 % Al; 2,0-3,0 % Mn; 0,8-2,0 % Cr;<br>0,2-0,7 % Fe; 0,15-0,4 % Si; до 0,5 % Zr; до 0,15 O; до<br>0,05 % N; до 0,015 H; до 0,1 % C; до 0,3 % прочих<br>примесей |
| сталь              | Х12МФ | Fe (основа); 1,45-1,65 % C; 0,1-0,4 % Si; 0,15-0,45 %<br>Mn; 11-12,5 % Cr; 0,4-0,6 % Mo; 0,15-0,3 % V; до 0,3<br>% Cu; до 0,35 % Ni; до 0,03 % S; до 0,03 % P                      |

2.2 Термодинамическая оценка возможности СВС- реакции и методика определения параметров горения

2.2.1 Расчет адиабатических температур горения

Термодинамический анализ дает возможность оценить максимальную температуру горения, а также тенденцию изменения состава продуктов горения при изменении состава исходной шихты. Поэтому перед проведением экспериментальных исследований систем предварительно проводили термодинамический расчет.

Расчет адиабатических температур (T<sub>ад</sub>) выполняли с использованием программы "THERMO", разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) [13-15].

При расчете  $T_{ad}$  сплавов Ti–Zr–C и Ti–Nb–C принималось, что реакции протекали последовательно, то есть в зоне горения ведущей реакцией было образование TiC, а реакция образования ZrC и NbC не происходила из-за недостатка C в сплаве. Все тепло, выделяющееся в ходе реакции, расходовалось на нагрев TiC до  $T_{ad}$  и на нагрев и расплавление Ti и связки (Ni, Co, Al и Cr).

2.2.2 Определение температуры и скорости горения

Для определения температуры и скорости горения шихты использовался лабораторный CBC- реактор (рисунок 7).



- форвакуумный насос; 2- вакуумметр; 3- молибденовая печь; 4- электрический блок питания молибденовой печи; 5- термопара; 6- контроллер термопары; 7вольфрамовая спираль; 8- блок питания вольфрамовой спирали; 9- смотровое окно; 10- видеокамера; 11- видеомагнитофон;
- 12- телевизор; 13- образец; 14- керамическая подставка; 15- баллон с аргоном; 16светофильтр; 17- ПК; 18- монитор.

Рисунок 7 – Лабораторный СВС- реактор

Для проведения исследования брали компактные образцы, диаметром 10 мм и высотой 20 мм, полученные методом прессования в стальной разборной прессформе. Давление прессования подбиралось таким образом, чтобы плотность образца составляла 55-60 %.

На керамическую подставку (14) устанавливался образец, снизу в него помещалась вольфрамо-рениевая термопара (13) (ГОСТ Р. 8.585—2001), которая через контроллер термопары (6) была подключена к персональному компьютеру (17), вдоль боковой поверхности образца устанавливалась молибденовая печь (3) с прорезью, которая была подключена к электрическому блоку питания (4).

Сверху образец поджимался вольфрамовой спиралью (7), от которой и происходила инициация горения. Керамическую подставку с образцом помещали в герметичную камеру, из которой при помощи форвакуумного насоса (1) откачивался воздух, затем насос выключался, и камера заполнялась аргоном из баллона (15). При помощи молибденовой печи нагревался до заданной контролировалась при помощи После температуры, которая термопары. выключения нагрева включалась запись на видеомагнитофоне (11), на который шел сигнал с видеокамеры (10). При помощи блока питания происходил нагрев вольфрамовой спирали и поджег образца, одновременно на компьютере запускалась программа, которая считывала данные с термопары и строила график зависимости температуры от времени. Скорость горения определяли по данным скоростной видеосъемки.

2.2.3 Определение эффективной энергии активации процесса

Изменяя температуру горения и скорость распространения волны горения с помощью предварительного подогрева, определяли важнейшую кинетическую характеристику процесса - эффективную энергию активации.

Энергия активации вычисляется по формуле

$$E = 2 \cdot R \cdot tg\alpha \tag{5}$$

где Е - энергия активации,

R - универсальная газовая постоянная,

tg  $\alpha$  – тангенс угла наклона графика зависимости натурального логарифма отношения скорости к температуре горения от величины обратно пропорциональной температуре горения при подогреве (ln(U/T<sub>г</sub>)=f(1/T<sub>г</sub>), рисунок 8).



Рисунок 8 – Приближенное определение эффективной энергии активации процесса CBC

2.2.4 Закалка в клине

Для исследования стадийности процессов фазо- и структурообразования в волне горения применяли закалку волны горения в медном клине методом остановленного фронта горения (ОФГ) [13-15] с последующим исследованием состава и структуры характерных участков ОФГ (рисунок 9).

Реакционная смесь запрессовывалась до заданной пористости в клинообразный вырез разборного медного блока (рисунок 10). В зависимости от требуемого темпа охлаждения выбирался стальной клин необходимого размера. Он представлял собой призму, в основании которой лежит равнобедренный треугольник.



Рисунок 9 – Схема расположения исследуемых зон образца, полученного закалкой в клине

У широкого края клина инициировалось горение (рисунок 9), волна горения распространялась по образцу к узкой части клина. Меняя угол раствора клина, можно было регулировать уровень теплопотерь, тем самым добивалась нужная скорость охлаждения (чем меньше угол  $\alpha$ , тем скорость охлаждения выше). Варьируя угол раствора клина и плотность образца, можно было добиться того, что горение будет замедляться, ускоряться или распространяться стационарно – оптимальный режим для закалки. Горение с постоянной скоростью вносит минимальные искажения в тепловую структуру волны горения, следовательно, закаленные продукты адекватно отражают динамику структурообразования [14].



стальная форма; 2 - медный клин; 3 - стальной калибровочный клин;
 4 - фиксирующие болты.

Рисунок 10 – Общий вид клиновой формы, подготовленной для проведения закалки

По мере продвижения фронта волны горения к узкой части клина удельные теплопотери возрастали, приводя к погасанию волны горения. Таким образом, удавалось достичь скоростей закалки до нескольких тысяч градусов в секунду, а процесс при этом занимал доли секунды.

После выбора необходимых габаритов клина, осуществлялась калибровка медной формы: стальной клин фиксировался в отверстии медного блока при помощи болтов, расположенных на корпусе (рисунок 10). Затем стальной клин извлекался из формы, и в образовавшееся отверстие засыпалась заранее подготовленная и взвешенная смесь. Толщина слоя порошка была равномерна по длине отверстия, чтобы исключить неравномерную плотность при прессовании. Контроль равномерности насыпанного порошка осуществлялся визуально.

Затем стальной клин был установлен в раствор медного блока, и вся форма была перенесена под механический пресс, где проводилось прессование.

После прессования медный блок с образцом переносился на установку для инициирования процесса горения. В образец устанавливается спираль поджига и осуществляется СВС- синтез.

2.3 Получение дисперсионно-твердеющих СВС- материалов методом силового СВС- компактирования

2.3.1 Синтез СВС- материалов по технологии силового СВСкомпактирования

Прессование исходного шихтового брикета из предварительно подготовленной шихты осуществляли в цилиндрических пресс-формах диаметром 78 мм. Давление прессования подбиралось так, чтобы относительная плотность брикета составляла 55-60 %. Время выдержки под давлением варьировалось от 4 до 15 с.

Для получения компактных продуктов синтез проводили в реакционной пресс-форме на гидравлическом прессе марки ДА-1532Б фирмы ОАО «Гидропресс» (Россия) с максимальным усилием прессования 1600 кН. При этом, в качестве среды, передающей давление, использовался просушенный речной песок с размером частиц от 200 до 800 мкм. Сразу после завершения процесса горения на горячие продукты синтеза прикладывали давление: при диаметре заготовок 78 мм давление прессования составляло 6,9 МПа.

Значения, полученные в результате проведения оптимизации технологических параметров процесса силового CBC- компактирования для получения композиционных мишеней в системе Ti–Zr–C + связка и Ti–Nb–C + связка, указаны в таблице 6.

По окончании процесса CBC- компактирования пресс-форма разгружалась, и горячие заготовки охлаждались в песке на воздухе. После охлаждения заготовки мишеней подвергали механической обработке (шлифованию опорных плоскостей) на плоскошлифовальном станке до толщины 5-10 мм.

Таблица 6 – Технологические параметры процесса силового CBCкомпактирования

| № образца | зца Давление Время задержки, |         | Время выдержки     |
|-----------|------------------------------|---------|--------------------|
|           | компактирования,             | секунды | (горячих продуктов |
|           | МПа                          |         | синтеза) под       |
|           |                              |         | давлением, секунды |
| 1         | 11,8                         | 6,5     | 20                 |
| 2         | 11,8                         | 10      | 20                 |
| 3         | 11,8                         | 9,2     | 6                  |
| 4         | 11,8                         | 6,9     | 20                 |
| 5         | 11,8                         | 8,0     | 20                 |
| 6         | 11,8                         | 8,0     | 20                 |
| 7         | 11,8                         | 7,3     | 20                 |
| 8         | 11,8                         | 8,0     | 20                 |
| 9         | 11,8                         | 8,3     | 20                 |
| 10        | 11,8                         | 9,0     | 20                 |
| 11        | 11,8                         | 7,0     | 20                 |
| 12        | 11,8                         | 7,0     | 12                 |

2.3.2 Термообработка

Было проведено старение образцов в вакууме (p = 1,33·10<sup>-2</sup> Па) в электропечи сопротивления шахтной вакуумной лабораторной марки СШВЛ-0,6.2/1БИ2-IPOO (ОАО «Бийский завод «Электропечь», Россия). Для образцов системы Ti–Zr–C термообработка проводилась при 900 °C в течение 4 часов, для образцов системы Ti–Nb–C – при 850 °C в течение 1 часа.

2.4 Анализ состава и структуры полученных образцов

2.4.1 Рентгенофазовый анализ

Съемку рентгеновских спектров выполняли на многоцелевом рентгеновском дифрактометре Geigerflex (Rigaku, Япония) с монохроматизированным излучениием Cu-K<sub> $\alpha$ </sub>. Съемка велась в режиме шагового сканирования в интервале 2 $\theta$  = 10 ° – 110 °, шаг съемки составлял 0,1°, экспозиция на точку съёмки 2 – 4 с.

Обработка результатов проводилась в автоматическом режиме с помощью специального пакета программ, разработанного в МИСиС [105], использующего данные картотеки JCPDS.

В данной работе был определен фазовый состав образцов и периоды решеток карбидных фаз.

Абсолютная ошибка определения периода решетки составляла 5·10<sup>-5</sup> нм [105].

2.4.2 Приготовление металлографических шлифов и металлографические исследования

Металлографические шлифы готовили на установке Rotopol-21 с приставкой для автоматического шлифования Rotoforce фирмы Struers, Дания. Для финишной доводки шлифа использовались алмазные суспензии с крупностью алмазного зерна  $D_{алмазa} = 9$ , 6, 3,1 мкм и оксидную суспензию с  $D_{Al2O3} = 10$  нм.

Для выявления микроструктуры шлифы подвергали травлению водным раствором смеси кислот: плавиковой и азотной (2 % HNO<sub>3</sub> + 2 % HF + 96 % дистиллированной воды в течение (30–60) секунд.

Для исследования микроструктуры металлов и композиционных материалов использовали световой микроскоп NEOFOT 32 фирмы Carl Zeiss, Германия (большой фотомикроскоп отраженного света дает увеличение от 6,3 до 2000 крат) с программой анализа изображения «ImageScope Colour M».

Обработка изображения и измерение линейных размеров фазовых и структурных составляющих осуществляли с помощью программы ImageScope М, которая предназначена для улучшения качества изображений, калибровки размеров, ручных и автоматических измерений по изображениям,

статистической обработке и экспорта результатов измерения. Погрешность измерения размеров структурных составляющих, рассчитанная как половина минимального деления измерительной шкалы на окуляре, колебалась в диапазоне 0,0025 – 0,0063 мм. [106].

# 2.4.3 Электронная микроскопия

Микроструктуру образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии установке S-3400N (Hitachi, Япония) системой на c (MPCA) микрорентгеноспектрального анализа элементного состава рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Относительные ошибки при проведении количественного анализа зависит от содержания фазы: при содержании фазы 20-100 % ошибка ( $\delta$ ) составляет 2 %, при 5-20 %  $\delta = 4$  %, при 1-5 % δ = 10-20 %, при 0,2-1 % δ = 50-100 %. Также в работе использовалась установка просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) JEM-2100 (фирма JEOL, Япония). Подготовка фольг для ПЭМ- исследований осуществлялась по стандартной методике на установке GATAN Model 691 (PIPS - устройство для прецизионного травления) (JEOL, Япония). Образцы остановленных фронтов горения (ОФГ), полученных закалкой в клине, изучали на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе сверхвысокого разрешения ULTRA Plus (Carl Zeiss, Германия). Сформированные покрытия исследовали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония).

# 2.5 Определение физико-механических свойств СВС- материалов

Исследования проводились в лаборатории, аккредитованной в соответствии с требованиями Международного стандарта ИСО/МЭК 17025:2005 (ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009). Номер аттестата аккредитации ААС.А.00060 (Приложение А).

# 2.5.1 Определение плотности и пористости

Пикнометрическую плотность полученных СВС- материалов ( $\rho_{пикн}$ ) определяли методом пикнометрического взвешивания на установке марки AccuPyc 1340 (Micromeritics, CША) с точностью 10<sup>-3</sup> г/см<sup>3</sup> [107], предназначенной для высокоскоростного и высокоточного измерения объема и вычисления истинной плотности порошков, твердых материалов, паст, концентрированных суспензий и жидкостей с низким давлением пара, имеющих объемы от 1 до 70 см<sup>3</sup>. Измерение объема проводилось в специальной калиброванной камере, объемом 10 см<sup>3</sup> и наполненной гелием. В процессе анализа газ проникает в самые мельчайшие поры образца, и образец вытесняет объем газа, равный объему только истинно твердой фазы.

Программное обеспечение AccuPyc пикнометра вычисляло плотность образца по его предварительно введенной массе. Анализ оценки точности в процессе измерения автоматически заканчивался после 10 успешных измерений с заданным пользователем допуском (стандартным отклонением).

Для определения плотности (р<sub>э</sub>) исследуемых материалов использовали метод гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 на аналитических весах марки GR-202 фирмы AND (Япония) с точностью 10<sup>-4</sup> г [108].

Для каждого образца проводилось по 10 измерения плотности, полученные данные обрабатывали статистически по формулам (6):

$$x = x_{cp} \pm \sigma,$$

$$x_{cp} = \frac{\sum x_i}{n},$$

$$\sigma = \frac{x_i - x_{cp}}{\sqrt{n(n-1)}}$$
(6)

где n - число измерений,

х - значение твердости,

σ - нормальное отклонение среднего арифметического.

Остаточную пористость (Пост) рассчитывали по формуле (7):

$$\Pi_{o\ c} = \prod_{m} \left( 1 - \frac{\rho_{3}}{\rho_{\kappa}} \right) \cdot 1 \quad 0$$
(7)

где: П<sub>ост</sub> – остаточная пористость, %;

 $\rho_{\rm 9}$  – экспериментальная плотность, г/см<sup>3</sup>;

 $\rho_{\kappa}$  – плотность компактного материала, г/см<sup>3</sup>.

# 2.5.2 Измерение твердости

Для исследуемых материалов определяли твердость по Виккерсу (ГОСТ 2999-75) с помощью цифрового твердомера марки HVS-50 (Time Group, Китай).

Для каждого образца проводилось по 10 измерений твердости при нагрузке 10 кг, действовавшей 10 секунд. Полученные данные обрабатывали статистически по формулам (6).

2.5.3 Измерение предела прочности при трехточечном изгибе

Испытания образцов на трехточечный изгиб проводили по ГОСТ 20019-74 на универсальной испытательной сервогидравлической машине марки LF-100 kN (Walter+Bai AG, Швейцария) с внешним цифровым контроллером (EDC). Прибор был подключен к компьютеру с программным обеспечением («DIONPro»), позволяющим осуществлять автоматическую регистрацию и статистическую обработку результатов испытания на трехточечный изгиб. Тип образца - плоский, прямоугольного сечения (5×5 мм). Расстояние между опорами L = 30 мм. Радиус закругления опоры  $R_{on} = 2,5$  мм, ножа –  $R_{Hoжa} = 2,5$  мм. Скорость опускания ножа 1 мм/мин.

Значение модуля упругости Е также выдавалось программой «DIONPro», определенное по ГОСТ 1497-84 графическим способом.

Относительная погрешность при проведении испытаний по определению предела прочности при изгибе, оцененная по среднеквадратичному отклонению, составила 8-12 %.

2.6 Определение теплофизических свойств СВС- материалов

2.6.1 Определение теплоемкости

Измерение теплоемкости материалов осуществляли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия).

Печь ДСК состояла из цилиндрического теплопроводного серебряного блока со встроенным нагревателем, который создает однородное, симметричное (3D-симметрия) температурное поле в измерительной ячейке. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. Образцы представляли собой измельченные продукты CBC-синтеза.

2.6.2 Определение теплопроводности

Теплопроводность материалов электродов проводили на анализаторе теплопроводности LFA 447 NanoFlash (NETZSCH, Германия).

Экспериментально измеряемой характеристикой тепловых свойств материала была его температуропроводность *а*. Измерение температуропроводности было основано на методе вспышки [110].

Образец в форме шайбы помещался в держатель, который с помощью подъемной системы располагался в печи. После установления заданной температуры измерения на фронтальную сторону образца подавался импульс ксеноновой лампы. После поглощения энергии образцом в нем происходило выравнивание температуры. При этом с помощью ИК-детектора регистрировалось относительное изменение температуры на обратной стороне образца.

Математический анализ этого изменения температуры со временем позволил определить температуроводность *а* (при адиабатических условиях):

$$a = 0.1388 \cdot l^2 / t_{0.5} \tag{8}$$

где 1-толщина образца (в миллиметрах),

t<sub>0,5</sub> - время (в секундах) достижения 50% значения от максимальной температуры.

#### Температурная зависимость теплопроводности определялась как

$$\lambda(T) = a(T) \cdot \rho(T) \cdot C_p(T), \tag{9}$$

где а – температуроводность,

 $\rho = m/V$  - плотность,

С<sub>р</sub> - удельная теплоемкость.

### 2.7 Определение жаростойкости

Жаростойкость оценивали по привесу окисленных на воздухе в электропечи марки СШОЛ 1.1,6/12-МЗ образцов на основании ГОСТ 6130-71. Образцы представляли собой штабики с квадратным сечением  $5 \times 5$  мм и длинной 15 мм, которые предварительно были отшлифованы на алмазных пастах с различной дисперсностью поликристаллических алмазов. Исследования проводили при температуре 900 °C. Продолжительность эксперимента составляла 30 часов. Привес образцов определяли на аналитических весах марки GR-202 (AND, Япония) с точностью  $10^{-4}$  г через 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4, 6 часов и далее каждые 6 часов эксперимента.

### 2.8 Методика получения и исследования ЭИЛ- покрытий

# 2.8.1 Оборудование для ЭИЛ

Для исследования электроэрозионных процессов в материалах системы Ti-Zr-C-связка и Ti-Nb-C-связка использовали универсальный стенд «Alier-Metal 2002». Эксперименты проводились при частоте вибровозбудителя 600 Гц. Значения частотно-энергетических параметров режимов, используемых в работе, приведены в таблице 7. Покрытия наносили на воздухе.

| $N_{0}N_{0}$ | Амплитудное | Частота   | Ллительность     | Энергия единичного |
|--------------|-------------|-----------|------------------|--------------------|
|              | значение    | импульсов | импульсов        | импульсного        |
|              | тока        | тока      | $TOK2(\tau)$ MKC | разряда            |
|              | (I), A      | (f), Гц   | тока (т), мкс    | (Р), Дж            |
| 1            | 160         | 500       | 25               | 0,06               |
| 2            | 170         | 1500      | 25               | 0,085              |
| 3            | 170         | 3000      | 25               | 0,085              |
| 4            | 240         | 1000      | 25               | 0,12               |
| 5            | 200         | 300       | 50               | 0,2                |
| 6            | 200         | 500       | 50               | 0,2                |

Таблица 7 – Частотно-энергетические режимы ЭИЛ (стенд «Alier-Metal 2002»)

### 2.8.2 Исследование кинетики массопереноса электродных материалов

Для теоретической оценки характера взаимодействия между электродом и подложкой по формуле (10) был рассчитан критерий Палатника [111] для исследуемых пар электродов и подложек:

$$\frac{\tau_a}{\tau_k} \cong \frac{C_a \rho_a \lambda_a (T_a - T_0)^2}{C_k \rho_k \lambda_k (T_k - T_0)^2}$$
(10)

где  $\tau_a$  и  $\tau_k$  – периоды, соответствующие начальным стадиям образования очагов плавления и испарения в зоне разряда на аноде и катоде,  $C_{a,\kappa}$  – теплоемкость, Дж/(кг·К);  $\rho_{a,\kappa}$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda_{a,\kappa}$  – теплопроводность, Вт/(м·К);  $T_{a,\kappa}$  – температура кипения, К;  $T_0$  – температура окружающей среды, К [2].

