

МАНАКОВА ОЛЬГА СЕРГЕЕВНА

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

Специальность

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель: **Левашов Евгений Александрович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Горшков Владимир Алексеевич доктор технических наук,
Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения Российской академии наук
(ИСМАН РАН), г. Черноголовка
ведущий научный сотрудник лаборатории
«Жидкофазных СВС-процессов и литых
материалов»

Логачев Александр Васильевич кандидат технических наук,
ОАО «Композит», г. Королев
начальник сектора порошковых металлических
материалов

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Самарский
государственный технический университет»
(СамГТУ), г. Самара

Защита диссертации состоится «28» октября 2015 года в 14-30 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: г. Москва, ул. Крымский вал, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан «___» августа 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т. А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Повышение эксплуатационных характеристик различных деталей машин и инструмента, подвергающихся одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различным видам износа, является важной инженерно-технической задачей. 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. Поэтому разработка новых композиционных материалов для многокомпонентных функциональных покрытий (МФП), применяющихся для защиты поверхности изделий и инструмента, остается актуальным направлением современного материаловедения.

Для получения МФП в настоящее время используются разнообразные методы химического и физического осаждения, которые позволяют наносить МФП с различным уровнем характеристик практически на любые материалы. Одним из эффективных способов нанесения МФП является технология электроискрового легирования (ЭИЛ). Получаемые в результате ЭИЛ обработки поверхностные слои имеют высокую прочность сцепления с основой (деталью), обеспечивают высокий уровень эксплуатационных свойств и длительную работоспособность.

В последние годы, в частности Погожев Ю.С. и Дорониным О.Н. в своих диссертационных работах была показана эффективность использования электродов сложного состава, полученных методом СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), в технологиях ЭИЛ стали и белого чугуна. Ранее разработанные в НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН материалы марки СТИМ с модифицированной структурой, за счет небольших по количеству (до 10 %) добавок нанодисперсных порошков, имели большую реакционную поверхность и малые размеры, что положительно сказалось как на служебных характеристиках, так и на эрозионную способность продуктов синтеза при ЭИЛ. Добиться такого эффекта и увеличить физико-механические свойства материалов можно и без введения дорогостоящих компонентов. За счет высоких скоростей протекания реакций и большого градиента температур, СВС позволяет синтезировать сплавы с метастабильной структурой, в процессе термообработки которых происходит образование упрочняющих дисперсных фаз – дисперсионное твердение (ДТ). 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 необходимо провести исследование закономерностей и механизмов горения, процессов фазо- и структурообразования в волне горения. На сегодняшний день достаточно хорошо изучены дисперсионно-твердеющие СВС- материалы систем Ti-Cr-C и Ti-Mo-C с металлической связкой,

но для понимания общей картины синтеза многокомпонентных систем TiC-Me^{IV-VI}-связка, необходимо изучить сплавы, легированные элементами не только VI, но и IV-V групп.

Главным требованием к электродным материалам для ЭИЛ является высокая эрозионная способность для обеспечения интенсивного массопереноса. Введение легкоплавкой фазы в состав электрода снижает его хрупкость и повышает вклад жидкой фазы в эффект эрозии, так как реакционная способность жидкостей значительно выше, чем твердой фазы. Связка состава Ni-Co-Al-Cr отлично себя зарекомендовала при разработке сплавов марки СТИМ. Никель, обладая высокой смачиваемостью карбида титана, в процессе СВС заполняет поры карбидного каркаса, тем самым уменьшая пористость продуктов синтеза. Алюминий повышает жаропрочность сплавов, образуя при окислении сплошную пленку Al₂O₃. Дополнительное легирование хромом и кобальтом ставит своей целью повышение износостойкости материалов.

Разработка новых составов композиционных 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 научно-технологического 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 г.г. «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 $(\text{Me}^{\text{V}}, \text{Me}^{\text{IV}})\text{C}$ 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 Соглашения № 02.А03.21.004 с Министерством образования и науки РФ.