Для расчета указанного критерия было проведено измерение плотности, теплоемкости и теплопроводности материала электродов (анодов). Для материалов подложек (катодов) использовались справочные данные по теплофизическим свойствам материалов [112-113].

Кинетику массопереноса (удельную эрозию анода и удельный привес катода) определяли гравиметрическим методом на весах марки KERN 770 с точностью 10<sup>-4</sup> г в течение 10 минут (через каждую минуту легирования). Суммарный привес катода ΣΔk (см<sup>3</sup>) [1] определяли по формуле (11):

$$\Sigma \Delta k = \frac{\left(\Delta k_1 + \Delta k_2 + \dots + \Delta k_i\right)}{\rho},\tag{11}$$

где  $\Delta k_i$  – привес катода за i-ю минуту легирования, г;

i = 1, 2...i – номер минуты легирования;

 $\rho$  – плотность электродного материала, г/см<sup>3</sup>.

Аналогично рассчитывали суммарную эрозию анода  $\Sigma\Delta a$ .

Коэффициент переноса электродного материала (К<sub>п</sub>) рассчитывали по формуле (12):

$$K_n = \frac{\Sigma \Delta k}{\Sigma \Delta a} \,. \tag{12}$$

### 2.8.3 Определение шероховатости поверхности

Исследование шероховатости покрытий проводили на профилометре марки «Абрис-ПМ7» (ООО «Абрис», Россия). Радиус кривизны вершины щупа составлял 10 мкм. Действие прибора основывается на ощупывании неровностей измеряемой поверхности алмазной иглой и преобразовании колебаний щупа датчика в колебания электрического напряжения, пропорциональные этим колебаниям. Колебания напряжения обрабатывались в отсчетном устройстве и персональном компьютере, и результат обработки выводились как в цифровом и, так и графическом виде на экран монитора компьютера.

Шероховатость (среднее арифметическое отклонение профиля Ra) определялась в соответствии с ГОСТ 2789-73.

# 2.8.4 Измерение микротвердости покрытий

Измерение микротвердости [114] покрытий выполнены на приборе ПМТ-3М (ОАО «ЛОМО», Россия) на поперечных шлифах в соответствии с методикой, установленной по ГОСТ 9450-76 с использованием в качестве индентора четырехгранной пирамиды с углом в вершине 136° при нагрузках на него в 50 г и времени выдержки под нагрузкой 10 с.

### 2.8.5 Исследование жаростойкости ЭИЛ-покрытий

Жаростойкость покрытий оценивали по привесу окисленных на воздухе образцов (ГОСТ 6130-71) в электропечи марки СШОЛ 1.1,6/12-М3. Электроискровые покрытия наносили на все грани образцов. Исследования проводили при температуре 750 °C (для образцов системы Ti–C–Zr со связкой) и 800 °C (для образцов системы Ti–C–Nb со связкой), продолжительность эксперимента составляла 30 часов. Привес образцов определяли на аналитических
весах марки GR-202 (AND, Япония) с точностью 10<sup>-4</sup> г через 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4, 6 часов и далее каждые 6 часов эксперимента.

2.8.6 Трибологические исследования покрытий

Трибологические исследования проводились на трибометре фирмы «CSM Instruments» по схеме «шарик-диск» [115] с возвратно поступательным движением. В качестве контртела использовали шарики из сплава WC – 6 % Со, диаметром 3 мм. Линейная скорость образцов с покрытием составляла 10 см/с, нагрузка – 1,0 H, длина пробега контртела – 100 м, длина бороздки износа – 8 мм. Диаметр пятна износа контртела – шарика определяли на оптическом микроскопе Axiovert 25. Результаты измерений были обработаны с помощью компьютерной программы InsrtumX.

После прекращения испытания проводилось определение скорости износа образца по формуле (13):

$$W = \frac{V}{H \cdot l},\tag{13}$$

где: W – скорость износа,  $MM^{3}H^{-1}M^{-1}$ ;

V - объем удаленного материала, мм<sup>3</sup>;

Н – нагрузка, Н;

1 – путь трения, м.

Объем удаленного материала (V) рассчитывали по формуле (14):

$$V = s \cdot L \,, \tag{14}$$

где: L – длина окружности, мм;

s – площадь сечения канавки износа, мм<sup>2</sup>.

Площадь сечения определяли по правилу средних ординат [116], используя профиль сечения канавки износа, полученный на оптическом профилометре WYKO NT 1100 (Veeco Instruments, CША).

## Глава 3. ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ Ті–Zr–С СО СВЯЗКОЙ И ЭИЛ-ПОКРЫТИЯ ИЗ НИХ

3.1 Влияние связки на механизм горения

3.1.1 Термодинамический расчет для системы Ti-Zr-C

С помощью программы THERMO была рассчитана адиабатическая температура горения (T<sub>ад</sub>) многокомпонентных смесей порошков Ti–Zr– C+связка (таблица 8).

| Nº coc              | № состава 1 |      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|---------------------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Кол-во связки,<br>% |             |      | 5    |      |      | 20   |      |      | 30   |      |
| c. %                | Ti          | 73,8 | 64,3 | 55,6 | 61,9 | 53,9 | 46,7 | 54,4 | 47,3 | 41,0 |
| , mac               | Zr          | 11,3 | 21,4 | 30,5 | 9,5  | 18,0 | 25,6 | 8,3  | 15,8 | 22,5 |
| ИХТЫ                | C           | 9,9  | 9,3  | 8,9  | 8,3  | 7,8  | 7,4  | 7,3  | 6,9  | 6,5  |
| юй ш                | Ni          | 3,2  | 3,2  | 3,2  | 13,0 | 13,0 | 13,0 | 19,2 | 19,2 | 19,2 |
| сходн               | Co          | 1,2  | 1,2  | 1,2  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 7,4  | 7,4  | 7,4  |
| гав и               | Al          | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 1,3  | 1,3  | 1,3  | 1,9  | 1,9  | 1,9  |
| Coc                 | Cr          | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,5  | 1,5  | 1,5  |
| Т <sub>ад</sub> ,   | °C          | 1920 | 1921 | 1949 | 1836 | 1833 | 1840 | 1775 | 1778 | 1772 |

Таблица 8 – Результаты расчета адиабатической температуры

С повышением количества металлической инертной связки в шихте происходит снижение адиабатической температуры, что связано с потерей значительной части энергии на ее прогрев и расплавление, т.к. вклад

экзотермической реакции образования интерметаллидов незначителен. С ростом концентрации связки до 30 % температура горения уменьшается на 145-177°С.

Приведенные расчеты адиабатической температуры и равновесных составов фаз носят оценочный характер, поскольку не учитывают возможных теплопотерь и могут отличаться от реальных.

3.1.2 Исследование влияния связки на температуру и скорость горения

В таблице 9 приведены экспериментальные значения температуры T<sub>г</sub> и скорости горения U<sub>г</sub> для системы Ti–Zr–C со связкой.

| № состава | T <sub>r</sub> , °C | U <sub>г</sub> , см/с |
|-----------|---------------------|-----------------------|
| 1         | 1803                | 0,92                  |
| 2         | 1710                | 0,91                  |
| 3         | 1739                | 0,67                  |
| 4         | 1720                | 0,66                  |
| 5         | 1700                | 0,98                  |
| 6         | 1707                | 0,55                  |
| 7         | 1712                | 0,66                  |
| 8         | 1690                | 0,86                  |
| 9         | 1705                | 0,54                  |

Таблица 9 – Температуры и скорости горения смесей Ti-Zr-C со связкой

Экспериментальные значения  $T_{\Gamma}$  показывают, что с повышением содержания связки уменьшается температура CBC- реакции, что соответствует результатам термодинамического расчета температуры горения. С ростом концентрации связки до 30 % температура горения понижается, но остается выше температуры плавления титана (1671 С [113]) Таким образом, в процессе синтеза материалов системы Ti–Zr–C со связкой в волне горения происходит

расплавление Ті и его растекание по саже с образованием первичных зерен ТіС по жидкофазному механизму.

Одновременно с этим плавятся и другие легкоплавкие компоненты системы: Ni, Co и Al ( $T_{nn}$  (Ni) = 1453 °C,  $T_{nn}$  (Co) = 1495 °C,  $T_{nn}$  (Al) = 660 °C [113]). Тугоплавкие элементы, такие как Zr, Cr ( $T_{nn}$ (Zr) = 1852 °C,  $T_{nn}$  (Cr) = 1857 °C [113]) и сажа растворяются в образовавшемся расплаве.

Влияние концентрации связки на скорость горения представлено на рисунке 11.



Рисунок 11 – Влияние количества связки на скорость горения: а – состав

Анализ кривых показал, что при повышении содержания связки с 5 до 30 % скорость горения уменьшается в 1,5 раза для смесей X<sub>1</sub> и в 1,2 раза для образцов состава X<sub>3</sub>. Это связано с термодинамическим и кинетическим влиянием связки. Термодинамическое влияние обусловлено уменьшением температуры горения, а кинетическое – блокирование расплавом связки части реакционной поверхности нерасплавленных частиц Zr и сажи. 3.1.3 Исследование влияния температуры подогрева на скорость и температуру горения

Для оценки эффективной энергии активации и определения лимитирующей стадии процесса горения исследованы зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры  $T_0$  (рисунок 12 и Рисунок 13). Показано, что с ростом  $T_0$  температура и скорость горения увеличиваются. Для состава  $X_1$  с 5 % связки температура горения увеличивается с 1800 °C до 2150°°C, то есть на 350 °C, а скорость возрастает в 1,8 раза. Для шихты с тем же составом  $X_1$  и 30 % связки (состав 7) разница температур горения составляет ~ 200 °C, а скорость возрастает в 1,6 раза.





Рисунок 12 – Влияние начальной температуры на адиабатическую (пунктирная линия) температуру и температуру горения (сплошная линия) для состава X<sub>1</sub> (77.8% Ti – 11.9% Zr – 10.3% C): а – с 5 % связки, б – с 30 % связки



To, °C

500

Рисунок 13 – Зависимость скорости горения  $U_r$  от начальной температуры  $T_0$  для состава  $X_1$  (77.8% Ti – 11.9% Zr – 10.3% C): a – c 5 % связки, б – с 30 % связки

На основании измерений температуры и скорости горения при предварительном нагреве шихтовой смеси были определены эффективные энергии активации (таблица 10).

Таблица 10 – Экспериментально определенные эффективные энергии активации смесей Ti–Zr–C со связкой

| Состав         | Эффективная энергия активации, кДж/моль |              |             |  |  |  |
|----------------|---|--------------|-------------|--|--|--|
| шихтовой       | 5 % CB82KH                              | 20 % связки  | 30 % связки |  |  |  |
| смеси          | 5 /0 CDASKI                             | 20 /0 CDASKH |             |  |  |  |
| X <sub>1</sub> | 282                                     | 124          | 166         |  |  |  |
| X <sub>2</sub> | 236                                     | 109          | 145         |  |  |  |
| X <sub>3</sub> | 251                                     | 133          | 158         |  |  |  |

Эти значения эффективной энергии активации свидетельствуют о том, что процесс горения в системе Ti–Zr–C-металлическая связка лимитируется реакционной диффузией в расплаве [117].

3.2 Влияние связки на фазо- и структуктурообразование

## 3.2.1 Исследование ОФГ

Сплавы системы Ti–Zr–C условно можно разделить по составу шихтовых смесей на две группы. Составы первой группы (составы № 1, 4 и 7) с содержанием Zr не более 11 % по данным диаграммы состояния Ti–Zr–C [28] при всех температурах должны находиться в однофазной области, т.е. в данных твердых растворах трудно ожидать концентрационного расслоения. Во второй группе, куда входят сплавы № 2, 3, 5, 6, 8 и 9 с Zr > 11 %, образование пересыщенного твердого раствора и последующее концентрационное расслоение возможны.

Металлическая связка может оказать существенно влияние, как на параметры CBC- процесса, так и на процесс фазообразования продуктов синтеза. Для исследования стадийности процессов фазо- и структурообразования в волне горения дисперсионно-твердеющих материалов в системе Ti–Zr–C со связкой были проведены эксперименты по закалке волны горения в медном клине методом остановленного фронта горения (ОФГ) [13] с последующим исследованием структуры и состава характерных участков ОФГ (рисунок 9).

На рисунке 14 а приведена микроструктура участка закаленного образца № 1 в зоне прогрева. В этой зоне присутствуют еще не расплавившиеся (исходные) частицы Тi, Zr, Ni, Co и Cr размером 10-70 мкм, округлые алюминиевые частицы размером 4-20 мкм, а также мелкие частицы углерода (< 0,2 мкм). На следующем рисунке 14 б в зоне горения можно наблюдать застывший расплав и первичные зерна карбидов.



Рисунок 14 – Микроструктура ОФГ образца № 1: а – зона прогрева; б – зона горения; в – зона догорания (конечный продукт)

Исходя из данных микрорентгеноспектрального анализа, результаты которого представлены в таблице 11, расплав (т. 2, рисунок 14 б) состоит из титана и компонентов металлической связки с растворенным углеродом и цирконием. Мелкие округлые зерна размером 0,2 – 0,7 мкм принадлежат карбидным фазам (т. 1 и 3, рисунок 14 б). Конечный продукт (рисунок 14 в)

состоит из более крупных карбидных зерен (2 – 4,5 мкм) и прослойки из металлической связки (0,07 – 0,3 мкм). Рост карбидных зерен происходит по механизму коалесценции [13] и диффузионных процессов в зоне догорания при охлаждении.

| Область      |       | Содержание элементов, % |       |       |       |      |      |  |
|--------------|-------|-------------------------|-------|-------|-------|------|------|--|
| исследования | Ti    | Zr                      | С     | Ni    | Co    | Al   | Cr   |  |
| 1            | 78,26 | 3,69                    | 18,04 |       |       |      |      |  |
| 2            | 12,47 | 2,74                    |       | 50,11 | 32,22 | 1,65 | 0,81 |  |
| 3            | 76,88 |                         | 23,12 |       |       |      |      |  |
| 4            | 71,73 | 6,85                    | 21,42 |       |       |      |      |  |
| 5            | 16,69 | 5,26                    |       | 45,27 | 30,77 | 1,48 | 0,53 |  |

Таблица 11 – Состав областей ОФГ (рисунок 14)

Структура ОФГ образца № 9 с 22,5 % Zr и 30 % связки представлена на рисунке 15, а состав исследуемых областей в таблице 12. Хорошо виден образовавшийся карбидный каркас (рисунок 15 а, т. 3), состоящий из округлых карбидных зерен размером 0,25-0,75 мкм, покрытый застывшей растекшейся связкой (т. 1). Расплавленная связка до момента ее полной кристаллизации под действием капиллярных сил и внешнего давления распределяется по объему карбидного каркаса (т. 1 и 2). В закристаллизовавшемся расплаве содержатся все компоненты, которые не вошли в состав карбидных фаз. В процессе затвердевания связки возможно как взаимодействие между ее компонентами с образованием интерметаллидов, так и образование пересыщенных растворов. Как показало исследование связки в точках 1, 2 и 4, ее состав неоднороден, что приводить при последующей термообработке к выделению может ИЛИ растворению избыточных фаз. Окончательная структура материала формируется в процессе охлаждения продуктов горения (рисунок 15 б) и определяется как скоростью охлаждения, так и градиентом концентраций.



Рисунок 15 – Микроструктура ОФГ образца №9: а – зона горения; б – конечный

продукт

| Область      | Содержание элементов, % |       |       |       |       |      |      |
|--------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| исследования | Ti                      | Zr    | C     | Ni    | Со    | Al   | Cr   |
| 1            | 26,12                   | 18,13 |       | 32,57 | 21,83 | 0,85 | 0,50 |
| 2            | 12,70                   | 10,21 |       | 45,00 | 27,68 | 2,98 | 1,43 |
| 3            | 76,59                   |       | 23,41 |       |       |      |      |
| 4            | 28,00                   |       |       | 53,63 | 18,17 | 0,20 |      |
| 5            | 82,49                   | 10,98 | 6,53  |       |       |      |      |
| 6            | 13,49                   | 64,98 | 21,53 |       |       |      |      |

| Таблица | 12 - | Состав | областей  | ΟΦΓ       | (писунок 15 | ) |
|---------|------|--------|-----------|-----------|-------------|---|
| гаолица | 12 - | COUTAB | 00Jac len | $0\Psi I$ | (pheynox 15 | ) |

По данным исследования (таблица 12) закаленный сплав №9 после горения является трехфазным: наблюдаются зерна карбида (Ti, Zr)C размером 0,4-0,9

мкм (т. 5 на рисунке 15 б), зерна карбида (Zr,Ti)C размером 0,3-0,7 мкм (т. 6 на рисунке 15 б) и металлическая связка 0,2-0,9 мкм (т. 4 на рисунке 15 б).

Таким образом, в зонах прогрева и горения образуется расплав из элементов связки, титана и циркония, из которого по мере растворения углерода выделяются и быстро растут карбидные кристаллы. Как видно из рисунка 15 а, в зоне горения карбидные зерна достигают нескольких сотен нанометров, оставаясь погруженными в расплав. При содержании Zr более 22,5 % и количестве связки 20-30 % за фронтом горения наблюдается распад карбидной фазы на две изоструктурные фазы, основу которых составляют карбиды титана и циркония. При этом состав связки неоднороден.

3.2.2 Анализ фазового состава и кристаллической структуры

Исследование фазового состава и кристаллической структуры фаз для синтезированных материалов Ti–Zr–C со связкой при варьировании содержания Zr и связки показало, что во всех продуктах синтеза с 5 % связки образуются карбид титана и фаза Лавеса (Ni,Co)(Ti,Zr)<sub>2</sub> (таблица 13, сплав № 1). При увеличении содержания Zr (состав X<sub>2</sub>) период решетки (Ti,Zr)C увеличивается с 0,4334 до 0,4362 нм (таблица 13, сплав № 2), что обусловлено возрастанием доли Zr в твердом растворе на основе TiC. Кроме того, наблюдается образование карбидной фазы (Zr,Ti)C с параметром 0,451 нм. Дальнейшее повышение концентрации Zr (состав X<sub>3</sub>) в сплаве № 3 приводит к увеличению карбидной фазы на основе циркония (Zr,Ti)C с параметром 0,459 нм. Содержание интерметаллидной фазы в связке сплавов № 1-3 составляет 6-7 %, что соответствует шихтовому составу смеси (таблица 3) и данным микроанализа (таблица 11).

Продукты синтеза, полученные из смеси X<sub>1</sub> с 20 – 30% связки (сплавы № 4 и 7), являются двухфазными и состоят из карбида (Ti,Zr)С и интерметаллида Ti(Ni,Co).

Таблица 13 – Фазовый состав продуктов синтеза из смесей № 1, 2 и 3 системы Ti-Zr-C с 5 % связки

|         |                      | (Ti,Zr)C |          | (2    | Zr,Ti)C  | (Ni,Co)(Ti,Zr) <sub>2</sub> |          |  |
|---------|----------------------|----------|----------|-------|----------|-----------------------------|----------|--|
| N⁰      | Состав               | Bec.     | Параметр | Bec.  | Параметр | Bec.                        | Параметр |  |
| состава | Coerub               | доля,    | решетки, | доля, | решетки, | доля,                       | решетки, |  |
|         |                      | %        | HM       | %     | НМ       | %                           | HM       |  |
| 1       | $X_1+5\%$ Me         | 93       | 0,4334   |       |          | 7                           | 1,1513   |  |
| 2       | $X_2+5\%$ Me         | 92       | 0,4362   | 2     | 0,4510   | 6                           | 1,1576   |  |
| 3       | X <sub>3</sub> +5%Me | 58       | 0,4359   | 15    | 0,4590   | 7                           | 1,1556   |  |

В таблице 14 приведены данные РФА продуктов синтеза из смесей составов  $\mathbb{N} \ge 2$ , 5 и 8 с одинаковым составом реакционной смеси  $X_2$  (22,5 % Zr) и различным содержанием связки. В сплавах наблюдается концентрационное расслоение на два карбида (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C. Это связано с тем, что при высоких концентрациях связки не удается получить карбидное зерно, пересыщенное по цирконию, поскольку часть циркония остается в связке. Фазовый состав связки для сплавов  $\mathbb{N} \ge 4-9$  соответствует Ti(Ni,Co), что близко к структуре интерметаллида TiNi (a = 0,302 нм) (см. таблицу 14).

Таблица 14 – Результаты РФА для продуктов синтеза № 2, 5 и 8 системы Ti–Zr– С (состав X<sub>2</sub>) с варьированием связки 5 – 30 %

|         | Γ)    | Ti,Zr)C  | (Zr,Ti)C |          | (Ni,Co)(Ti,Zr) <sub>2</sub> |          | Ti(Ni,Co) |          |
|---------|-------|----------|----------|----------|-----------------------------|----------|-----------|----------|
| N⁰      | Bec.  | Параметр | Bec.     | Параметр | Bec.                        | Параметр | Bec.      | Параметр |
| состава | доля, | решетки, | доля,    | решетки, | доля,                       | решетки, | доля,     | решетки, |
|         | %     | НМ       | %        | НМ       | %                           | НМ       | %         | НМ       |
| 2       | 92    | 0,4362   | 1,6      | 0,4510   | 6,4                         | 1,1576   |           |          |
| 5       | 86    | 0,4369   | 2,2      | 0,4589   |                             |          | 11,8      | 0,3041   |
| 8       | 74    | 0,4367   | 4,1      | 0,4591   |                             |          | 22,1      | 0,3007   |

Проведенное исследование показывает, что в синтезированных материалах наблюдается неоднородность по химическому составу, как в связке, так и в карбидной фазе, что при последующей термообработке может приводить к выделению или растворению избыточных фаз.

Методом РФА установлено, что в сплавах с шихтовым составом  $X_2$  и  $X_3$  (Zr > 22 %) и разным количеством связки всегда присутствуют две карбидных фазы (Zr,Ti)C, (Ti,Zr)C и интерметаллидная связка (Ni,Co)(Ti,Zr)<sub>2</sub> (при 5 % связки), либо Ti(Ni,Co) (при 20-30 % связки).

Для изучения процесса твердорастворного выделения фаз был проведен отжиг в вакууме ( $p = 1.33 \cdot 10^{-2}$  Па) при 900 °C в течение 4 часов с последующим РФА, результаты которого представлены в таблице 16. После отжига во всех материалах наблюдается увеличение количества (Zr,Ti)С и интерметаллидных фаз, а также уменьшение доли карбидной фазы (Ti,Zr)C. После отжига параметр решетки карбида (Ti,Zr)С сплава № 6 уменьшается на 3 10<sup>-4</sup> нм, что свидетельствует о выделении избыточного Ті из титано-циркониевого карбида. Выделившийся в данном случае титан взаимодействует с компонентами связки с образованием интерметаллидов: либо (Ni,Co)(Ti,Zr)2 (при 5 % связки), либо Ti(Ni,Co) (при 20 и 30 % связки). Содержание карбида при этом уменьшается с 84 % до 74 %. Соответственно, количество связки возрастает с 11 % до 17 %. В образцах с шихтовым составом Х<sub>3</sub> и связки 20 и 30 % (№ 8 и 9) после отжига происходит дисперсное упрочнение связки, так как, помимо фазы Ti(Ni,Co), образуется фаза Лавеса ZrCo<sub>2</sub> (таблица 15). Образование этой фазы происходит за счет выделившегося избыточного Zr из карбидных фаз, так как при проведении отжига параметр решетки (Ti,Zr)С уменьшается с 0,4401 нм до 0,4398 нм, а параметр (Zr,Ti)C - с 0,4599 нм до 0,4596 нм. Выделения ZrCo<sub>2</sub> размером порядка 0,1 мкм можно наблюдать на рисунке 16, где изображена микроструктура фольги сплава № 8, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии.



Рисунок 16 – Микроструктура сплава № 8 с 20 % связки после отжига

Таблица 15 – Результаты РФА для сплава № 8 до и после отжига

| Состав образца    |         | 80% X <sub>3</sub> * + 20 % связки |        |              |             |  |  |
|-------------------|---------|------------------------------------|--------|--------------|-------------|--|--|
|                   |         | до от                              | гжига  | после отжига |             |  |  |
| Фаза              | стр.тип | Вес,доля, % Периоды, нм Н          |        | Вес,доля, %  | Периоды, нм |  |  |
| (Zr,Ti)C          | cF8/2   | 6                                  | 0,4599 | 8            | 0,4596      |  |  |
| (Ti,Zr)C          | cF8/2   | 84                                 | 0,4401 | 74           | 0,4398      |  |  |
| Ti(Ni,Co)         | cP2/1   | 11                                 | 0,3032 | 17           | 0,3030      |  |  |
| ZrCo <sub>2</sub> | cF24/1  | -                                  | -      | 1,3          | 0,6891      |  |  |

\* X<sub>3</sub> = 58,6 % Ti – 32,1 % Zr – 9,3 % C,

На микроструктуре, изображенной на рисунке 16, можно видеть ограненные карбидные зерна, связку, располагающуюся между ними, и наноразмерные выделения ZrCo<sub>2</sub> в ней.

## 3.2.3 Схемы фазо- и структурообразования

По результатам исследования состава и структуры характерных участков ОФГ, а также РФА синтезированных и отожженных образцов, позволили предположить следующую последовательность стадий структурообразования (стадийность) при синтезе дисперсионно-твердеющего керамического материала Ті–Zr–C+связка (рисунок 17-18).

Для сплавах с шихтовым составом X<sub>1</sub> (77,8 % Ti – 11,9 % Zr – 10,3 % C) и со связкой 5, 20 и 30 % (образцы №№ 1, 4 и 7) стадийность структурообразования в виде схемы показана на рисунке 17. Инициирование CBC-реакции начинается с расплавления титана и его взаимодействия с углеродом с образованием карбида титана. Происходит плавление элементов связки (Ni, Co, Al) и растекание расплава по поверхности твердых частиц. В зоне горения образуются зерна пересыщенного твердого раствора на основе карбида титана (Ti,Zr)C, а в зоне догорания кристаллизуется интерметаллидная прослойка в виде фазы Лавеса (Ni,Co)(Ti,Zr)<sub>2</sub> (5 % связки) или Ti(Ni,Co) (20 и 30 % связки). После отжига количество карбидной фазы уменьшается, а содержание связки увеличивается. Фазовый состав образцов не меняется.



Рисунок 17 – Стадийность структурообразования в системе Ti–Zr–C состава X<sub>1</sub> (77,8 % Ti – 11,9 % Zr – 10,3 % C) со связкой 5\*, 20\*\* и 30\*\* %

Стадии структурообразования для составов  $X_2$  и  $X_3$  с 5, 20 и 30 % связки (образцы №№ 2, 3, 5, 6, 8 и 9) показаны на рисунке 18. Если в зоне горения процессы идут по тому же пути, что и в предыдущем случае, то в зоне догорания происходит частичный распад твердого раствора на две изоструктурные фазы на основе TiC и ZrC, а связка представляет собой интерметаллид Ti(Ni,Co). В продуктах синтеза из шихты состава  $X_2$  после отжига изменяется только количество фазовых составляющих: содержание карбида на основе TiC уменьшается, а количество фаз (Zr,Ti)C и Ti(Ni,Co) возрастает. В сплавах из шихты состава  $X_3$  после отжига изменяется фазовый состав связки: помимо Ti(Ni,Co), в небольшом количестве выделяется интерметаллид ZrCo<sub>2</sub>.



Рисунок 18 – Стадийность структурообразования в системе Тi–Zr–C составов X<sub>2</sub> и X<sub>3</sub> (67,7 % Ti – 22,5 % Zr – 9,8 % C и 58,6 % Ti – 32,1 % Zr – 9,3 % C, соответственно) со связкой 5, 20 и 30 %

3.3 Структура и свойства компактных продуктов синтеза

Путем оптимизации технологических режимов силового CBCкомпактирования (время задержки, время выдержки, давление прессования) были получены высокоплотные экспериментальные образцы керамических материалов.

По данным металлографического анализа структура синтезированных сплавов системы со связкой представляет собой округлые зерна сложных карбидов (Ti,Zr)C, а в сплавах с 20 и 30 % связки – (Zr,Ti)C, окруженные интерметаллидной связкой. Размер карбидных зерен уменьшается от 3,5 мкм (образец № 1) до 1,0 мкм (образец № 9) с увеличением количества связки от 5 до 30 % (рисунок 19), что должно благоприятно сказаться на свойствах сплава. Толщина прослойки из металлической связки возрастает с 0,2 мкм до 2,0 мкм.



Рисунок 19 – Микроструктура сплава с шихтовым составом X<sub>2</sub> (67,7 % Ti – 22,5 % Zr – 9,8 % C): а – с 5 % связки; б – с 30 % связки

Измерялись следующие свойства продуктов синтеза: плотность, остаточная пористость, твердость HV, микротвердость карбидной фазы H<sub>µ</sub>, предел прочности на изгиб σ<sup>изг</sup> и модуль упругости. Результаты испытаний образцов составов № 1, 6 и 9 приведены в таблице 16.



Рисунок 20 – Влияние связки на средний размер карбидных зерен: а – сплавы с шихтовым составом X<sub>1</sub>; б – сплавы с шихтовым составом X<sub>2</sub>

| Таблица   | 16 –  | Физико-механические | свойства | материалов | системы | Ti–Zr–C co |
|-----------|-------|---------------------|----------|------------|---------|------------|
| связкой д | о и п | осле отжига         |          |            |         |            |

|           | Термообработка | $\Omega_{\rm r}$ $\Gamma/\rm{CM}^3$ | П %    | HV, | Нμ, | σ <sup>изг</sup> , | Е ГПа   |
|-----------|----------------|-------------------------------------|--------|-----|-----|--------------------|---------|
| л⊻состава | термооораоотка | р <sub>э</sub> , 17См               | 11, 70 | ГПа | ГПа | МПа                | E, 111a |
| 1         | -              | 4,8                                 | 2      | 17  | 18  | 412                | 590     |
|           | +              | 4,8                                 | 2      | 14  | 20  | 262                | 543     |
| 6         | -              | 5,3                                 | 1      | 19  | 16  | 580                | 613     |
|           | +              | 5,2                                 | 2      | 16  | 18  | 489                | 665     |
| 9         | -              | 5,7                                 | 1      | 17  | 16  | 431                | 564     |
|           | +              | 5,7                                 | 1      | 15  | 18  | 336                | 559     |

Наиболее высокое значение твёрдости HV 19 ГПа получены при содержании связки 20% (образец № 6). С увеличением количества связки пористость материалов уменьшается. При 30% связки температура горения

становится ниже температуры плавления циркония и сопоставимой с температурой плавления титана, что приводит к повышению вязкости расплава связки, вследствие чего в процессе синтеза она не успевает заполнять поры, и пористость образцов увеличивается. При малой концентрации связки 5% не позволяет заполнить все поры. Поэтому оптимальное количество связки, при котором обеспечивается наибольшая плотность, составляет 20 %.

Измерения микротвердости H<sub>µ</sub> показали, что с ростом концентрации Zr твердость карбидной фазы уменьшается с 18 до 16 ГПа, а в результате отжига возрастает на 2 ГПа.

Прочностные свойства возрастают с повышением концентрации связки. Наибольшее значение предела прочности при изгибе 731 МПа отмечено у состава № 7 с 30% связки.

В работе проведено исследование жаростойкости дисперсионнотвердеющего материала со связкой. По результатам РФА материалов, подвергнутых окислению на воздухе при 900 °C, обнаружено наличие оксидов титана (в основном в виде рутила) более 50 % и сложных оксидов NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2-8 %) и NiTiO<sub>3</sub> (3-43 %), кроме того, в сплавах состава X<sub>3</sub> имеются оксиды циркония ZrO<sub>2</sub> (2-22 %). Под пленкой оксидов сохраняется карбид (Ti,Zr)C.

Кинетические зависимости окисления сплавов со связкой описываются параболическими уравнениями и соответствуют диффузионному механизму окисления (рисунок 21 и таблица 17). Увеличение количества Zr отрицательно сказывается на стойкости к окислению, так как цирконий начинает активно окисляться уже при температуре 800 °C. Повышение содержания связки приводит к замедлению окисления продуктов синтеза за счет образования сложных оксидов элементов связки NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и NiTiO<sub>3</sub>, которые уплотняют окисленный слой.

Проведенные исследования кинетики окисления на воздухе при 900°С показали, что из группы исследуемых материалов в системе Ti–Zr–C лучшие результаты по жаростойкости имеют сплавы с 18% Zr и с 20 % связки со скоростью окисления 0,00127 г/(м<sup>2</sup>·с).



Рисунок 21 – Кинетика окисления сплавов системы Ti-Zr-C со связкой

Таблица 17 – Уравнения кинетики окисления исследуемых сплавов системы Ti-Zr-C со связкой

| № образца | Уравнение                                  | Ошибка аппроксимации, А % |
|-----------|--|---------------------------|
| 1         | $\Delta m / S = 22.7 \cdot \tau^{0.553}$   | 3,49                      |
| 2         | $\Delta m/S = 27,5 \cdot \tau^{0.527}$     | 1,62                      |
| 3         | $\Delta m / S = 29,9 \cdot \tau^{0,647}$   | 6,43                      |
| 4         | $\Delta m  /  S = 20.8 \cdot \tau^{0.681}$ | 3,26                      |
| 5         | $\Delta m  /  S = 23.4 \cdot \tau^{0.651}$ | 2,40                      |
| 6         | $\Delta m  /  S = 25.6 \cdot \tau^{0.684}$ | 4,79                      |
| 7         | $\Delta m/S = 34.1 \cdot \tau^{0.587}$     | 4,53                      |
| 8         | $\Delta m / S = 23,0 \cdot \tau^{0,677}$   | 2,29                      |
| 9         | $\Delta m/S = 16,5 \cdot \tau^{0,628}$     | 4,03                      |

Добавление связки до 20% повышают жаростойкость системы Ti-Zr-C, дальнейшие увеличение количества связки ведет к значительному снижению

жаростойкости. Для сравнения, привес за 30 часов для образца с 5% связки составил 166 г/м<sup>2</sup>, с 20% связки – 127 г/м<sup>2</sup>, с 30% связки – 205 г/м<sup>2</sup>, а для образцов без связки – 170 г/м<sup>2</sup>.

Сравнение с литературными данными по другим карбидам [118-119], приведенное в таблице 18, показало, что сплавы со связкой обладают более высокой жаростойкостью, чем карбиды титана, легированные хромом, но худшей, чем карбиды молибдена.

| Состав                             | Температура окисления | Привес, $\Gamma/M^2$ |
|------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| X <sub>3</sub>                     | 900 °C                | 730                  |
| X <sub>3</sub> +20 %Me             | 900 °C                | 45                   |
| Ti-15%Zr-C со связкой после отжига | 900 °C                | 67                   |
| TiC - 5.1%Cr                       | 800 °C                | 144*                 |
| TiC – 1%Cr                         | 850 °C                | 131*                 |
| Mo <sub>2</sub> C                  | 800 °C                | 38*                  |

Таблица 18 – Окисление карбидов за 2 часа

\* по данным [118-119].

Исходя из полученных свойств, дисперсионно-твердеющий керамический материал состава 5 (80 % (67,7 % Ti – 22,5 % Zr – 9,8 % C) + 20% связки) был рекомендован для применения в качестве электродов для электроискрового нанесения жаро- и износостойких покрытий на подложки из титановых сплавов, стали и чугуна.

Разработаны и оформлены в виде ноу-хау технологические режимы получения дисперсионно-твердеющих композиционных керамических материалов (электродов) на основе карбида титана методом CBC-компактирования с последующей термообработкой (Приложение Б).

Разработана технологическая инструкция ТИ 34-11301236-2008 на производство электродов из дисперсионно-твердеющих керамических

материалов для ручной и механизированной электроискровой обработки (Приложение В).

Во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» зарегистрированы технические условия ТУ 1984-027-11301236-2008 «Электроды из дисперсионно-твердеющих керамических материалов для ручной и механизированной электроискровой обработки» на электроды марки КТЦ (Приложение Г).

3.4 Применение электродных материалов марки КТЦ в технологии ЭИЛ. Исследование кинетики формирования, структуры и свойств электроискровых наноструктурированных покрытий

Для определения характера взаимодействия между электродом и подложкой, и, следовательно, для определения направления переноса материала с анода на катод или наоборот был рассчитан критерий Палатника, равный отношению времен, соответствующих начальным стадиям образования очагов плавления и испарения в зоне разряда на аноде и катоде ( $\tau_a / \tau_k$ ).

Для расчета указанного критерия было проведено измерение плотности, теплоемкости и теплопроводности материала электродов (анодов). Полученные значения, а также данные справочников [113, 120], необходимые для расчета коэффициента Палатника для материалов подложки (катодов), представлены в таблице 19.

Результаты расчета критерия Палатника ( $\tau_a/\tau_k$ ) представлены в таблице 20.

Увеличение концентрации связки в электроде приводит к незначительному уменьшению значения критерия Палатника от 0,45 до 0,39 (таблица 20) при обработке титанового сплава, и с 0,34 до 0,30 при использовании стальной подложки. Более низким значениям критерия Палатника соответствует быстрое образование очагов плавления и испарения на электроде и, следовательно, повышение интенсивности массопереноса, а также бо́льшая доля материала электрода в составе образующегося покрытия.

Таблица 19 – Физические характеристики материалов анода - электрода и катода-подложки

|                      | Катод |             | Анод               |         |         |
|----------------------|-------|-------------|--------------------|---------|---------|
| Характеристика       | Ti    | сталь Х12МФ | КТЦ 1              | КТЦ 1   | КТЦ 1   |
|                      |       |             | св1-5%             | св1-20% | св1-30% |
| λ, Вт/(м·К)          | 21,6* | 22,4**      | 10,9               | 10,4    | 9,9     |
| Ср, Дж/ (Кг•К)       | 528*  | 462**       | 623                | 578     | 536     |
| Τ <sub>пл</sub> , К  | 1944* | 1793**      | 1583 (для TiNi***) |         | **)     |
| ρ, кг/м <sup>3</sup> | 4500* | 7700**      | 5174               | 5392    | 5690    |

\* по данным [113];

\*\* по данным [120];

\*\*\* по результатам исследований в п. 3.2 структура электродов состоит из карбидных зерен, окруженных прослойкой на основе интерметаллида TiNi. Для расчетов использовали температуру плавления наиболее легкоплавкой фазы (TiNi).

Таблица 20 – Расчетные значения критерия Палатника

| Электрол (Анол) | $\tau_a / \tau_k$   |                |  |  |
|-----------------|---------------------|----------------|--|--|
|                 | Подложка ВТ3-1 (Ті) | Подложка Х12МФ |  |  |
| КТЦ 1 св1-5%    | 0,45                | 0,34           |  |  |
| КТЦ 1 св1-20%   | 0,42                | 0,32           |  |  |
| КТЦ 1 св1-30%   | 0,39                | 0,30           |  |  |

По аналогии с [121] для оптимизации частотно-энергетического режима нанесения покрытия был выбран электрод с концентрацией связки 30 %, позволяющий получить равномерный слой покрытия. При этом данный электрод характеризуются и минимальным критерием Палатника (таблица 20). Кинетические зависимости суммарной эрозии анода КТЦ 1 св1-30% и суммарного привеса катода из титанового сплава ВТ3-1, полученные при

различных частотно-энергетических режимах ИЭЛ (таблица 7), приведены на рисунке 22.



1 - f = 500 Гц, E = 0,06 Дж, 2- f = 1500 Гц, E = 0,085 Дж;

5 - f = 300 Гц, E = 0,2 Дж; 6 - f = 500 Гц, E = 0,2 Дж

Рисунок 22 – Зависимость суммарной эрозии анода ΣΔа и суммарного привеса катода ΣΔк от времени ЭИЛ-обработки. Электрод КТЦ 1 св1-30%.

Подложка ВТЗ-1

Видно, что в случае высокоэнергетического режима 4 (E = 0,12 Дж, f = 1000 Гц) наблюдаются большие значения суммарной эрозии анода ( $\Sigma \Delta a = 24,4 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>) и суммарного привеса катода ( $\Sigma \Delta \kappa = 5,0 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>) после 10 минут обработки.

На низкоэнергетическом режиме 1 (Е = 0,06 Дж) также происходит устойчивый массоперенос материала анода на катод, но значения  $\sum \Delta a$  и  $\sum \Delta k$  ниже ( $\sum \Delta a = 6, 4 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>,  $\sum \Delta k = 2, 9 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>).

Уменьшение энергии повышает эффективность нанесения покрытий (за счет слабой эрозии электродного материала коэффициент переноса ( $K_n = \frac{\Sigma \Delta \kappa}{\Sigma \Delta a}$ [1]) составляет 46 %), а также снижает шероховатость поверхностного слоя – Ra = 2,0 мкм ( $\nabla$ 6 класс). При высокоэнергетическом режиме 4, соответственно, коэффициент переноса – 20 %, Ra – 2,9 мкм ( $\nabla$ 5 класс). При использовании режимов 2 и 3 с энергией единичного разряда 0,085 Дж, коэффициент переноса составлял 31 и 35 % соответственно. Для режимов 5 и 6 с E = 0,2 Дж – 22 и 24 %, соответственно.