Цель работы

Разработка новых дисперсионно-твердеющих материалов систем Ti–Zr–C-связка 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 СВС системы Ti–Zr–C-связка. В продуктах синтеза с содержанием $\text{Zr} > 11 \%$ зерна пересыщенного твердого раствора на основе карбида титана $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{C}$ образуются уже в зоне горения; в зоне догорания происходит рост зерен и частичный распад пересыщенного твердого раствора на две фазы $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{C}$

и $(\text{Zr},\text{Ti})\text{C}$, а в связке образуется интерметаллидная прослойка фазы Лавеса $(\text{Ni},\text{Co})(\text{Ti},\text{Zr})_2$ (при 5 % связки) или фазы $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Co})$ (при 20 и 30 % связки).

2. Показано, что вакуумный отжиг при 900 °С 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 $(\text{Zr},\text{Ti})\text{C}$, а в сплавах с содержанием Zr > 22 % помимо фазы $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Co})$ выделяется интерметаллид ZrCo_2 с размером частиц менее 100 нм.

3. Установлена стадийность фазо- и структурообразование в волне горения СВС системы Ti–Nb–C-связка. Пересыщенный твердый раствор $(\text{Ti},\text{Nb})\text{C}$ образуется в зоне догорания, при этом карбидные зерна имеют характерную кольцевую структуру с повышенной концентрацией ниобия на периферии зерен. Вакуумный отжиг при 850 °С 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_2 , Ni_3NbAl , Ni_2NbAl .

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 СВС-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 по наноматериалам, (Россия, Москва, 2011 г.); 3-м 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 молодежной научной конференции «Инновации в материаловедении» (Россия, Москва, 2013 г.); V Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО '2013» (Россия, Звенигород, 2013 г.); 7-ой Международной конференции «Материаловедение и физика конденсированного 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 научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (Россия, Москва, 1-4.06.2015).

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.

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

В диссертации 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.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников и 7 приложений. Диссертация изложена на 163 страницах, содержит 34 таблиц, 48 рисунков, 14 формул. Список использованной литературы содержит 128 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены требования к электродным материалам, преимущества использования безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС) по сравнению с традиционными сплавами для ЭИЛ. Показано, что модифицирование электродных материалов дисперсными частицами, а также введение легкоплавкой связки приводит к увеличению эрозионной способности электродов, а также повышению эксплуатационных характеристик МФП. Указаны пути совершенствования составов и технологических процессов при производстве БВТС, в частности, путем использования процесса СВС при получении тугоплавких керамических материалов.

Рассмотрены механизмы структурообразования продуктов СВС в системах на основе карбида титана, легированного переходными металлами. В процессе СВС-компактирования из-за высоких температур и скоростей горения и последующего охлаждения создаются условия, сходные с закалкой, поэтому в тройных системах $Ti-C-Me^{(IV-VI)}$ возможно образование пересыщенных твердых растворов. Отжиг СВС-продуктов способствует выделению избыточных фаз.

Показан способ решения проблемы керамических композиционных СВС- сплавов – высокой ($\sim 10\%$) остаточной пористости. Введение в состав шихты легкоплавких металлов, в частности никеля, которые в процессе СВС– компактирования, расплавляясь, заполняют поры и облегчают уплотнение продуктов синтеза, позволяет существенно снизить пористость, тем самым повысив жаростойкость и прочность сплавов.

В результате анализа литературы показана перспективность направления разработки новых составов электродных материалов на основе карбидов титана для нанесения жаро- и износостойких покрытий по технологии ЭИЛ, а также принципиальная возможность получения методом СВС дисперсионно-твердеющей (ДТ) компактной керамики на основе TiC .

Во второй главе дано описание исходных материалов, методик исследования и используемого оборудования.