Низкоэнергетический режим является более эффективным для проведения электроискровой обработки дисперсионно-твердеющими электродами с различным содержанием связки. Поэтому дальнейшие исследования кинетики формирования покрытий выполнялись на режиме 1.

Зависимости суммарной эрозии анода  $\Sigma \Delta a$  и суммарного привеса катода  $\Sigma \Delta k$  от времени ЭИЛ при использовании электродных материалов КТЦ приведены на рисунке 23 a, б. В таблице 21 представлены параметры процесса ЭИЛ на титановом сплаве и стали.

Процесс электроискровой обработки на выбранном режиме (рисунок 23) характеризовался стабильностью, устойчивым массопереносом продуктов эрозии, как на титановую, так и стальную подложки. Экспериментально показано, что при обработке титановых и стальных подложек максимальная величина суммарной эрозии ( $\Sigma\Delta a$ ) наблюдается у электродного материала с 5 % содержанием связки. Величина эрозии электрода с 30 % связки больше, чем сплава с 20 % связки.

При обработке титанового сплава максимальная величина ΣΔк наблюдается для электрода с 30% связки, при этом привес на катоде при использовании электрода с 5% связки выше, чем с 20%.

|   | Марка электродного материала |         |         |        |         |         |
|---|------------------------------|---------|---------|--------|---------|---------|
| п   | КТЦ 1                        | КТЦ 1   | КТЦ 1   | КТЦ 1  | КТЦ 1   | КТЦ 1   |
| Параметр                                  | св1-5%                       | св1-20% | св1-30% | св1-5% | св1-20% | св1-30% |
|   | BT3-1                        |         |         | Х12МФ  |         |         |
| Σ Δa, 10 <sup>-4</sup><br>см <sup>3</sup> | 6,4                          | 2,0     | 3,4     | 4,2    | 2,4     | 2,8     |
| Σ Δκ, 10 <sup>-4</sup><br>см <sup>3</sup> | 2,1                          | 0,9     | 2,9     | 2,6    | 1,8     | 1,9     |

Таблица 21 – Параметры процесса ЭИЛ

Максимальный привес на стали отмечен для сплава 2. Увеличение связки с 20% до 30% способствует не значительному росту величины ΣΔк (таблица 21).

Эрозия материала анода проходит в жидком, парообразном и твердом состояниях [1-2]. Согласно критерию Палатника, электрод, содержащий 5 % связки должен подвергаться эрозии медленнее, чем электроды с 20 и 30 % связки. Однако невыполнение данного условия, вероятно, связано с тем, что в случае карбидной керамики с содержанием связки 5% интенсивная эрозия анода начинается только после образования на его торце вторичной структуры. Вторичная структура, как было показано ранее [96-98], является следствием пропитки карбидной композиции расплавом катода (титаном или статью). Поэтому отсутствует прямая корреляция величины эрозии с теплофизическими свойствами электродов.

Стоит также отметить, что твердые и хрупкие частицы продуктов эрозии (электродного материала), первоначально закрепившиеся на подложке, могут скалываться при последующем попадании на них искрового разряда, а также механических воздействий вибрирующего электрода [1].

Сравнение эрозионной способности исследуемых материалов с традиционным сплавом T15K6 и дисперсно-упрочненным нанодобавками ZrO<sub>2</sub> сплавом марки СТИМ-40HA, разработанным авторами работы [99], проводилось по результатам измерения убыли массы при ЭИЛ на выбранном оптимальном

режиме. Было установлено положительное влияние ДТ на процесс массопереноса. Убыль массы электродов возрастает в 1,5 раза по сравнению с электродом без отжига (рисунок 24), в 2,6 раз по сравнению с традиционным электродом марки T15K6 и в 1,2 раза – по отношению к СТИМ-40HA.



б



а – подложка ВТЗ-1, б – подложка Х12МФ

Рисунок 23 – Зависимость суммарной эрозии анода Σ Δа (пунктирная линия) и суммарного привеса катода Σ Δк от времени ЭИЛ



Рисунок 24 – Эрозионная способность электродов: а) Т15К6, б) СТИМ-40HA+ZrO<sub>2</sub><sup>нано</sup>, в) КТЦ 1 св1-30% без отжига, г) КТЦ 1 св1-30%

Характерные микроструктуры покрытий и распределение в них Zr приведены на рисунках Рисунок 25 и Рисунок 26. Покрытия состоят из карбидных зерен со связкой на основе твердых растворов Ti. Количество дефектов (поры, сквозные трещины) в поверхностных слоях минимально. Трещин на границе подложка-покрытие не обнаружено, что свидетельствует о высоком качестве нанесенного слоя.

В поверхностном слое покрытия на титановом сплаве наблюдаются более крупные карбидные зерна размером 150-270 нм, по сравнению, с объемом покрытия, где размер зерен составляет 10-120 нм (рисунок 25). Максимальная концентрация Zr (элемент материала анода) наблюдалась на поверхности (слой толщиной 3-5 мкм) и уменьшалась к границе покрытие-подложка.

В стали Х12МФ наблюдается покрытии на (рисунок 26) более равномерное распределение Zr по толщине покрытия. Размер карбидных зерен составляет 20-200 нм, причем более крупные зерна располагаются у границы покрытие-подложка. Вероятно, характер распределения И размер зерен карбидной фазы зависит от условий формирования покрытий и теплофизических свойств подложки.



Рисунок 25 – Микроструктура ЭИЛ- покрытий. Электрод КТЦ 1 св1-30%. Подложка титановый сплав ВТ3-1



Рисунок 26 – Микроструктура ЭИЛ- покрытий. Электрод КТЦ 1 св1-30%. Подложка сталь Х12МФ

Рентгеноструктурным фазовым анализом установлено, что покрытия являются многофазными и состоят из сложного карбида (Ti,Zr)C и твердых растворов на основе:  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Ti (при нанесении на титановую подложку) или  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe (для покрытий на стали). С увеличением содержания связки в электроде количество карбидной фазы (Ti,Zr)C в покрытии уменьшается с 75 % до 47 % (на BT3-1) и с 50 % до 33 % (на X12MФ), а содержание фаз на основе Ti

и Fe увеличивается: α-Ti с 14 % до 30 %, β-Ti с 11 до 23 %; α-Fe с 20 % до 24 %, γ-Fe с 30 % до 43 %.

Твердые растворы на основе титана и железа образуются в процессе ЭИЛ в результате взаимодействия в дуге разряда электрода (анода) с подложкой (катодом). Присутствие высокотемпературных фаз β-Ті и γ-Fe свидетельствует о высоких температурах в процессе обработки и быстрой закалки.

Свойства сформированных покрытий представлены в таблице 22. Покрытия имеют высокую сплошность (100 %), удовлетворительную толщину (10–14 мкм), шероховатость (Ra = 2,0-2,6 мкм на ВТЗ-1 и Ra = 0,8-1,4 мкм на X12MФ) и микротвердость (10,6-11,8 ГПа на ВТЗ-1 и 9,1-10,7 ГПа на X12MФ). Видно, что в результате ЭИЛ- обработки микротвердость поверхностного слоя повышается в 6,6-7,8 раза в зависимости от материала электрода и подложки.

|                          | электродныи материал К I Ц I (содержание связки) |       |      |      |       |      |
|--------------------------|--|-------|------|------|-------|------|
| Свойство                 | 5 %  | 20 %  | 30 % | 5 %  | 20 %  | 30 % |
|                          |  | BT3-1 |      |      | Х12МФ |      |
| Сплошность, %            | 95   | 100   | 100  | 80   | 95    | 95   |
| Толщина, мкм             | 14   | 11    | 11   | 10   | 12    | 13   |
| Микротвердость *,<br>ГПа | 11,8   | 10,7  | 10,6 | 10,7 | 9,3   | 9,1  |
| Ку**                     | 7,8  | 7,3   | 7,4  | 7,0  | 6,6   | 7,0  |
| Шероховатость Ra,<br>мкм | 2,6  | 2,3   | 2,0  | 1,4  | 1,1   | 0,8  |
| Ктр                      | 0,58   | 0,40  | 0,38 | 0,59 | 0,60  | 0,60 |

Таблица 22 – Свойства электроискровых покрытий

\* Микротвердость титанового сплава ВТ3-1 – 2,0 ГПа, стали Х12МФ – 2,6 ГПа
\*\* Ку – коэффициент упрочнения, равен отношению микротвердости покрытия к микротвердости подложки [1].

Микротвердость покрытий из неотожженнных электродов была ниже на 1-2 ГПа, чем у покрытий из отожженных электродов. Это связано с повышенным содержанием карбидной фазы в составе покрытия, полученного с помощью отожженного электрода.

Микротвердость покрытий из электродов КТЦ 1 сопоставима с микротвердостью покрытий из известного CBC-электрода СТИМ-40НА (TiC-NiAl), соответственно, 11,7 ГПа на титановом сплаве ОТ4-1 [99] и 11,3 ГПа на стали X12 МФ [100], а также с микротвердостью покрытий на титановом сплаве ВТ-20 из модифицированных нанодисперсным компонентом электродных материалов СТИМ-40НАОКн (TiC-NiAl-ZrO<sub>2</sub><sup>нано</sup>; 11,1 ГПа), СТИМ-40ТАКВн (TiC-TiAl-WC<sup>нано</sup>; 10,8 ГПа), СТИМ-9/20АОКн (TiB-TiAl-ZrO<sub>2</sub><sup>нано</sup>; 10,8 ГПа), широко распространенного в практике ЭИЛ твердого сплава ВК8 (WC-Co; 11,1 ГПа) и наноструктурированного материала ЭС СНМ 8 ((WC-Co)<sup>нано</sup>) 12,0 ГПа) [23].

Кинетические зависимости окисления образцов покрытиями С на титановом сплаве. представленные рисунке 26 a. описываются на логарифмическими уравнениями (таблица 23). Логарифмический закон имеет место, когда происходит либо уплотнение защитной оксидной пленки либо появление в ней дефектов в виде пузырей или расслоений, тормозящих процессы встречной диффузии ионов кислорода и металла [122-123].

Окисление образца без покрытия подчиняется параболическому закону (рисунок 27 б, таблица 23). Параболический закон соответствует условиям, при которых скорость окисления определяется встречной диффузией кислорода и металла через достаточно толстую пленку продуктов их взаимодействия [122-123]. По данным РФА сформировавшаяся оксидная пленка состоит из оксидов TiO<sub>2</sub> (85-90 %), NiTiO<sub>3</sub> (1-9 %) и твердого раствора  $\alpha$ -Ti (6-9 %).

Окисление образцов из стали X12M $\Phi$  с покрытием из электрода с 5 % связки (рисунок 27 б) подчиняется линейному закону, что вероятно связано с недостаточной сплошностью (80 %) покрытия и преимущественным окислением подложки на непокрытых участках. Окисление образцов с покрытиями состава 5 и 8 (рисунок 27 б), подчиняется параболическому закону (таблица 23). РФА показал, что пленка состоит из оксидов TiO<sub>2</sub> (52-74 %) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (26-48 %).

Минимальный массовый показатель окисления имеет покрытие из электрода КТЦ 1 св1-20% как на титановой (9,5 г/м<sup>2</sup>), так и на стальной подложках (6,1 г/м<sup>2</sup>).



0 – образец без покрытия (пунктирная линия), 1 – КТЦ 1 св1-5%, 2 – КТЦ 1 св1-20%, 3 – КТЦ 1 св1-30% Рисунок 27 – Кинетика окисления ЭИЛ- покрытий: а – подложка ВТ3-1, б – подложка Х12МФ

Сформированные покрытия характеризуются относительно высокими коэффициентами трения – 0,38- 0,58 на титановом сплаве и 0,58-0,60 на стали (рисунок 28), но высокой износостойкостью. На всех образцах износ покрытий не наблюдался. Характерный вид поверхности образца после трибологических испытаний приведен на рисунке 29.

Таблица 23 – Уравнения кинетики окисления исследуемых образцов с покрытиями системы Ti-Zr-C со связкой

|                      | Аппроксимирующие уравнения                            |   |  |  |  |
|----------------------|---|---|--|--|--|
| Электродный материал | Подложка  |   |  |  |  |
|                      | BT3-1   | Х12МФ                                   |  |  |  |
| без покрытия         | $\Delta m / S = 12,1 \cdot \ln(0,079 \cdot \tau + 1)$ | $\Delta m/S = 3,13 \cdot \tau^{0,439}$  |  |  |  |
| КТЦ 1 св1-5%         | $\Delta m / S = 7,39 \cdot \ln(0,114 \cdot \tau + 1)$ | $\Delta m  /  S = 0,655 \cdot \tau$     |  |  |  |
| КТЦ 1 св1-20%        | $\Delta m/S = 7,8 \cdot \ln(0,092 \cdot \tau + 1)$    | $\Delta m/S = 0,404 \cdot \tau^{0,83}$  |  |  |  |
| КТЦ 1 св1-30%        | $\Delta m / S = 5,32 \cdot \ln(0,195 \cdot \tau + 1)$ | $\Delta m/S = 0,427 \cdot \tau^{0,923}$ |  |  |  |



1 – Электрод КТЦ 1 с 5 % связки, 2 – Электрод КТЦ 1 с 30 % связки
Рисунок 28 – Зависимость коэффициента трения (µ) от длины пробега (l):
а – подложка ВТЗ-1, б – подложка Х12МФ



Рисунок 29 – Рельеф поверхности образцов после трибологических испытаний. Электрод КТЦ 1 с 5 % связки. Подложка ВТЗ-1

Таким ЭИЛ образом, качестве электродов для использованы В дисперсионно-твердеющие СВС-сплавы марки КТЦ 1 со связкой, изменяя условия термообработки которых, возможно управлять размером избыточных фаз, выделение которых приводит к росту физико-механических свойств материалов, что, свою очередь, положительно сказывается В на эксплуатационных свойствах ЭИЛ-покрытий – приводит к увеличению износо- и жаростойкости. В связи с чем, промышленное применение КТЦ дисперсионно-твердеющих керамических материалов с четырехкомпонентной связкой в технологии ЭИЛ является перспективным направлением.

## Глава 4. ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ Ті–Nb–С СО СВЯЗКОЙ И ЭИЛ-ПОКРЫТИЯ ИЗ НИХ

4.1 Термодинамический расчет для системы Ti-Nb-C

С помощью программы THERMO была рассчитана адиабатическая температура горения (таблица 24).

Как видно из представленных данных, повышение количества связки приводит к уменьшению температуры и скорости горения, что связано с потерей части энергии на ее прогрев и расплавление. Введение связки в количестве более 30 % нецелесообразно, так как происходит значительное снижение температуры горения, что затрудняет процесс СВС и переводит горение в нестационарный режим.

Приведенные расчеты адиабатической температуры носят оценочный характер, поскольку не учитывают возможных теплопотерь и могут отличаться от реальных.

| № сплава          |    | 10       | 11        | 12        |
|-------------------|----|----------|-----------|-----------|
| Состав            |    | Z+5 % Me | Z+20 % Me | Z+30 % Me |
|                   | Ti | 55,22    | 46,32     | 40,69     |
| Состав            | Nb | 30,95    | 25,97     | 22,81     |
| исхолной          | С  | 8,83     | 7,41      | 6,51      |
| шихты, масс.      | Ni | 3,20     | 13,00     | 19,21     |
| %                 | Co | 1,23     | 5,00      | 7,39      |
|                   | Al | 0,32     | 1,30      | 1,92      |
|                   | Cr | 0,25     | 1,00      | 1,48      |
| T <sub>ад</sub> , | °C | 1981     | 1922      | 1877      |

Таблица 24 – Адиабатические температуры горения
#### 4.2 Исследование влияния связки на температуру и скорость горения

В таблице 25 приведены экспериментальные значения температуры T<sub>г</sub> и скорости горения U<sub>г</sub> для системы Ti–Nb–C со связкой и без связки.

| Состав                           | Τ <sub>Γ</sub> , °C | U <sub>г</sub> , °см/с |
|----------------------------------|---------------------|------------------------|
| Z (58,1% Ti – 32,6% Nb – 9,3% C) | 2027                | 10,3                   |
| Z+5 % Me                         | 1902                | 0,56                   |
| Z+20 % Me                        | 1806                | 0,51                   |
| Z+30 % Me                        | 1787                | 0,48                   |

Таблица 25 – Температура и скорости горения смесей Ті-Nb-С

Экспериментальные значения  $T_r$  показывают, что с повышением содержания связки уменьшается температура CBC- реакции, что соответствует результатам термодинамического расчета температуры горения. Таким образом, в процессе синтеза материалов системы Ti–Nb–C со связкой в волне горения частицы ниобия, хрома и углерода ( $T_{n,r}$ (Nb) = 2468 °C,  $T_{n,r}$  (Cr) = 1857 °C,  $T_{n,r}$  (C) = 3547 °C [130]) растворяются в расплаве Ti, Ni, Co и Al ( $T_{n,r}$ (Ti) = 1671 °C,  $T_{n,r}$ (Ni) = 1453 °C,  $T_{n,r}$ (Co) = 1495 °C,  $T_{n,r}$ (Al) = 660 °C), и реакция образования карбида титана идет по жидкофазному механизму.

### 4.3 Анализ фазового состава и кристаллической структуры

Исследование состава и кристаллической структуры фаз продуктов синтеза системы Ti–Nb–C со связкой при варьировании ее количества показало, что основной фазой является двойной титанониобиевый карбид (Ti,Nb)C. C возрастанием доли связки в образцах период решетки (Ti,Nb)C увеличивается с 0,4335 до 0,4348 нм (таблица 26), что обусловлено известным эффектом снижения дефектности нестехиометрического карбида титана за счет перехода атомов титана в связку [90, 124] и возрастанием концентрации Nb в карбидной

фазе. Состав связки в продуктах синтеза также зависит от ее количества в исходной реакционной смеси.

| Сост                  | ав          | Z+5                | % Me           | Z+20 % Me          |                | Z+30 % Me          |                |
|-----------------------|-------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|
| Фаза                  | Стр.<br>тип | Вес.<br>доля,<br>% | Периоды,<br>нм | Вес.<br>доля,<br>% | Периоды,<br>нм | Вес.<br>доля,<br>% | Периоды,<br>нм |
| (Ti,Nb)C              | cF8/2       | 93                 | 0,4335         | 87                 | 0,4347         | 74                 | 0,4348         |
| TB. p-p β-<br>(Ti,Nb) | cI2/1       | 5                  | 0,3281         | -                  | -              | -                  | -              |
| Ti(Ni,Co)             | cP2/1       | 2                  | 0,3007         | 13                 | 0,3005         | 19                 | 0,2957         |
| Тв. р-р<br>(Ni,Co,Al) | cF4/1       | -                  | -              | -                  | -              | 7                  | 0,3658         |

Таблица 26 – Фазовый состав продуктов синтеза системы Ti-Nb-C со связкой

Во всех сплавах присутствует твердый раствор на основе TiNi с частичным замещением никеля кобальтом Ti(Ni,Co) (таблица 26) [125]. Кроме того, в материале состава 10 с содержанием связки 5 % присутствует твердый раствор  $\beta$ -(Ti,Nb), как и в материалах Ti–Nb–C без связки [33]. В продуктах синтеза состава 12 (Z+30 % Me), помимо карбидной фазы и твердого раствора на основе TiNi, обнаружен твердый раствор на основе (Ni,Co,Al), что связано с большей долей этих элементов в смеси по отношению к титану. Концентрация титана недостаточна для полного взаимодействия с элементами связки (Ni,Co,Al) (таблица 26), что и приводит к образованию твердого раствора кобальта и алюминия в никеле.

Исследования отожженных сплавов (таблица 27) показали, что, за исключением состава Z+5 % Ме, материалы с 20 и 30 % связки претерпевают изменения, и в связке образуются новые фазы.

| № образца               |             | Z+5 % Me           |                | Z+20 % Me          |                | Z+30 % Me          |                          |
|-------------------------|-------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------------|
| Фаза                    | Стр.<br>тип | Вес.<br>доля,<br>% | Периоды,<br>нм | Вес.<br>доля,<br>% | Периоды,<br>нм | Вес.<br>доля,<br>% | Периоды,<br>нм           |
| (Ti,Nb)C                | cF8/2       | 93                 | 0,4327         | 87                 | 0,4344         | 74                 | 0,4344                   |
| Τв. p-p β-<br>(Ti,Nb)   | cI2/1       | 5                  | 0,3275         |                    |                |                    |                          |
| Ti(Ni,Co)               | cP2/1       | 2                  | 0,3003         | 10                 | 0,3002         | 4                  | 0,2991                   |
| ОЦК тв. р-<br>р (Cr,Al) | cI2/1       |                    |                | 3                  | 0,2959         |                    |                          |
| NbCo <sub>2</sub>       | hP12/1      |                    |                |                    |                | 5                  | a = 0,4834<br>c = 0,7873 |
| Ni <sub>3</sub> NbAl    | hP13/1      |                    |                |                    |                | 8                  | a = 0,5121<br>c = 0,8342 |
| Ni <sub>2</sub> NbAl    | cF16/3      |                    |                |                    |                | 9                  | 0,5907                   |

Таблица 27 – Фазовый состав продуктов синтеза системы Ti–Nb–C со связкой после отжига

Во всех сплавах после отжига параметр решетки карбидной фазы уменьшается, что, по-видимому, связано с понижением в ней концентрации ниобия [90, 124], диффундирующего в связку с образованием интерметаллидных соединений (таблица 27).

После отжига продуктов синтеза параметр решетки фазы Ti(Ni,Co) несколько уменьшается в случае составов 10 и 11, а в составе 12 увеличивается с 0,2957 нм до 0,2991 нм.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено наличие нанодисперсных выделений фазы β-(Ti,Nb) в сплаве состава 10 (рисунок 30 б).



Рисунок 30 – Микроструктура продукта состава 58,1 % Ti – 32,6 % Nb – 9,3 % C с 5 % связки после отжига: а – микроструктура шлифа; б – выделения β-(Ti,Nb) между карбидными зернами (излом)

В результате отжига в материале с 20 % связки наблюдается образование ОЦК твердого раствора (Cr,Al) (таблицы 27 и 28). По данным РФА (таблица 27) и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (рисунок 31) в связке продуктов синтеза с 30 % связки после отжига наблюдаются выделения наноразмерных (50-70 нм) избыточных фаз NbCo<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>NbAl и Ni<sub>2</sub>NbAl, приводящие к эффекту дисперсионного твердения.



Рисунок 31 – Микроструктура продукта состава 58,1 % Ті – 32,6 % Nb – 9,3 % С с 30 % связки после отжига: а – наноразмерные выделения в связке; б - распределение Nb и Ті в карбидном зерне

30 % Кроме того, для состава с связки характерной является внутризеренная неоднородность – кольцевая микроструктура карбидного зерна (рисунок 31 б), когда присутствует большое количество карбидных зерен с темным центром (сердцевиной) и более светлыми краями. Подобная картина, в частности, наблюдается для систем Ti-C-Ni-Mo и Ti-W-C-Mo [79, 88, 126-127]. По результатам энергодисперсионного анализа (рисунок 31 б) концентрация Ті в центральной темно-серой области больше в 1,2 раза, чем в светлой, а на периферии больше Nb в 1,3 раза. Кольцевая структура карбидных зерен служит подтверждением того, что первоначально в волне горения формируется карбид титана [73]. Затем в зоне догорания происходит диффузия Nb в зерна  $TiC_x$  с образованием двойного карбида (Ti,Nb)C. В догорания зоне также кристаллизуется интерметаллидная связка. Избыточно растворенный в карбиде титана ниобий (при Т<sub>г</sub>) при отжиге диффундирует в связку с образованием наноразмерных интерметаллидных фаз. Градиент концентрации Nb и Ti в карбидном зерне усиливается.

Таким образом, проведенные исследования позволяют предложить следующую схему формирования структуры материала (рисунок 32).

Инициирование СВС-реакции начинается с расплавления титана и его взаимодействия с углеродом с образованием карбида титана. Происходит плавление элементов связки (Ni, Co, Al) и растекание расплава по поверхности твердых частиц. В зоне догорания происходит диффузия Nb в зерна TiC<sub>x</sub> с образованием двойного карбида (Ti,Nb)C. В зоне догорания также После кристаллизуется интерметаллидная связка. избыточно отжига растворенный в карбиде титана ниобий диффундирует в связку с образованием наноразмерных интерметаллидных фаз. В зависимости от количества связки в выделений исходной шихте фазовый состав И ИХ объемная доля В синтезированных материалах различается (таблица 27).



Рисунок 32 – Стадийность структурообразования в системе Ti–Nb–C с 5 %, 20 %

и 30 % связки

4.4 Структура и свойства компактных продуктов синтеза

Путем оптимизации технологических режимов силового CBCкомпактирования (время задержки, время выдержки, давление прессования) были получены высокоплотные экспериментальные образцы керамических материалов.

По данным металлографического анализа структура полученных сплавов Ti–Nb–C со связкой (рисунок 33) представляет собой зерна титан-ниобиевого карбида, окруженные прослойкой металлической связки. С увеличением количества связки в исходной смеси от 5 до 30 % размер карбидных зерен уменьшается от 13,0 мкм (состав 10) до 1,0 мкм (состав 12), Толщина прослойки связки уменьшается с 5,3 мкм до 1,0 мкм.

Измерялись следующие свойства продуктов синтеза: плотности ( $\rho_{гидр}$ ), остаточной пористости (П), твердости (HV), предела прочности на изгиб ( $\sigma^{\mu_{3}\Gamma}$ ) и модуля упругости (Е). Результаты испытаний приведены в таблице 28. Видно, что с ростом доли связки плотность увеличивается. Пористость материалов с 20 и 30 % связки находится на уровне ~1 %. В случае состава 10 пористость на 1 % выше, так как 5 % связки недостаточно для заполнения всех пор карбидного каркаса. Оптимальное содержание связки, при котором обеспечиваются наилучшие значения прочности, составляет 20 %.

Таблица 28 – Свойства компактных продуктов синтеза системы Ti-Nb-C со связкой

| №<br>состава | Содержание<br>связки в<br>смеси, % | р <sub>гидр</sub> ,<br>г/см <sup>3</sup> | П, % | НV, ГПа | σ <sup>изг</sup> , ΜΠa | Е, ГПа |
|--------------|------------------------------------|--|------|---------|------------------------|--------|
| 10           | 5                                  | 5,4                                      | 2    | 16      | 506                    | 563    |
| 11           | 20                                 | 5,6                                      | 1    | 19      | 814                    | 607    |
| 12           | 30                                 | 5,9                                      | 1    | 19      | 645                    | 572    |



Рисунок 33 – Микроструктура сплава с шихтовым составом 58,1 % Ti – 32,6 % Nb – 9,3 % C: а) с 5 % связки; б) с 30 % связки

В работе также выполнены исследования жаростойкости продуктов синтеза в системе Ti–Nb–C со связкой. Лучший результат имеет сплав с 30 % связки: скорость окисления составляет 0,00016 г/( $m^2 \cdot c$ ). Это объясняется наибольшим содержанием жаростойких элементов, способных образовывать прочные оксидные пленки, препятствующие диффузии кислорода. Кинетические зависимости окисления образцов со связкой описываются параболическими уравнениями, что соответствует диффузионному механизму окисления (рисунок 34 и таблица 29).



Рисунок 34 – Кинетика окисления сплавов системы Ti-Nb-C со связкой

Таблица 29 – Уравнения кинетики окисления сплавов Ti–Nb–C со связкой

|        |                |  | Ошибка         | Скорость               |
|--------|----------------|--|----------------|------------------------|
| Состав | Термообработка | Уравнение                                | аппроксимации, | окисления,             |
|        |                |  | A %            | $\Gamma/(M^2 \cdot c)$ |
| 10     | -              | $\Delta m/S = 5,29 \cdot \tau^{0,705}$   | 1,2            | 0,00019                |
| 10     | +              | $\Delta m/S = 7,32 \cdot \tau^{0,634}$   | 0,8            | 0,00019                |
| 11     | -              | $\Delta m/S = 4,42 \cdot \tau^{0.567}$   | 1,1            | 0,00018                |
| 11     | +              | $\Delta m/S = 2,89 \cdot \tau^{0,676}$   | 1,6            | 0,00020                |
| 12     | -              | $\Delta m / S = 2,28 \cdot \tau^{0.579}$ | 0,7            | 0,00016                |
|        | +              | $\Delta m/S = 2,23 \cdot \tau^{0,56}$    | 0,7            | 0,00019                |

Повышение содержания связки в образцах приводит к замедлению окисления образцов, так она состоит из жаростойких элементов. Это предположение подтверждается данными рентгенофазового образцов после испытаний на жаростойкость.

По результатам РФА образцов, подвергнутых окислению на воздухе при 900 °C, обнаружено наличие оксидов титана (в основном в виде рутила) более 50 % и сложных оксидов NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (от 1,4 % до 8,0 %) и NiTiO<sub>3</sub> (от 2,6 % до 43,3 %). Под пленкой оксидов сохраняется карбид (Ti,Nb)C.

Сравнение с наиболее жаростойким материалом системы Ti-Zr-C с 20 % связки (привес за 2 часа окисления при 900 °C составил 45 г/м<sup>2</sup>) показало, что продукты синтеза в системе Ti–Nb–C со связкой обладают повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению (привес за 2 часа окисления при 900 °C для образца с 30 % связки составил 3 г/м<sup>2</sup> (рисунок 34).

Сравнение с литературными данными по другим карбидам [118], приведенное в таблице 30, показало, что образцы системы Ti–Nb–C со связкой обладают более высокой жаростойкостью, чем материалы системы Ti-Zr-C с 20 % связки, и чем карбиды титана, легированные хромом.

| Состав                | Температура окисления | Привес, г/м <sup>2</sup> |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| Ti-25,6%Zr-7,4%C-20%  | 900°                  | 45*                      |
| СВЯЗКИ                | 200                   |                          |
| Ti-22,8%Nb-6,5%C-30%  | 900°                  | 3                        |
| связки (образец № 12) | 200                   | 5                        |
| TiC – 5,1%Cr          | 800°                  | 144**                    |
| TiC – 1%Cr            | 850°                  | 131**                    |

Таблица 30 – Окисление карбидов за 2 часа

\* - По результатам исследований, представленных в главе 3;

\*\* - по данным [118].

Таким образом, дисперсионно-твердеющие материалы Ti–Nb–C с 20 и 30 % связки обладают удовлетворительной твердостью и жаростойкостью, а также малой пористостью, что позволило их рекомендовать для применения в качестве конструкционной и функциональной керамики, например, в качестве

электродов для нанесения защитных износостойких покрытий на ответственные детали и узлы, работающие при повышенных температурах.

Разработана и зарегистрирована во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» технологическая инструкция ТИ 34-11301236-2008 на производство электродов из дисперсионно-твердеющих керамических материалов для ручной и механизированной электроискровой обработки (Приложение В).

Во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» зарегистрированы технические условия ТУ 1984-027-11301236-2008 «Электроды из дисперсионно-твердеющих керамических материалов для ручной и механизированной электроискровой обработки» на электроды марки КНТ (Приложение Г).

4.4 Применение электродных материалов марки КНТ в технологии ЭИЛ. Исследование кинетики формирования, структуры и свойств электроискровых наноструктурированных покрытий

Для определения оптимального частотно-энергетического режима нанесения электроискровых покрытий, характеризующегося высокой скоростью формирования покрытий, удовлетворительной шероховатостью поверхностного слоя и максимальным коэффициентом переноса, использовали электроды с максимальным содержанием (30 %) связки. Введение металлической связки в состав электродного сплавов марки КНТ уменьшает хрупкость материалов, увеличивает деформативную способность электродного материала, повышает пороговую энергию разрушения и, следовательно, снижает твердофазную составляющую эрозии [15]. Таким образом, интенсивность хрупкого разрушение электрода снижается.

На рисунке 35 показаны кинетические зависимости эрозии анода КНТ 1 с 30 % связки и катода из титанового сплава ВТЗ-1 при различных режимах (Таблица 7).



1 - f = 500 Гц, E = 0,06 Дж, 2- f = 1500 Гц, E = 0,085 Дж; 3 - f = 3000 Гц, E = 0,085 Дж; 4 - f = 1000 Гц, E = 0,12 Дж; 5 - f = 300 Гц, E = 0,2 Дж; 6 - f = 500 Гц, E = 0,2 Дж

Рисунок 35 – Зависимость суммарной эрозии анода ΣΔа и суммарного привеса катода ΣΔк от времени ЭИЛ-обработки. Электрод КНТ 1 св1-30%. Подложка

BT3-1

По результатам, представленным в таблице 31, очевидно, что оптимальным является режим 3 с энергией импульсного разряда 0,085 Дж и частоте 3000 Гц, при котором наблюдается больший привес на катоде, высокий коэффициент переноса и, при этом, получаемые покрытия имеют наименьшую шероховатость.

Таблица 31 – Параметры ЭИЛ и шероховатости покрытий, нанесенных на различных частотно-энергетических режимах

| N⁰ | Режимы                    | $\Sigma\Delta K_{10}^{*}, 10^{-4} \text{ cm}^{3}$ | Кп, % | Ra**, мкм |
|----|---------------------------|---|-------|-----------|
| 1  | f = 500 Гц, E = 0,06 Дж   | -2,0  | -     | 6,2       |
| 2  | f = 1500 Гц, E = 0,085 Дж | 0,6   | 10    | 5,5       |
| 3  | f = 3000 Гц, E = 0,085 Дж | 2,9   | 36    | 5,1       |
| 4  | f = 1000 Гц, E = 0,12 Дж  | 0,2   | 3     | 7,3       |
| 5  | f = 300 Гц, E = 0,2 Дж    | -4,2  | -     | 8,8       |
| 6  | f = 500 Гц, E = 0,2 Дж    | -9,0  | -     | 8,3       |

\* ΣΔК<sub>10</sub> – суммарный привес катода за время 10 минут;

\*\* Ra - шероховатость полученного покрытия.

На рисунке 36 представлены зависимости суммарной эрозии анода ( $\Sigma\Delta a$ ) и суммарного привеса катода ( $\Sigma\Delta k$ ) от времени обработки при электроискровом легировании материалами марки КНТ со связкой подложек из титанового сплава (рисунок 36 а) и стали (рисунок 36 б).

При электроискровой обработке на выбранном режиме электродными материалами системы Ti–Nb–C со связкой наблюдается эффект незначительной эрозии как титанового, так и стального катода, на начальном этапе формирования покрытий, что связано с активным взаимодействием материалов катодов с элементами связки [25]. После двух минут легирования процесс характеризовался устойчивым массопереносом продуктов эрозии. Экспериментально показано, что при обработке титановых и стальных подложек максимальная величина суммарной эрозии (ΣΔа) наблюдается у электродного

материала с 5 % содержанием связки. Электрод на 93 % состоит из тугоплавкого карбида (Ti,Nb)C, который обладает высокой хрупкостью, и поэтому ЭИЛ продукт эрозии электрода - это крупные частицы, отколовшиеся от поверхности анода при разряде [1], то есть эрозия анода происходит преимущественно в твердой фазе.



1 – КНТ 1 св1-5%; 2 – КНТ 1 св1-20%; 3 – КНТ 1 св1-30%

а – подложка ВТЗ-1, б – подложка Х12МФ

Рисунок 36 – Зависимость суммарной эрозии анода Σ Δа (пунктирная линия) и

суммарного привеса катода Σ Δк от времени ЭИЛ

Величина эрозии электрода с 30 % связки больше, чем с 20 %, что связано с большим содержанием жидкой фазы при ЭИЛ. Введение пластичной легкоплавкой связки снижает твердофазную составляющую эрозии. Поэтому с увеличением содержания связки эрозия анода падает (рисунок 36, электрод КНТ 1 св1-20%), а затем снова несколько повышается (рисунок 36, электрод КНТ 1 св1-30%) [1].

Сравнение эрозионной способности исследуемых материалов С традиционным сплавом T15K6 и дисперсно-упрочненным нанодобавками ZrO<sub>2</sub> сплавом марки СТИМ-40НА, разработанным авторами работы [99], проводилось по результатам измерения убыли массы при ЭИЛ на выбранном оптимальном режиме. По результатам, представленным на рисунке 37, видно, что убыль массы электродов без отжига находится на уровне традиционных сплавов, а сопоставима с эрозией дисперсно-упрочненных (ДУ) после отжига нанодобавками электродов. Таким образом, ДТ оказывает положительное влияние на эрозионную способность электродного материала и позволяет повысить этот параметр 1,5 раза по сравнению с электродом без отжига.



Рисунок 37 – Эрозионная способность электродов на оптимальных режимах: а) T15K6, б) СТИМ-40HA+ZrO<sub>2</sub><sup>нано</sup>, в) КНТ 1 св1-30% без отжига, г) КНТ 1 св1-

30%

На рисунке 38 и 39 приведены микроструктуры полученных покрытий и распределение элементов в них. Видно, что в покрытии на титановой подложке наблюдается минимальное количество дефектов, в то время как на стали покрытие имеете поры и трещины. Трещин на границе подложка-покрытие не выявлено, что свидетельствует о высокой адгезии покрытия. Размер карбидных частиц в покрытии на титане составляет 63-208 нм, на стальной подложке – 82-370 нм.



Рисунок 38 – Микроструктура ЭИЛ- покрытий. Электрод КНТ 1 св1-30%. Подложка титановый сплав ВТ3-1

Рентгеноструктурным фазовым анализом установлено, что электроискровые покрытия, нанесенные на титановую подложку (продолжительность обработки 10 мин), состоят из нескольких фаз: сложный карбид (Ti,Nb)C и твердые растворы на основе α-Ti и β-Ti.

При нанесении на стальную подложку покрытия состоят из (Ti,Nb)C,  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe. C увеличением содержания связки в электроде количество карбидной фазы (Ti,Nb)C в покрытии уменьшается с 82 % до 78 % (на BT3-1) и с 77 % до 69 % (на X12MΦ), а содержание фаз твердых растворов увеличивается:  $\alpha$ -Ti с 9 % до 10%,  $\beta$ -Ti с 9 до 12 %;  $\alpha$ -Fe с 11 % до 13 %,  $\gamma$ -Fe с 12 % до 18 %. Твердые

растворы на основе титана и железа образуются в результате взаимодействия электрода с подложкой в процессе ЭИЛ. Присутствие высокотемпературных фаз β-Ті и γ-Fe свидетельствует о высоких температурах в процессе обработки и быстрой закалке.



Рисунок 39 – Микроструктура ЭИЛ- покрытий. Электрод КНТ 1 св1-30%. Подложка сталь Х12МФ

Свойства покрытий, сформированных на поверхности подложек, приведены в таблице 32. Покрытия, нанесенные на установленном оптимальном режиме (f=3000 Гц,  $\tau$ =25 мкс), имеют толщину (от 20 до 35 мкм), приемлемую шероховатость (4,0-5,3 мкм на BT3-1 и 2,5-6,5 мкм на X12MФ), микротвердость (8,5-10,5 ГПа на BT3-1 и 4,5-9,0 ГПа на X12MФ). Сплошность полученных покрытий на BT3-1 ~ 100 %, а на стальной подложке – 60-80 %.

Выявлено, что электроискровая обработка повышает микротвердость поверхностного слоя в 1,7-5,3 раза, в зависимости от материала электрода и подложки. Микротвердость покрытий, полученных из ДТ материалов, на 1-2 ГПа выше по сравнению с покрытиями, сформированными сплавами Ti–Nb–C со связкой без отжига.

| Электрод марки     |     |       |      |     |       |      |
|--------------------|-----|-------|------|-----|-------|------|
| КНТ 1 (содержание  | 5 % | 20 %  | 30%  | 5 % | 20 %  | 30%  |
| связки)            |     |       |      |     |       |      |
| подложка           |     | BT3-1 |      |     | Х12МФ |      |
| Шероховатость, мкм | 5,3 | 4,0   | 4,2  | 6,5 | 3,1   | 2,5  |
| Сплошность, %      | 92  | 100   | 100  | 60  | 80    | 80   |
| Толщина, мкм       | 24  | 30    | 35   | 26  | 22    | 20   |
| Микротвердость     | 85  | 10.1  | 10.5 | 9.0 | 4.6   | 45   |
| покрытия *, ГПа    | 0,5 | 10,1  | 10,5 | 2,0 | 7,0   | -1,5 |
| Ку                 | 4,3 | 5,1   | 5,3  | 3,5 | 1,8   | 1,7  |

Таблица 32 – Свойства электроискровых покрытий

\* Микротвердость титанового сплава ВТЗ-1 – 2 ГПа, стали X12МФ – 2,6 ГПа.

Значения микротвердости сформированных покрытий на титановой подложке соответствуют значениям микротвердости покрытий, полученных легированием электродами СТИМ-40ТАКВн, СТИМ 2/40НМ, СТИМ-9/20АОКн и СТИМ-2/40НЖОКн на титановом сплаве ВТ 20. При этом покрытия, нанесенные с помощью электродов КНТ со связкой, имеют более низкий класс шероховатости ∇5 класс, чем шероховатость вышеуказанных покрытий (∇3 класс) [23].