В качестве исходных материалов использовались порошки титана, ниобия, циркония, сажи для синтеза карбидного каркаса; никеля, кобальта, алюминия и хрома в качестве металлической связки. Характеристики порошков даны в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики исходных порошков

Исходный материал	Марка порошка	Дисперсность, мкм
Титан (Ti)	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 (C)	П804Т (ТУ 38-1154-88)	0,2
Никель (Ni)	ПНК (ГОСТ 9722-97)	менее 71
Кобальт (Co)	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

Состав в системе $Ti-Zr-C$ варьировался по содержанию легирующего элемента – циркония: $X_1=77,8\% Ti - 11,9\% Zr - 10,3\% C$, $X_2=67,7\% Ti - 22,5\% Zr - 9,8\% C$, $X_3=58,6\% Ti - 32,1\% Zr - 9,3\% C$. Состав шихты системы $Ti-Nb-C$: $58,1\% Ti - 32,6\% Nb - 9,3\% C$. Содержание связки также изменялось: 5, 20 и 30 %. Состав связки: $64,0\% Ni + 24,6\% Co + 6,4\% Al + 5,0\% Cr$.

Смешение порошков осуществляли в планетарной мельнице марки МПП-1 в воздушной

среде в герметично закрытых барабанах с рабочим объемом 600 см^3 , с центростремительным ускорением по оси барабана 280 м/с^2 , при соотношении шары материал = 20 : 1 в течение 5 минут (по 1 минуте с интервалом 10 минут). Исследования влияния начальной температуры (T_0) реакционной смеси на температуру (T_r) и скорость (U_r) горения проводились в лабораторном СВС- реакторе на цилиндрических образцах диаметром 10 мм, высотой 16-20 мм с относительной плотностью 55-60 %. Температуру горения измеряли с помощью W-Re термопары ВР5/ВР20, для установки которой в образце просверливали отверстие глубиной ~ 4 мм и диаметром 2 мм. Скорость горения определяли по данным скоростной видеосъемки.

Для изучения динамики структурных превращений в волне горения применялся метод закалки фронта горения в медном клине с последующим проведением электронно-микроскопического (СЭМ) и локального микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) характерных участков остановленного фронта горения (ОФГ) с применением сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N» (Hitachi, Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN (Thermo Scientific, США). Данный микроскоп также использовался для исследования микроструктуры компактных образцов.

Предварительное прессование шихтовых брикетов для технологии силового СВС- компактирования осуществляли в цилиндрических пресс-формах с диаметром пуансона 78 мм. Эксперименты по оптимизации режимов силового СВС- компактирования осуществляли в реакционной пресс-форме на гидравлическом прессе марки ДА-1532Б при давлении прессования 11,8 МПа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных продуктов выполняли на многоцелевом рентгеновском дифрактометре Geigerflex (Rigaku, Япония) с монохроматизированным излучением Cu-K α . При шаговом сканировании в интервале $2\theta = 10^\circ - 110^\circ$ шаг съемки составлял $0,1^\circ$, экспозиция на точку съёмки 2-4 с. Полученные спектры обрабатывались с использованием картотеки JCPDS и специального пакета программ, разработанных в МИСиС.

Плотность полученных СВС- материалов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 на аналитических весах фирмы AND (Япония) с точностью 10^{-4} г. Пикнометрическую плотность образцов измеряли на гелиевом пикнометре Ассурус 1340 (Micromeritics, США). Твердость синтезированных образцов измеряли методом Виккерса по ГОСТ 2999-75 с помощью цифрового твердомера марки HVS-50 (Time Group, Китай). Испытания на трехточечный изгиб проводили по ГОСТ 20019-74 на универсальной испытательной сервогидравлической машине LF-100 kN (Walter+Bai AG, Швейцария) с внешним цифровым контроллером (EDC). Измерение теплоемкости материалов осуществляли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия). Теплопроводность материалов электродов проводили на анализаторе теплопроводности LFA 447 NanoFlash (NETZSCH,

Германия). Жаростойкость оценивали по привесу окисленных на воздухе в электропечи марки СШОЛ 1.1,6/12-МЗ образцов на основании ГОСТ 6130-71.