Исследование на жаростойкость было проведено только для сплошных покрытий, полученных на титановой подложке. На рисунке 40 приведены зависимости степени окисления образцов от времени. Установлено, что окисление образцов с покрытиями на титановом сплаве подчиняется логарифмическому закону (таблица 33), когда диффузия затруднена либо за счет уплотнения защитной оксидной пленки, либо за счет появления в ней дефектов в виде пузырей или расслоений, тормозящих процессы встречной диффузии ионов кислорода и металла [122-123]. Оксидная пленка образцов с покрытиями на титановой подложке в основном состояла из оксида TiO<sub>2</sub> (79-85 %). Наличие в составе покрытий Nb и Ni привело к уплотнению оксидной пленки, за счет

образования двойных оксидов NiTiO<sub>3</sub> (4-6 %) и NbTiO<sub>7</sub> (2-4%), что положительно сказалось на жаростойкости покрытий [128].



0 – подложка без покрытия, 1 – покрытие КНТ 1 св1-5%, 2 – покрытие КНТ 1 св1-30%

Рисунок 40 – Кинетика окисления ЭИЛ- покрытий на титановой подложке

Таблица 33 – Уравнения кинетики и скорость окисления исследуемых образцов с покрытиями КНТ 1 со связкой на титановой подложке ВТЗ-1

|               |   | Ошибка         | Скорость               |
|---------------|---|----------------|------------------------|
| Электрод      | Уравнение                               | аппроксимации, | окисления,             |
|               |   | A %            | $\Gamma/(M^2 \cdot c)$ |
| без покрытия  | $\Delta m/S = 6.36\ln(0.69\cdot\tau+1)$ | 0,4            | 0,00043                |
| КНТ 1 св1-5%  | $\Delta m/S = 3.43\ln(1.15\cdot\tau+1)$ | 0,3            | 0,00028                |
| КНТ 1 св1-20% | $\Delta m/S = 3.48\ln(0.97\cdot\tau+1)$ | 0,4            | 0,00026                |
| КНТ 1 св1-30% | $\Delta m/S = 3.80\ln(0.81\cdot\tau+1)$ | 0,2            | 0,00026                |

Минимальный привес за 30 часов окисления имел образец с ЭИЛпокрытием из электрода КНТ 1 св1-30%.

Сформированные покрытия характеризуются относительно низкими коэффициентами трения – 0,11-0,14 на титановом сплаве и 0,17 на стали

(рисунок 41), и высокой износостойкостью. Значение коэффициента трения было практически постоянно для всего пути трения. Измельчение карбидной фазы способствует понижению степени выкрашивания хрупких карбидов.



1 – Электрод КНТ 1 св1-5%, 2 – Электрод КНТ 1 св1-30%
 Рисунок 41 – Зависимость коэффициента трения (μ) от длины пробега (l).
 а – подложка ВТЗ-1, б – подложка сталь Х12МФ

Установлено, на всех образцах отсутствует износ покрытий (рисунок 42). Бороздка износа не сформирована и состоит из отдельных стесанных бугорков, т.е. толщина изношенного поверхностного слоя меньше глубины впадин.

Таким образом, в результате электроискровой обработки электродным материалом марки КНТ 1 с 30 % связки на титановом сплаве ВТЗ-1 формируются качественные многофункциональные (антифрикционные, износо-, жаростойкие, с повышенной твердостью) покрытия. Поэтому применение

данного электродного материала для упрочнения поверхностей ответственных изделий из титановых сплавов с повышением их эксплуатационных свойств является перспективным.



Рисунок 42 – Рельеф поверхности образцов после трибологических испытаний:

- а образец с покрытием КНТ 1 св1-5%, подложка ВТ3-1;
- б образец с покрытием КНТ 1 св1-5%, подложка Х12МФ

# Глава 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ОПРОБОВАНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Была проведена опытно-промышленная поверка CBC-технологии получения партия стержневых электродов в системах Ti-Zr-C, Ti-Nb-C (приложение Д).

Разработана технологическая инструкция ТИ 34-11301236-2008 на процесс электроискрового упрочнения деталей (клапанов газораспределения, шатунов) двигателей внутреннего сгорания (приложение Е). Технологическая инструкция распространяется на процесс упрочнения поверхности (торец стержня, уплотняющая коническая фаска; торцевые поверхности большой головки, контактирующие щеками коленчатого вала) деталей («клапанов co газораспределения»; «шатуны») двигателей внутреннего сгорания технологией электроискрового легирования (ЭИЛ) на установке «Alier-30 Metal».

Обработка детали методом ЭИЛ позволяет повысить твердость, износо- и жаростойкость поверхностного слоя, что способствует увеличению ресурса, как детали, так и двигателя в целом.

На ОАО «Уральский научно-технологический комплекс» (г. Нижний Тагил) успешно прошли испытания упрочненных деталей «Головка пуансона» штампа. Головка пуансона штампа (рисунок 43) изготовлена из стали 5ХНМ (ГОСТ 5950-73). Рабочая часть пуансона, обозначенная на рисунке 43 пунктиром с точкой, обработана по технологии ЭИЛ на установке «AlierG-53 Metal» со следующими параметрами: напряжение 20 В, сила тока 125 А, длительность 25 мкс, частота 1000 Гц, энергия единичного разряда 0,06 Дж. Упрочнение проведено дисперсионно-твердеющими CBC- электродами марки КТЦ 1 св 1-20%.

На прессе гидравлическом П7836 холодной вытяжки была проведена опытная штамповка вагонной детали «Корпус амортизатора» из стали 38ХНЗМФА (ГОСТ 4543-71) с усилием 4000 кН в штампе для прошивки.

Заготовка для штамповки детали представляет собой цилиндр диаметром 190 мм и длинной 360 мм. Отштамповано 10 штук поковок.

На аналогичной детали «Корпус амортизатора», полученной по стандартной технологии азотирования на глубину 0,02-0,05 мм и твердостью 41-43 HRC, было отштамповано всего 2 поковки. Таким образом, применение электроискрового упрочнения с использованием электродов марки КТЦ 1 св 1-20% увеличивает срок службы деталей более чем в 5 раз по сравнению с проектным уровнем. Акт о проведенных испытаниях приведен в приложении И.

Для ООО «Битас» (г. Самара) было проведено электроискровое упрочнение детали «Корпус турбогенератора» тракта скважинного прибора, повышающее стойкость к гидроабразивной эрозии и увеличивающая ресурс детали в работе. Предприятие изготавливает приборы, которые входят в состав низа бурильной колонны. В процессе бурения внутри колонны прокачивается буровой раствор, который приводит во вращение забойный двигатель и выносит шлам породы на поверхность. Буровые растворы могут быть на водяной, полимерной или нефтяной основе с большим количеством присадок различной дисперсности. Скорость потока, вязкость, плотность, кислотность раствора могут меняться в широких диапазонах. Скорость ламинарного потока достигает 20 м/с. Внутри буровой колонны устанавливается турбогенератор и корпус с блоком электроники, закрепленные с помощью различных центраторов, которые вызывают турбулентность потока. Все это приводит к гидроабразивной эрозии деталей тракта.

Основными факторами, влияющими на гидроабразивную эрозию, является содержание песка в буровом растворе, скорость раствора и степень турбулентности при прохождении раствора сквозь детали скважинного прибора, такие как генератор, кабель, центраторы, крестовины.



Рисунок 43 – Головка пуансона

На рисунке 44 дана фотография корпуса турбогенератора с характерными разрушениями при эксплуатации скважинного прибора. Видны каверны гидроабразивного износа по фланцу в местах установки болтов (рисунок 44 а), с тыльной стороны ребер видны следы коррозии и усталостные трещины ребер и фланца (рисунок 44 б). При эксплуатации корпус турбогенератора подвергался абразивному воздействию бурого раствора с песком фракции 5-500 мкм, химическому воздействию солевого раствора NaCl и KCl в концентрации до 20 %, присутствовала кавитация и вибрация.

Для повышения стойкости к гидроабразивной эрозии и увеличения ресурса в работе проведено электроискровое упрочнение деталей скважинного прибора «Корпус турбогенератора», изготовленных из стали 40Х (ГОСТ 4543-71) (рисунок 45). Нанесение покрытий осуществлялось на поверхности, наиболее подверженных износу: тыльная сторона фланца, ребра и внешняя поверхность корпуса (рисунок 45 а).



Рисунок 44 – Деталь скважинного прибора «Корпус турбогенератора»: а – каверны износа по фланцу в местах установки болтов и на ребрах, б – усталостные трещины ребер и фланца



Рисунок 45 – Корпус турбогенератора: а – схема электроискрового упрочнения, б – внешний вид детали с нанесенным покрытием

Упрочнение проведено дисперсионно-твердеющими CBC- электродами марки КНТ 1 св 1-30% (рисунок 45 б) на установке «Alier-30» со следующими параметрами: напряжение 20 В, сила тока 170 А, длительность 25 мкс, частота 3000 Гц, энергия единичного разряда 0,085 Дж. Упрочненные детали в настоящее время проходят длительные испытания в полевых условиях.

Для компании ООО «Транспортные шагающие системы» (г. Москва) разработана технология электроискрового упрочнения поверхности стальных сопрягаемых деталей «Втулка» и «Гайка» устройств, предназначенных для увеличения силы человека за счёт внешнего каркаса (экзоскелетов). Компания разрабатывает пассивные экзоскелеты из углепластика, придающий изделию большую прочность и малый вес (рисунок 46). Пассивная система обладает рядом преимуществ перед активной: неограниченный радиус действия, гораздо выше надежность системы, меньше масса (от 2 кг), простота в обслуживании, стоимость такого устройства и его обслуживание гораздо ниже, чем у активных. К минусам такой системы можно отнести более высокую утомляемость человека на пересеченной местности и меньшую (возможную) скорость перемещения.



Рисунок 46 – Общий вид экзоскелета

Данное устройство позволяет человеку переносить тяжести (типа рюкзак бронежилет, защита сапера, снаряжение пожарного) массой 50 кг длительное время без больших усилий и нагрузки на собственный опорно-двигательный аппарат. Экзоскелет может использоваться в длительных экспедициях, военных марш-бросках, в районах с чрезвычайной ситуацией, при реабилитации больных с поврежденным опорно-двигательным аппаратом, людьми с ограниченными возможностями.

На трущиеся поверхности деталей 1 (рисунок 47) были нанесены износостойкие покрытия с использованием ДТ СВС- электродов марки КТЦ 1 св 1-20% и КТЦ 1 св 1-30%, а на ответные детали 2, легко заменяемые в процессе эксплуатации – электродами марки ВК8.



Рисунок 47 – Схема электроискрового упрочнения сопрягаемых деталей экзоскелета: а – деталь «Втулка», б – деталь «Гайка»

Упрочнение проведено на установке «Alier-303» со следующими параметрами: первые 2 мин/см<sup>2</sup> – напряжение 20 В, сила тока 120 А, длительность 20 мкс, частота 640 Гц, энергия единичного разряда 0,048 Дж; следующие 3 мин/см<sup>2</sup> – напряжение 20 В, сила тока 120 А, длительность 20 мкс, частота 3200 Гц, энергия единичного разряда 0,048 Дж. Упрочненные детали (рисунок 48) в настоящее время находятся на испытаниях.



Рисунок 48 – Внешний вид сопрягаемых деталей с нанесенными покрытиями: а – деталь «Втулка», б – деталь «Гайка»

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. В работе исследованы особенности влияния металлической связки на параметры горения реакционных смесей Ti-Zr-C и Ti-Nb-C. Введение до 30 % связки уменьшает температуру горения на 300° C, скорость процесса горения от 10 до 20 раз.

2. Изучена стадийность фазо- и структурообразования в волне горения CBC системы Ti–Zr–C–связка. В продуктах синтеза с содержанием Zr > 11 % зерна пересыщенного твердого раствора на основе карбида титана (Ti,Zr)C образуются уже в зоне горения; в зоне догорания происходит рост зерен и частичный распад пересыщенного твердого раствора на две фазы (Ti,Zr)C и (Zr,Ti)C, а в связке образуется интерметаллидная прослойка фазы Лавеса (Ni,Co)(Ti,Zr)<sub>2</sub> (при 5 % связки) или фазы Ti(Ni,Co) (при 20 и 30 % связки).

3. Вакуумный отжиг при 900 °C в течение 4 часов продуктов синтеза системы Ti–Zr–C-связка с содержанием Zr > 11 % повышает степень твердорастворных превращений, в результате чего увеличивается концентрация фазы на основе карбида циркония (Zr,Ti)C, а в сплавах с содержанием Zr > 22 % помимо фазы Ti(Ni,Co) выделяется интерметаллид ZrCo<sub>2</sub> с размером частиц менее 100 нм.

4. Установлена стадийность фазо- и структурообразование в волне горения CBC системы Ti–Nb–C-связка. Пересыщенный твердый раствор (Ti,Nb)C образуется в зоне догорания, при этом карбидные зерна имеют характерную кольцевую структуру с повышенной концентрацией ниобия на периферии зерен. Вакуумный отжиг при 850 °C в течение 1 часа продуктов синтеза при содержании связки 5% приводит к выделению избыточной фазы β- (Ti,Nb), а при 30% связки - наноразмерных фаз NbCo<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>NbAl, Ni<sub>2</sub>NbAl.

5. Разработано ноу-хау «Технологические режимы получения дисперсионно-твердеющих композиционных керамических материалов (электродов) на основе карбида титана методом СВС-компактирования с последующей термообработкой».

6. Разработана технологическая инструкция ТИ 34-11301236-2008 на производство электродов из дисперсионно-твердеющих керамических материалов для ручной и механизированной электроискровой обработки. Во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» зарегистрированы технические условия ТУ 1984-027-11301236-2008 на электроды.

7. Разработанные ДТ материалы прошли практическое опробование в качестве электродов для технологии электроискрового легирования (ЭИЛ). Исследована кинетика формирования, а также состав, структура и свойства покрытий на титановом сплаве ВТЗ-1 и стали Х12МФ при варьировании параметров ЭИЛ в широком диапазоне значений.

8. Разработана технологическая инструкция ТИ 34-11301236-2008 на процесс электроискрового упрочнения деталей (клапанов газораспределения, шатунов) двигателей внутреннего сгорания.

На ОАО «Уральский научно-технологический комплекс» (г. Нижний Тагил) успешно прошли испытания упрочненных деталей «Головка пуансона» штампа и установлено 5-ти кратное увеличение ресурса работы по сравнению с проектным уровнем.

Для ООО «Битас» (г. Самара) было проведено электроискровое упрочнение детали «Корпус турбогенератора» тракта скважинного прибора, повышающее стойкость к гидроабразивной эрозии и увеличивающая ресурс детали в работе.

Для компании ООО «Транспортные шагающие системы» (г. Москва) были упрочнены сопрягаемые детали «Втулка» и «Гайка» устройств, предназначенных для увеличения силы человека за счёт внешнего каркаса (экзоскелетов).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. Электродные материалы для электроискрового легирования // М.: Наука. 1988. 224 с.
- Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М.
  Электроискровое легирование металлических поверхностей // Кишинев: Штиинца. 1985. 195 с.
- Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычев В.С.
  Электроискровое легирование металлических поверхностей // Киев: Наукова думка, 1976, 219 с.
- Лазаренко Н.И. Технологический процесс изменения исходных свойств металлических поверхностей электрическими импульсами // Электроискровая обработка металлов. М.: Изд-во АН СССР. 1960. (2). С. 36–66.
- 5. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС. 2004. 462 с.
- Мулин Ю.И., Верхотуров А.Д., Власенко В.Д. Электроискровое легирование поверхностей титановых сплавов // Перспективные материалы. 2006, (1), 79–85.
- Лазаренко Н.И. Современный уровень и перспективы развития электроискорового легирования металлических поверхностей // Электронная обработка материалов. 1967. № 5. С. 46-58.
- Бурумкулов Ф.Х., Лезин П.П., Сенин П.В., Иванов В.И., Величко С.А, Ионов П.А. Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика) // Саранск. Изд-во "Красный Октябрь". 2003. 504 с.
- Бажин П.М., Столин А.М. Метод электроискрового легирования для упрочнения стали 12Х18Н10Т // Станочный парк. 2008г. №10 (55). С. 26-27.

- 10.Агеев Е.В., Сирота В.В., Латыпов Р.А. Исследование свойств изделий из порошков карбида вольфрама и карбида титана, используемых при упрочнении режущего инструмента // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 12. С. 7-10.
- 11.Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Панашенко В.М., Григорьев О.Н. Каюк В.Г., Стеценко В.П., Блощаневич А.М. Электроэрозионная стойкость и структурно-фазовые превращения при электроискровом и лазерном легировании титанового сплава композиционной керамикой на основе систме ZrB2-ZrSi2 и TiN-Cr3C2 // Порошковая металлургия. 2008. № 1-2. С. 151-161.
- 12.Химухин С.Н., Ри Х., Верхотуров А.Д., Ри Э.Х. Формирование структуры слоя на металлах и сплавах при электроискровой обработке. – Дальневосточный государственный университет путей сообщения, 2010. 240 с.
- 13.Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС. 2011. 377с.
- 14.Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горения для синтеза материалов. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2012. 400 с.
- 15. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физикохимические и технологические основы СВС. – М.: БИНОМ, 1999.
- 16.Мержанов И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. с.6-44.
- 17.Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Юхвид В.И., Ратников В.И. Новые методы получения высокотемпературных материалов, основанные на горении. // В кн. Научные основы материаловедения. – М.: Наука, 1981.
- 18.Богинский Л.С., Саранцев В.В., Хина Б.Б. Получение электродов для электроискрового легирования деталей с обмазками с использованием технологии сухого изостатического прессования и СВС // Техника машиностроения. 2007. № 1. С. 37-48.

- 19.Гадалов В.Н., Сальников В.Г., Шеставина С.В., Алехин Ю.Г. Серебровская Л.Н. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для повышения эксплутационных свойств деталей и инструмента // Вестник Курской Государственной Сельскохозяйственный Академии. 2012. Т. 1. № 1. С. 130-133.
- 20.Реут О.П., Саранцев В.В., Хина Б.Б., Маркова Л.В. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискровой обработки для нанесения композиционных покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 12. С. 49-56.
- 21.Пантелеенко Ф.И., Столин А.М., Маркова Л.В., Саранцев В.В., Бажин П.М., Азаренко Е.Л. Нанесение карбидных покрытий на режущий инструмент с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискрового легирования // Упрочняющие технологии и покрытия. 2012. № 2. С. 24-28.
- 22.Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Шевейко А.Н., Вакаев П.В., Замулаева Е.И., Столин А.М. Об успехах применения технологии электроискрового легирования в металлургии и машиностроении // Цветные металлы, № 6, 2003, с 73-77.
- 23.Кудряшов А.Е., Левашов Е.А., Ветров Н.В., Шалькевич А.Б., Иванов Е.В., Солнцева И.С. Новый класс электроискровых покрытий для изделий из титановых сплавов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. № 3. 2008. С. 34 – 45.
- 24.Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Малочкин О.В. Перспективы применения сплава СТИМ-3Б, модифицированного нанокристаллическим порошком ZrO2 в технологии электроискрового легирования // Известия вузов. Цветная металлургия, №5, с. 68-72.
- 25.Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Верхотуров А.Д., Михайлюк А.И., Беляков А.В., Коневцов Л.А. Электроискровое легирование титана и его сплавов, физико-технологические аспекты и возможность практического

использования. Краткий обзор. Часть I. Особенности массопереноса, структурные и фазовые превращения в поверхностных слоях, их износо- и жаростойкость // Электронная обработка материалов. 2013. 49(5). С. 21–44.

- 26.Материаловедение / Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др. М.: Машиностроение, 1986.
- 27. Э.Стормс Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970.
- 28. Х. Холлек Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. М.: Металлургия, 1988.
- 29.Levashov E.A., Shtansky D.V., Lobov A.L., Borovinskaya I.P. Structure and Properties of a New Disperse-Hardening Alloy Based on Titanium Carbide obtained by the SHS Method. // Int. Journal of SHS. 1994. V. 2. № 2. P. 165-173.
- 30.Левашов Е.А., Штанский Д.В., Лобов А.Л., Богатов Ю.В., Мержанов А.Г. Структура и свойства нового дисперсионно-твердеющего сплава на основе карбида титана, полученного методом СВС. // Физика металлов и металловедение. 1994. Выпуск 2 (февраль). т. 77. С. 118-124.
- 31.Levashov E.A., Vyushkov B.V., Egorychev K.N., Borovinskaya I.P. Technological Aspects of Manufacturing New Synthetic Titanium and Molybdenum Carbide-based Tool Materials // Int. Journal of SHS. 1996. V. 5. № 3. P. 293.
- 32.Levashov E.A., Kurbatkina V.V. Regularities of Composite Materials with Micrograded Grain Structure Formation. // Materials (FGM 2004) held in Leuven, Belgium, 11-14 July 2004/ Edited by Omer Van der Biest, oth., Trans Tech. Publication Ltd., Materials Science Forum, V. 492-493. P. 615-620.
- 33.Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Подгорный Д.А. Композиционные материалы с микроградиентной структурой зерен. // Цветные металлы. 2006. № 2. С. 61-64.
- 34. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Зайцев А.А., Рупасов, С.И., Пацера Е.И., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А. Структура и свойства дисперсионно-

твердеющих керамических материалов в системах Ti–Zr–C и Ti–Ta–C. // Физика металлов и металловедение, 2010, т. 109, №1, С. 102-112.

- 35.Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Patsera E.I., Rupasov S.I., Zaitsev A.A., Zubavichus Ya., Viligzhanin A. Promising Dispersion Hardening Ceramic Materials Produced by SHS. // Proceedings of the 3rd Vienna International Conference Nano-Technology /Edited by Prof. Dr.-Ing. Wilfried J. Bratz, Prof. Dipl-Ing Dr. Fridrich Franek, March 18-20, 2009, Vienna, Austria, P. 467-477.
- 36.Levashov E. A., Malochkin O. V., Kudryashov A. E., Gammel F., Suchentrunk R. Effects of Nanocrystalline Powders Additions on the Characteristics of Combustion Process, Phase and Structure-Formation, and Properties of SHS Alloys on Titanium Carbide Base // Journal of Materials Synthesis and Processing. 2002. Vol. 10, № 5, pp. 231-236.
- 37.Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Питюлин А.Н., Боровинская И.П. Особенности влияния добавок ультрадисперсного алмаза на процесс горения и структурообразования СВС-систем Ті-В, Ті-Сг-С-Ni, Ті-Та-Ссталь // Известия вузов. Цветная металлургия. 2000. №3, с. 74-79.
- 38. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке /В сб. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2002. С. 23–47.
- 39. Волков Г.М. Материаловедение: Учебник Г. М. Волков, В.М. Зуев.
  М.: Издательский центр «Академия», 2008. 400 с.
- 40. Панин В.Е., Клименов В.А., Псахье С.Г. и др. Новые материалы и технологии. Конструирование новых материалов и упрочняющих технологий // Новосибирск.: ВО Наука, Сибирская издзательсская фирма. 1993. 152 с.
- 41. Поляк М.С. Технология упрочнения // М.: Машиностроение. «Л.В.М. СКРИПТ». 1995. Т. 1. 832 с.
- 42. Поляк М.С. Технология упрочнения // М.: Машиностроение. «Л.В.М. СКРИПТ». 1995. Т. 2. 688 с.

- 43. Мулин Ю.И., Верхотуров А.Д. Электроискровое легирование рабочих поверхностей инструментов и деталей машин электродными материалами, полученных из минерального сырья. // Владивосток: «Дальнаука», 1999, 110 с.
- 44. Николенко С.В., Верхотуров А.Д. Новые электродные материалы для электроискрового легирования // Владивосток: Дальнаука, 2005, 219 с.
- 45. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А. Эрозия тугоплавких материалов при воздействии концентрированных потоков энергии // Препринт Института горного дела ДВО АН СССР, Владивосток, 1987, 64 с.
- 46. Игнатенко Э.П., Верхотуров А.Д., Маркман М.З. Формирование поверхностного слоя при электроискровом легировании легкоплавками металлами // Электронная обработка материалов, 1979, № 3, с. 18-20.
- 47. Levashov E.A., Malochkin O.V., Kudryashov A.E., Suchentrunk R., and Gammel F. Effect of Nanosized Powders on the Structure and Properties of Electrospark Alloyed Coatings // Journal of Materials Synthesis and Processing, vol. 9, № 4, 2001, pp.199 –206.
- 48. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Малочкин О.В., Глухов С.А., Свиридова Т.А., Гаммел Ф., Зухентрунг Р. О влиянии нанокристаллических порошков на процесс формирования, структуру и свойства электроискровых покрытий на основе электродного материала системы Ti-B-A1 // Цветные металлы, 2002, № 4, с. 62-68.
- 49. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Потапов М.Г. Новые СВС-материалы для электроискрового легирования с использованием ультрадисперсных порошков // Известия ВУЗов. Цветная Металлургия, 2000, № 6, с. 64-72.
- 50. Степанова Т.Ю. Технологии поверхностного упрочнения деталей машин: учебное пособие // Иван. гос. хим.-технол. ун-т.-Иваново. 2009. 64с.
- 51. Портной К.И., Бабич Б.Н. Дисперсно-упрочненные материалы. М.: Металлургия, 1974.
- 52. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебное пособие. М.: Университетская книга; Логос. 400 с.
- 53. Новиков И.И., Строганов Г.Б., Новиков А.И. Металловедение, термообработка и рентгенография. М.: МИСиС, 1994.
- 54. Третьякова Н. В. Технология конструкционных материалов: лекции. Иваново: ИГЭУ, 2007. 160 с.
- 55. Николаев А.К. Дисперсионное твердение эффективное направление синтеза конструкционных сплавов. РИТМ. 2011. № 3. С. 31-35.
- 56. Скаков Ю. А. Старение металлических сплавов, в сборнике: Металловедение (Материалы симпозиума). М.: Металлургия, 1971.
- 57. Тяпкин Ю. Д., Гаврилова А. В. Старение сплавов, в сборнике: Итоги науки и техники. Серия Металловедение и термическая обработка металлов, т. 8. – М.: Металлургия, 1974.
- 58. Физическое металловедение / Под ред. Р.Кана. М.: Мир, 1967.
- 59. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. М.: Металлургия, 1984.
- 60. Гессингер Г.Х. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов.-Челябинск: Металлургия. 1988. 320 стр.
- 61.Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии, т. 2. М.: МИСиС, 2001. 320 стр.
- 62.Шатт В. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. М.: Металлургия, 1983. 318 стр.
- 63.Подлесов В.В., Жиляева Н.Н., Кудряшов А.Е. Электроискровое легирование поверхности твердого сплава СТИМ-4 // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1993, № 4, с. 13-16.
- 64.Иванов А.Н., Рахбари Р.Г., Кудряшов А.Е. Фазовый состав электроискровых NiAl-покрытий на сталь 5ХНМ // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1998, № 2, с. 36-38.

- 65.Столин А.М., Бажин П.М., Михеев М.В., Аверичев О.А., Сагидоллаев А.С., Кылышбаев К.Т. Нанесение защитных покрытий электродуговой наплавкой СВС- электродами // Сварочное производство. 2014. № 8. С. 52-56.
- 66.Бажин П.М., Столин А.М. Упрочнение деталей электроискровым легированием СВС- электродами // Сельский механизатор. 2014. № 6 (64). С. 38-40.
- 67.Бажин П. М., Столин А. М. Получение методом СВС- экструзии электродов для электроискрового легирования. Свойства и перспективы применения // Труды ГОСНИТИ. 2010. Т. 106. С. 125-127.
- 68.Горшков В.А., Качин А.Р., Юхвид В.И. СВС- металлургия литого композиционного материала Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiAl и защитные покрытия на его основе // Перспективные материалы. 2014. № 10. С. 60-67.
- 69.Юхвид В.И. Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы // Наука Производству. 2006. № 2. С. 54-51.
- 70.Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособ. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. М.: Машиностроение–1. 2007. 567 с.
- 71.Хусид Б.М., Мержанов А.Г., Структурные превращения при безгазовом горении гетерогенных систем с плавящимся металлическим реагентом // ДАН СССР. – 1988. – № 2. – С. 414-417.
- 72.Holt J.B, Munir Z.A. Combustion Synthesis Of Titanium Carbide Theory And Experiment // Journal Of Materials Science. 1986. Vol: 21. P. 251-259.
- 73.Рогачев А.С., Мукасьян А.С., Мержанов А.Г. Структурные превращения при безгазовом горении систем титан-углерод и титан-бор // ДАН СССР. – 1987. – № 6. – С. 1425-1428.
- 74. Хусид Б.М., Мержанов А.Г., Структурные превращения при безгазовом горении гетерогенных систем с плавящимся металлическим реагентом // ДАН СССР. – 1988. – № 2. – С. 414-417.

- 75.Левашов Е.А., Богатов Ю.В., Миловидов А.А. Макрокинетика и механизм СВС-процесса в системах на основе титан-углерод // Физика горения и взрыва. – 1991. – №1. – С. 88-94.
- 76.Богатов Ю.В., Левашов А.Е., Питюлин А.Н. Закономерности структурообразования сплавов СТИМ на основе карбида титана. // Препринт ОИФХ АН СССР, Черноголовка, 1987, 34 с.
- 77.Левашов Е.А., Богатов Ю.В., Питюлин А.Н., Хавский Н.Н. Закономерности структурообразования при горении систем титан-углерод и титан-углерод-никель. // В сб. «Структура, свойства и технология металлических систем и керамик», М.: МИСиС, 1988, с. 24-31.
- 78.Богатов Ю.В. Однородные и градиентные сплавы на основе карбида титана (структурообразование, свойства, СВС-технология) // Канд. дисс., Черноголовка, 1988, 190 с.
- 79.Левашов Е.А., Штанский Д.В., Вьюшков Б.В., Штанская Е.В. Закономерности формирования структуры сплавов на основе карбида титана в системах TiC-Mo-Ni и TiC-Mo в процессе CBC-компактирования // Физика металлов и металловедение. 1994. т. 78. № 4. Р. 147-153.
- 80.Hans Nowotny, Peter Rogl, Julius C. Schuster Structural chemistry of complex carbides and related compounds // Journal of Solid State Chemistry. 1982. Vol. 44. Issue 1. P. 126-133.
- 81.Hans Nowotny, Peter Rogl, Julius C. Schuster Structural chemistry of complex carbides and related compounds // Journal of Solid State Chemistry. 1982. Vol. 44. Issue 1. P. 126-133.
- 82.Xiaobo Zhang, Ning Liu, Chunlan Rong, Jun Zhou Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN–Zr–WC–Ni–Co cermets // Ceramics International. 2009. Vol. 35. Issue 3. P. 1187-1193.
- 83.Christiané Heiligers, Johannes H. Neethling Crystal structure of the binder phase in a model HfC–TiC–Ni material // Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 453. Issue 1-2. P. 222-228.

- 84.Xiaobo Zhang, Ning Liu Effects of ZrC on microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of TiC–ZrC–Co–Ni cermets // Materials Science and Engineering: A. 2013. Vol. 561. P. 270-276.
- 85.Won Tae Kwon, June Seuk Park, Shinhoo Kang Effect of group IV elements on the cutting characteristics of Ti(C,N) cermet tools and reliability analysis // Journal of Materials Processing Technology. Vol. 166. Issue 1. P. 9-14.
- 86.Young Kwan Kim, Jae-Hyeok Shim, Young Whan Cho, Hyo-Seung Yang, Jong-Ku Park Mechanochemical synthesis of nanocomposite powder for ultrafine (Ti, Mo)C–Ni cermet without core-rim structure // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2004. Vol. 22. Issue 4-5. P. 193-196.
- 87.Чапорова И.Н., Чернявский К.С. Структура спеченных твердых сплавов // М.: Металлургия, 1975, 247 с.
- 88.LaSalvia J.C., Kim D.K., Meyers M.A. Effect of Mo on microstructure and mechanical properties of TiC—Ni-based cermets produced by combustion synthesis—impact forging technique // J.Materials Science and Engineering. 1996. V. A206. P. 71.
- 89.Рогачев А.С., Гальченко Ю.А., Боровинская И.П., Штейнберг А.С. Локальный рентгеноспектральный анализ в СВС. Микроструктура и свойства твердых сплавов группы СТИМ-2. // Препринт ОИФХ АН СССР, Черноголовка, 1984, 21 с.
- 90.Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р., Додурова Т.А., Изменение состава карбида титана при взаимодействии с никелевым расплавом. // Порошковая металлургия, 1986, №2, С. 50-54.
- 91.Рогачев А.С. Закономерности и механизм горения и структурообразования в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композиционных материалов на основе карбида титана // Канд. дисс., Черноголовка 1985 г., 197 с.
- 92.Козырь А.В. Астапов И.А., Борилко А.С. Электроискровое легирование сплава ВК8 карбидами переходных металлов IV-VI групп и

металлокерамикой на основе карбида титана // XII Межрегиональная конференция молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов: сборник трудов. – Владивосток: ИАПУ ДВО РАН. 2009. С. 200-205.

- 93.Астапов И.А., Борилко А.С., Козырь А.В. Формирование электроискровых покрытий на ВК8 сплавами на основе карбида титана и металлами IV группы // Вестник АмГУ. 2009. № 45. С. 28-30.
- 94.Верхотуров, А.Д. Формирование поверхностного слоя при электроискровом легировании твердых сплавов металлокерамикой на основе TiC / А.Д. Верхотуров, И.А. Астапов, Е.А. Ванина // Физика и химия обработки материалов. – 2009. - №1. – С. 65-69.
- 95.Астапов, И.А. Электроискровое легирование сплава ВК8 карбидами переходных металлов IV-VI групп и металлокерамикой на основе карбида титана / И.А. Астапов, А.Д. Верхотуров, А.В. Козырь // Вестник поморского университета, серия «естественные науки». – 2009. - №3. – С. 64-69.
- 96.Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I. Electrospark Coatings Deposited onto an Armco Iron Substrate with Nano- and Microstructured WC–Co Electrodes: Deposition Process, Structure, and Properties // Surface and Coatings Technology. – 2008. - Vol. 202. - P. 3715-3722.
- 97.Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I., Sanz A. Materials Science and Technological Aspects of Electrospark Deposition of Nanostructured WC-Co Coatings onto Titanium Substrates // Plasma Process and Polymers. – 2007. - № 4. – P. 293–300.
- 98.E.A. Levashov, P.V. Vakaev, E.I. Zamulaeva, A.E. Kudryashov, Yu.S. Pogozhev, D.V. Shtansky, A.A. Voevodin, A. Sanz Nanoparticle dispersion-strengthened coatings and electrode materials for electrospark deposition // Thin Solid Films. 2006. Vol.515. P.1161 –1165.

- 99.Левашов Е.А., Кудряшов А.Е. Погожев Ю.С., Вакаев П.В., Свиридова Т.А., Замулаева Е.И., Милонич С., Тодорович М. Исследование влияния параметров импульсных разрядов на массоперенос, структуру, состав и свойства электроискровых покрытий на основе TiC-NiAl, модифицированных нанодисперсными компонентами // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2004. № 6. С. 39-46.
- 100. Кудряшов А.Е., Левашов Е.А., Аксенов Л.Б., Петров В.М. Применение технологии электроискрового легирования и перспективных наноструктурированных электродных материалов для повышения стойкости штамповой оснастки // Металлург. – 2010. – № 8. – С. 44-50.
- 101. Доронин О.Н. Особенности электроискровой обработки белого чугуна электродными материалами марки СТИМ.// Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. – 2012.- №3- с.58-64.
- 102. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Доронин О.Н., Крахт В.Б. О применении СВС-электродных материалов для электроискрового упрочнения валков стана горячей прокатки // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.-2013.- №1- с.64-72.
- 103. Кудряшов А.Е., Доронин О. Н., Замулаева Е. И., Левашов Е. А., Швындина Н. В. Перспективы применения электродных СВС-материалов и технологии электроискрового легирования для упрочнения прокатных валков // Черные металлы. – 2013.- № 10- с.61-68.
- 104. Гадалов В.Н., Сальников В.Г., Шеставина С.В., Алехин Ю.Г., Серебровская Л.Н. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для повышения эксплутационных свойств деталей и инструмента // Вестник Курской Государственной Сельскохозяйственной Академии. – 2012. – Т. 1. - № 1. С. 130-133.
- 105. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия. 1982. 635 с. / Рентгенографический и электронно-

оптический анализ / Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. – М.: МИСиС, 1994.

- 106. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера. 2004. 384 с.
- 107. AccuPyc II 1340. Operator's Manual. V. 1.02. 134-42801-01. June 2007.
- 108. Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий. Процессы порошковой металлургии. М.: МИСиС, том 1, 2001, 368 с.
- 109. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов М.: Металлургия, 1983.
- 110. Лунев А.В., Покровский С.А. Метод лазерной вспышки для определения температуропроводности // М: МИФИ. 2003. 347 с.
- 111. Палатник Л.С. Фазовые превращения при электроискровой обработке металлов и опыт установления критерия наблюдаемых взаимодействий // ДАН СССР. 1953. т.89. №3. С. 455-458.
- 112. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. // М.: Металлургия, 1976. 560 с.
- 113. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. М.: Металлургия. 1980.
- 114. Геллер Ю.А. Рахштадт А.Г. Материаловедение. М.: Металлургия, 1989, 456 с.
- 115. Петржик М. И., Левашов Е. А. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта // Кристаллография. 2007. том 52. № 6. С.1002-1010.
- 116. Бёрд Дж. Инженерная математика: Карманный справочник М.: Издательский дом «Додэка-XXI». 2008. 544 с.
- 117. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. С. 502.
- 118. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Окисление тугоплавких соединений. Справочник. М.: «Металлургия», 1978. 106 с.

- Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Мир. 1969. 428 с.
- 120. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов. Справочник.М.: ФИЗМАТГИЗ., 1959.- 356 с.
- 121. Шевелева, Т.А., Верхотуров А.Д., Николенко С.В., Комарова Г.П. Влияние добавок датолитового концентрата в электродные материалы TiC-Ni-Mo на свойства поверхностного слоя сталей после электроискрового легирования // Электронная обработка материалов. 1991. № 1. С. 26-30.
- 122. Ефремов А.П. Химическое сопротивление материалов. Учебное пособие. - М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. - 254 с.
- 123. Азаренков Н.А., Литовченко С.В., Неклюдов И.М., Стоев П.И. Коррозия и защита металлов. Часть 1. Химическая коррозия металлов. Учебное пособие. – Харьков: ХНУ. 2007. 187 с.
- Pearson W. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press. 1964. 1044 p.
- 125. Интерметаллические соединения: Пер. с англ./Под ред. Корнилова И.И. М.: Металлургия/ 1970. 440 с.
- 126. Guopeng Zhang, Weihao Xiong, Qingqing Yang, Zhenhua Yao, Shan Chen, Xiao Chen Effect of Mo addition on microstructure and mechanical properties of (Ti,W)C solid solution based cermets // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2014. Vol. 43. Issue 4-5. P. 77-82.
- 127. Ettmayer P. Hardmetals and cermets // Annu. Rev. Maler. Sci. 1989. 19.P. 145-164.
- 128. Герасименко А.А., Александров Я.И., Андреев И.Н. и др. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. 1 / Под ред. А.А. Герасименко. - М.: Машиностроение, 1987. - 688 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



Ассоциация аналитических центров "Аналитика" Орган по аккредитации лабораторий Полноправный член и участник Соглашений о взаимном признании ILAC и APLAC

# Аттестат аккредитации

## № AAC.A.00060

Действителен до 23 декабря 2018 г.

Орган по аккредитации ААЦ «Аналитика» удостоверяет, что Испытательная лаборатория функциональных поверхностей Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный Исследовательский технологический университет «МИСиС»

<u>119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4</u>

аккредитована в соответствии с требованиями Международного стандарта ИСО/МЭК 17025:2005 (ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009).

Аккредитация подтверждает техническую компетентность в заявленной области аккредитации и функционирование системы менеджмента качества лаборатории (см. Официальное заявление ISO-ILAC-IAF от января 2009 года).

Область аккредитации приведена в Приложении, являющимся неотъемлемой частью настоящего аттестата.

Управляющий органом по аккредитации

И.В. Болдырев

23 декабря 2013 г. 119991, Москва, Ленинский пр-т., д. 1, оф. 1320, тел/факс: 959-93-43, 959-93-33 http://aac-analitica.ru e-mail: info@analitica.org.ru

ALAHAMATANA

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Hoy-xay

«Технологические режимы получения дисперсионно-твердеющих композиционных керамических материалов (электродов) на основе карбида титана методом CBC-компактирования с последующей термообработкой»

## ПРИЛОЖЕНИЕ В



Настоящая технологическая инструкция распространяется на производство электродов из дисперсионно-твердеющих керамических материалов, применяемых в электроискровом легировании (марка электрода ДТЭЭЛ), изготовленных из заготовок, полученных из механически активированной шихты по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, совмещенного с прессованиям (СВС-П).

Электроды предназначены для нанесения многофункциональных (износостойких, с повышенной твердостью) покрытий на детали машин и инструмент, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, как в ручном, так и в механизированном режимах, на установках типа ЭЛИТРОН и ALIER-METAL.

Электроды должны удовлетворять требованиям п.5 настоящей технологической инструкции и ТУ 1984-027-11301236-2008 «Электроды из дисперсионно-твердеющих керамических материалов для ручной и механизированной электроискровой обработки».

Инструкция предназначена для производства электродов в условиях производственного участка ЗАО НПО «Металл», а также для организации производства на других предприятиях.

| и дата        |   |               |                   |          |       |       |  |      |      |        |
|---------------|---|---------------|-------------------|----------|-------|-------|--|------|------|--------|
| Подп.         |   |               |                   |          |       |       |  |      |      |        |
| Инв. № дубл.  |   |               |                   |          |       |       |  |      |      |        |
| Взам. инв. Nº |   |               |                   |          |       |       |  |      |      |        |
| одп. и дата   |   |               |                   |          |       |       | ТИ 34-11301236-  | 2008 |      |        |
| Ĕ             | ł | 1зм.          | Лист              | № докум. | Подп. | Дата. |  |      |      |        |
|               | H | Разраб.       |                   | Мальцева | thus- |       | ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ   | Лит. | Лист | Листов |
| Ие по,        |   | Пров          | ов. Куроаткина МС |          |       |       | на производство электродов из дисперсион-<br>но-твердеющих керамических материалов |      |      |        |
| HB.           | 1 | № ко          | онтр.             |          |       |       | для ручной и механизированной электроискро-<br>вой обработки                       |      |      |        |
| И             |   | Утв. Радченко |                   |          | C.C.  | ×     | e.   |      |      |        |



## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

| Г                       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|-------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|                         | Федеральное агентство по образованию   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                         | Федеральное государственное образовательное учреждение высшего<br>профессионального образования<br>«Государственный технологический университет<br>«Московский государственный институт стали и сплавов» |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                         | ОКП 19 8411  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                         | ГР Группа В-56   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                         | СОГЛАСОВАНО УТВЕРЖДАЮ<br>Проректор МИСиС по науке и Зам. Генерального директора<br>инновациям ЗАО «Научно-производственное<br>объединение "Металл"   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                         | А.А. Аксенов<br>« 18 » 04 2008 г ОН 2008 г 21 0 04 2008 г  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Подп. и дата            | ЭЛЕКТРОДЫ ИЗ ДИСПЕРСИОННО - ТВЕРДЕЮЩИХ<br>КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ<br>ДЛЯ РУЧНОЙ И МЕХАНИЗИРОВАННОЙ<br>ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКИ  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 61. 1                   | Технические условия  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| un. Na Ay               | ТУ 1984-027-11301236-2008  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4                       | Вводятся впервые   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 133aM, HHB, J           | Срок действия установлен с <u>01.06.2008</u> до <u>01.06.2018</u> 2.   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| ш. № поди. Подп. и дата | Федеральное агентетно на техноческому<br>регулированно в метрология<br>ФТУН в СТАЦАРТИНОСРМ»<br>зарегистровая кандожнай алес<br>внесен в ресетр 22.04.2008<br>на № 200/105097                            |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

#### ПРИЛОЖЕНИЕ Д



Настоящий акт составлен в том, что на опытно-производственном участке CBC- технологий в период с 23.03.2015 г. по 27.04.2015 г. была проведена апробация технологического процесса получения стержневых электродов из дисперсионно-твердеющих керамических материалов марок КТЦ и КНТ в соответствии с ТИ 34-11301236-2008.

В результате были изготовлены экспериментальные партии электродов следующих марок:

1. Электрод марки ДТЭЭЛ С КТЦ 1 св 1-5% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 8 шт.

2. Электрод марки ДТЭЭЛ С КТЦ 1 св 1-20% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 10 шт.

3. Электрод марки ДТЭЭЛ С КТЦ 1 св 1-30% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 10 шт.

4. Электрод марки ДТЭЭЛ С КТЦ 2 св 1-5% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 8 шт.

5. Электрод марки ДТЭЭЛ С КТЦ 2 св 1-20% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 10 шт.

6. Электрод марки ДТЭЭЛ С КТЦ 2 св 1-30% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 10 шт.

7. Электрод марки ДТЭЭЛ С КТЦ 3 св 1-5% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 8 шт.

8. Электрод марки ДТЭЭЛ С КТЦ 3 св 1-20% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 10 шт.

9. Электрод марки ДТЭЭЛ С КТЦ 3 св 1-30% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 10 шт.

10. Электрод марки ДТЭЭЛ С КНТ 1 св 1-5% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 8 шт.

11. Электрод марки ДТЭЭЛ С КНТ 1 св 1-20% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 10 шт.

12. Электрод марки ДТЭЭЛ С КНТ 1 св 1-30% 50,0 × 4,0 × 4,0 в количестве 10 шт.

Проведены контрольные испытания полученных электродов по методикам в соответствии с Разделом 3 «МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ» ТУ 1984-027-11301236-2008. Результаты контрольных испытаний приведены в таблице 1.

| Марка                        | Наименование             | Елиницы   | Требования<br>ТУ | Измеренные значения<br>№ электрода |   |   |   |   |   |   |   |   |    |
|------------------------------|--------------------------|-----------|------------------|------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
| электрола                    | параметра                | измерения | Номинальное      |                                    |   |   |   |   |   |   |   |   |    |
| onemporta                    |                          |           | значение         | 1                                  | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| ДТЭЭЛ С<br>КТЦ 1 св          |                          |           |                  | 2                                  | 2 | 3 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | - | -  |
| 1-3%<br>ДТЭЭЛ С<br>КТЦ 1 св  | Остаточная<br>пористость | %         | не более 5       | 1                                  | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2  |
| 1-20%<br>ДТЭЭЛ С<br>КТЦ 1 св |                          |           |                  | 1                                  | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1  |
| 1-30%<br>ДТЭЭЛ С<br>КТЦ 2 св |                          |           |                  | 3                                  | 2 | 3 | 3 | 4 | 3 | 4 | 3 | - | -  |

Таблица 1 – Результаты контрольных испытаний

| 1.50/    |                |  |       |    |    |    |     |      |     | - 1      |    |    |    |
|----------|----------------|--|-------|----|----|----|-----|------|-----|----------|----|----|----|
| 1-5%     |                |  |       | 2  | 2  | 1  | 1   | 1    | 1   | 1        | 2  | 1  | 1  |
| ДТЭЭЛС   |                |  |       | 2  | 2  | 1  | 1   | 1    |     | <u> </u> | -  |    | ÷. |
| КТЦ 2 СВ |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| 1-20%    |                |  |       | 1  | 1  | 1  | 1   | 2    | 2   | 2        | 1  | 1  | 1  |
| ДТЭЭЛС   |                |  |       | 1  | 1  | 1  | 1   | 2    | 4   | 2        |    | ÷. |    |
| КІЦ 2 СВ |                | 1. |       |    |    | -  |     | - 5  |     |          |    |    |    |
| 1-30%    |                |  |       | 2  | 2  | 2  | 2   | 2    | 2   | 3        | Δ  | _  | _  |
| ДТЭЭЛС   |                |  |       | 2  | 3  | 2  | 5   | 2    | 2   | 5        | -  |    |    |
| КІЦ 3 св |                |  |       |    |    |    | 1 - |      |     | _        |    |    |    |
| 1-5%     |                |  |       | 2  | 2  | 2  | 2   | 1    | 1   | 1        | 1  | 2  | 1  |
| дтээл с  |                |  |       | 2  | 2  | 2  | 2   | 1    | 1   | 1        | 1  | 2  | 1  |
| КТЦ 3 св |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| 1-20%    |                |  |       | 1  | 2  | 1  | 2   | 1    | 1   | 1        | 1  | 2  | 2  |
| дтээл с  |                |  |       | 1  | 2  | 1  | 2   | 1    | 1   | 1        | 1  | 2  | 2  |
| КТЦ 3 св |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| 1-30%    |                |  |       |    | -  | 2  | 2   | 2    | 2   | 2        | 1  |    |    |
| дтээл с  |                |  |       | 2  | 3  | 3  | 3   | 3    | 3   | 2        | 1  | _  |    |
| КНТ 1 св |                |  |       |    | -  |    | 1.2 |      |     |          |    |    |    |
| 1-5%     |                |  |       | -  | -  | -  |     | 2    | -   | 1        | 1  | 1  | 1  |
| дтээл с  |                |  |       | 2  | 2  | 2  | 2   | 2    | 2   | 1        | 1  | 1  | 1  |
| КНТ 1 св |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| 1-20%    |                |  |       | -  |    |    |     |      | -   |          |    | -  |    |
| дтээл с  |                |  |       | 2  | 1  | 1  | 1   | 1    | 2   | 1        | 1  | 2  | 1  |
| КНТ 1 св |                |  |       |    |    |    | -   |      |     |          |    |    |    |
| 1-30%    |                | and the second                           |       |    |    |    |     |      |     |          |    | _  |    |
| ДТЭЭЛ С  |                |  |       | 51 | 52 | 50 | 51  | 50   | 51  | 52       | 50 | -  | -  |
| КТЦ 1 св |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| 1-5%     |                |  |       |    |    | -  |     |      |     |          |    |    |    |
| ДТЭЭЛ С  |                |  |       | 52 | 53 | 50 | 51  | 50   | 52  | 53       | 52 | 52 | 51 |
| КТЦ 1 св |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| 1-20%    |                |  |       | -  |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| ДТЭЭЛ С  |                |  |       | 50 | 51 | 50 | 50  | 51   | 52  | 51       | 50 | 52 | 50 |
| КТЦ 1 св |                |  |       |    |    |    |     | 6.00 | - 6 |          |    |    |    |
| 1-30%    |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| ДТЭЭЛ С  |                |  |       | 51 | 51 | 50 | 52  | 52   | 50  | 51       | 53 | -  | -  |
| КТЦ 2 св |                |  |       |    |    | _  | 76  |      |     |          |    |    |    |
| 1-5%     |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| ДТЭЭЛ С  | Геометрические |  |       | 52 | 51 | 50 | 50  | 50   | 51  | 52       | 50 | 51 | 51 |
| КТЦ 2 св | размеры        | MM                                       | 50-60 |    |    |    |     | -    | -   |          |    |    |    |
| 1-20%    | (длина)        |  |       |    | -  |    |     |      |     |          |    |    |    |
| ДТЭЭЛ С  |                |  |       | 51 | 51 | 51 | 50  | 50   | 51  | 50       | 52 | 52 | 52 |
| КТЦ 2 св |                |  |       | 7  |    |    |     | 100  |     |          |    |    |    |
| 1-30%    |                |  |       |    |    |    |     | -    |     |          |    |    | 1  |
| ЛТЭЭЛ С  |                |  |       | 52 | 51 | 51 | 50  | 50   | 51  | 50       | 53 | -  | -  |
| КТЦ 3 св |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| 1-5%     |                |  |       |    |    |    |     | 1    |     |          |    |    |    |
| лтээл с  |                |  |       | 52 | 51 | 51 | 52  | 52   | 50  | 50       | 50 | 51 | 52 |
| KTH 3 CB |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| 1-20%    |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| ЛТЭЭЛС   |                |  |       | 50 | 50 | 51 | 50  | 51   | 50  | 52       | 52 | 50 | 50 |
| KTH 3 CB |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |
| 1 200/   |                |  |       |    |    |    |     |      |     |          |    |    |    |

| дтээл с        |                |    |          | 51 | 51  | 53    | 50  | 50 | 50  | 51       | 50 | -  | - |
|----------------|----------------|----|----------|----|-----|-------|-----|----|-----|----------|----|----|---|
| КНТ 1 св       |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-5%           |                |    |          | 50 | 50  | 50    | 51  | 50 | 53  | 50       | 50 | 50 | 5 |
| дтээл с        |                |    |          | 52 | 52  | 52    | 51  | 50 | 55  | 50       | 50 | 50 | 5 |
| KHI I CB       |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-20%          |                |    |          | 50 | 50  | 51    | 51  | 50 | 50  | 50       | 53 | 52 | 5 |
| ДТЭЭЛ С        |                |    |          | 50 | 50  | 51    | 51  | 50 | 50  | 50       | 00 | 02 | 2 |
| KHIICB         |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-30%          |                |    |          | 1  | 3   | 4     | 4   | 4  | 5   | 4        | 4  | -  | - |
| ДТЭЭЛС         |                |    |          | 17 | 5   |       |     |    |     |          |    |    |   |
| КІЦ І СВ       |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-5%           |                |    |          | 3  | 4   | 4     | 4   | 4  | 4   | 4        | 4  | 4  | 3 |
| ДТЭЭЛ С        |                |    |          |    | - T | 0.040 | · · |    | · · | <u> </u> |    |    |   |
| 1 20%          |                |    |          |    |     |       |     |    | 1.0 |          |    |    |   |
| ПТЭЭП С        |                |    |          | 4  | 4   | 4     | 4   | 3  | 4   | 4        | 4  | 4  | 4 |
| KTU 1 cm       |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-30%          |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| <u>ПТЭЭП С</u> |                |    |          | 4  | 4   | 5     | 4   | 4  | 4   | 3        | 4  |    | - |
| KTIL 2 CB      |                |    |          |    | 100 | 6     |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-5%           |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| ЛТЭЭЛ С        |                |    |          | 4  | 4   | 4     | 4   | 4  | 4   | 4        | 4  | 4  | 4 |
| KTIL 2 CB      |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-20%          |                |    |          | -  |     |       |     |    |     |          | -  |    |   |
| лтээл С        |                |    |          | 4  | 3   | 4     | 4   | 4  | 4   | 4        | 4  | 3  | 4 |
| KTIL 2 CB      |                |    |          |    |     |       |     |    |     | -        |    | 1  |   |
| 1-30%          | Геометрические |    | 1.5      |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| ЛТЭЭЛ С        | размеры        | MM | 1-5      | 4  | 4   | 5     | 4   | 4  | 4   | 4        | 4  |    | - |
| КТИ 3 св       | (ширина)       |    |          |    |     |       |     |    | -   |          |    |    |   |
| 1-5%           |                |    |          |    |     |       |     |    |     | -        |    |    |   |
| лтээл с        |                |    |          | 4  | 4   | 4     | 3   | 4  | 4   | 4        | 4  | 4  | 4 |
| КТИ З СВ       |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-20%          |                |    |          | -  | -   |       |     |    |     |          |    |    |   |
| дтээл с        |                |    |          | 5  | 4   | 4     | 4   | 4  | 3   | 4        | 4  | 4  | 1 |
| КТЦ 3 св       |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-30%          |                |    |          |    |     | -     | -   |    |     |          |    | -  | - |
| дтээл с        |                |    |          | 4  | 4   | 4     | 3   | 4  | 4   | 4        | 4  | -  | - |
| КНТ 1 св       |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-5%           |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    | -  | + |
| ДТЭЭЛ С        |                |    |          | 4  | 4   | 4     | 4   | 4  | 4   | 4        | 4  | 4  | 1 |
| КНТ 1 св       |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-20%          |                | _  |          | -  |     | -     |     | -  | 4   | 2        | 4  | 4  | + |
| дтээл С        |                |    |          | 3  | 4   | 4     | 4   | 4  | 4   | 3        | 4  | 4  | 1 |
| КНТ 1 св       |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-30%          |                |    | A second |    |     | -     | -   | 2  | 4   | 4        | 4  | -  | + |
| дтээл с        |                |    |          | 4  | 4   | 4     | 5   | 3  | 4   | 4        | 4  | -  | 1 |
| КТЦ 1 св       |                |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-5%           | Геометрические |    |          | -  |     | -     | -   | 4  | 4   | 4        | 4  | 4  | + |
| дтээл с        | размеры        | MM | 1-5      | 5  | 4   | 4     | 4   | 4  | 4   | 4        | 4  | 4  |   |
| КТЦ 1 св       | (высота)       |    |          |    |     |       |     |    |     |          |    |    |   |
| 1-20%          |                |    |          | -  | -   | 1     | 4   | 4  | 4   | 4        | 1  | 1  | + |
| DIFFTI         |                |    |          | 4  | 4   | 4     | 4   | 4  | 4   | 4        | 4  | 17 | 1 |

| КТЦ 1 св           |   |   |   |   |     |   |   |   |   |    |
|--------------------|---|---|---|---|-----|---|---|---|---|----|
| 4Д4ТЭЭЛ            | 4 | 4 | 4 | 4 | 4   | 4 | 3 | 4 | - | -  |
| С КТЦ 2            |   |   |   |   |     |   |   |   |   |    |
| св 1-5%            |   |   |   |   |     |   |   |   |   |    |
| ДТЭЭЛ С            | 4 | 4 | 4 | 4 | 4   | 5 | 4 | 4 | 4 | 3  |
| КТЦ 2 св           |   |   |   |   |     |   |   |   |   |    |
| 1-20%              |   |   |   | - |     |   | - | - |   |    |
| ДТЭЭЛ С            | 4 | 3 | 4 | 4 | 4   | 4 | 4 | 4 | 4 | 4  |
| КТЦ 2 св           |   |   |   |   |     |   |   |   |   |    |
| 1-30%              |   |   | 1 | - | 1   | 4 | 4 | 5 |   | -  |
| ДТЭЭЛ С            | 4 | 4 | 4 | 3 | 4   | 4 | 4 | 5 | - | -  |
| КПЦ 3 СВ           |   |   |   |   |     |   |   |   |   |    |
| 1-5%<br>IITODU C   |   | 1 | 1 | 1 | 1   | 1 | 1 | 1 | 1 | +  |
|                    | 4 | 4 | 4 | 4 | 4   | 4 | 4 | 4 | 4 | 1  |
| КIЦ 5 СВ<br>1 2004 |   |   |   |   |     |   |   |   |   |    |
|                    | 1 | 1 | 4 | 4 | 4   | 3 | 4 | 4 | 4 |    |
| KTU 3 CB           | 7 | - | Т | 1 |     |   |   |   |   |    |
| 1-30%              |   |   |   |   |     |   | - |   |   |    |
| ЛТЭЭЛС             | 4 | 4 | 4 | 4 | 4   | 4 | 3 | 4 | - | 1- |
| КНТ 1 св           |   |   |   |   |     |   |   |   |   |    |
| 1-5%               |   |   |   |   |     |   | - | - |   |    |
| дтээл с            | 4 | 4 | 4 | 4 | 4   | 4 | 4 | 4 | 4 | 4  |
| КНТ 1 св           |   |   |   |   | 5.0 |   |   |   |   |    |
| 1-20%              |   |   |   |   |     |   |   |   |   |    |
| дтээл с            | 4 | 3 | 4 | 4 | 4   | 4 | 4 | 3 | 4 | 4  |
| КНТ 1 св           |   |   |   |   |     |   |   |   |   |    |
| 1-30%              |   |   |   |   |     |   |   |   |   |    |

#### Вывод:

1. Стержневые электроды из дисперсионно-твердеющих керамических материалов, изготовленные по ТИ 34-11301236-2008, удовлетворяют требованиям ТУ 1984-027-11301236-2008 «Электроды из дисперсионно-твердеющих керамических материалов для ручной и механизированной электроискровой обработки».

2. При наличии устойчивого спроса со стороны потребителей продукции технология получения электродов указанных составов может быть рекомендована к внедрению в серийное производство

|                           |        | $\mathcal{A}$  |
|---------------------------|--------|----------------|
| Начальник сектора         | Sa     | _Ю.С. Погожев  |
| Старший научный сотрудник | Hofn   | _ А.В. Новиков |
| Инженер                   | aflant | О.С. Манакова  |
|                           |        |                |

#### ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Федеральное агентство по образованию

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов»

ЗАО «Научно-производственное объединение «Металл»



#### ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс электроискрового упрочнения деталей (клапанов газораспределения, шатунов) двигателей внутреннего сгорания

ТИ 35-11301236-2008

#### 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ОБРАБОТКИ ДЕТАЛЕЙ «КЛАПАН» («ШАТУН») ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ



#### ПРИЛОЖЕНИЕ И

Справлений директор Соблетеральный директор ОАО УНТК А. В. Потапов Гаев В. Н. доверенность №230 от 25.01.2012 г. испытаний пуансона детали «Корпус амортизатора»

Настоящий акт составлен в том, что в январе 2013 года была проведена опытная штамповка вагонной детали «*Корпус амортизатора»*, на прессе гидравлическом с усилием 4000кН, модель П7836, в штампе для прошивки.

Головка пуансона штампа изготовлена из стали 5ХНМ. Дополнительно рабочая часть пуансона обработана по технологии ЭИЛ на установке «AlierG-53Metal». Упрочнение проведено дисперсионно-твердеющими СВСэлектродами состава: (Ti,Zr)C+ связка Co-Ni-Al-Cr, производства НИТУ МИСиС. Заготовка для штамповки детали - из круга диаметром 190 мм длинной 360 мм. Материал заготовки сталь 38ХНЗМФА (ГОСТ 4543-71).

Отштамповано 10 штук поковок. Штамповка остановлена в результате поломки инструмента.

Внешним осмотром на головке пуансона было обнаружено разрушение рабочей поверхности (откололась часть металла размерами 18 × 25мм на глубину до 7 мм).

На проведенной раньше опытной штамповки вагонной детали «Корпус амортизатора» в штампе для прошивки, применялась головка пуансона из стали 5XHM с азотированием рабочей поверхности на глубину 0,02...0,05мм и твердостью 41...43 HRC. Было отштамповано 2 поковки.

ΟΤ.ΟΑΟ ΥΠΤΚ:

Пачальник отдела 12

hly

С.Р.Мурзин

ОАО «НПК «Уралвагонзавод» А.И.Коршиков

Начальник кузнечного цеха