Для исследования электроэрозионных процессов систем Ti-Zr-C-связка и Ti-Nb-C-связка при ЭИЛ использовали универсальный стенд «Alier-Metal 2002». Материалами подложки служили титановый сплав марки BT3-1 (ГОСТ 19807-91) и сталь марки X12МФ (ГОСТ 5950-2000), размером 10 x 10 мм и толщиной 5 мм. Исследование шероховатости покрытий проводили на профилометре марки «Абрис-ПМ7» (Россия) в соответствии с ГОСТ 2789-73. Измерение микротвердости покрытий выполнено на приборе ПМТ-3М (Россия) на поперечных шлифах в соответствии с методикой, установленной по ГОСТ 9450-76. Трибологические исследования проводились на трибометре фирмы «CSM Instruments» (Швейцария) по схеме «шарик-диск» с возвратно-поступательным движением. В качестве контртела использовали шарики из сплава WC – 6 % Co, диаметром 3 мм. Линейная скорость образцов с покрытием составляла 10 см/с, нагрузка – 1,0 Н, длина пробега контртела – 100 м, длина бороздки износа – 8 мм.

В третьей главе приведены результаты исследования влияния количества связки на параметры горения шихты системы Ti-Zr-C-связка, выявлены особенности структуро- и фазообразования продуктов синтеза в волне горения, измерены свойства полученных материалов, представлены результаты лабораторных исследований по изучению кинетики массопереноса, особенностей формирования фазового состава, структуры и свойств электроискровых покрытий из ДТ электродных материалов на подложках из титана BT3-1 и стали X12МФ.

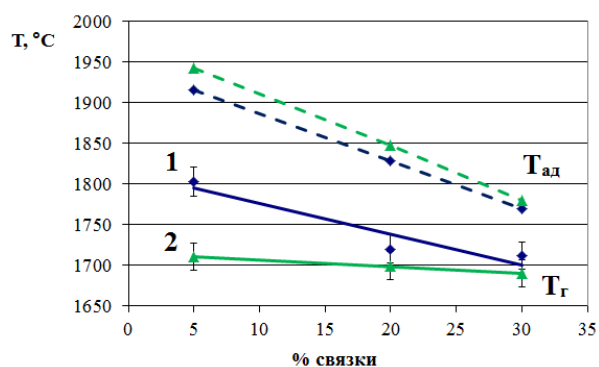
Экспериментально установлено, что в системе Ti-Zr-C-связка при повышении содержания связки с 5 до 30 % уменьшается температура СВС- реакции, что соответствует результатам термодинамического расчета адиабатической температуры горения (рисунок 1 а), а также снижается скорость горения (рисунок 1 б).

Для исследования стадийности процессов фазо- и структурообразования в волне горения дисперсионно-твердеющих материалов в системе Ti-Zr-C-связка были проведены эксперименты по закалке волны горения в медном клине методом остановленного фронта горения (ОФГ) с последующим исследованием состава и структуры характерных участков ОФГ.

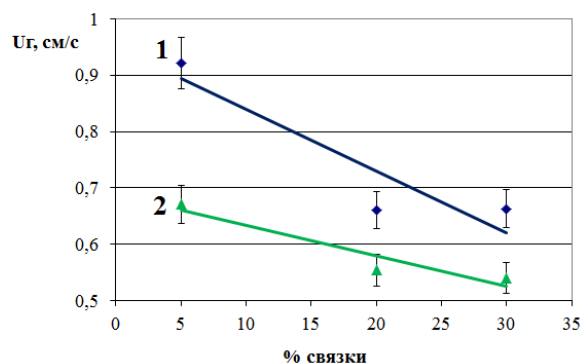
Микроструктура участков закаленного образца состава 95 % X₁+5 % связки в зоне подогрева характеризуется наличием еще не расплавившихся (исходных) частиц; в зоне горения наблюдается застывший расплав и первичные зерна карбидов. Мелкие округлые зерна размером 0,2-0,7 мкм принадлежат карбидным фазам (т. 1 и 3, рисунок 2 а). Конечный продукт состоит из более крупных карбидных зерен (2-4,5 мкм) и прослойки из металлической связки (0,07 – 0,3 мкм).

Структура ОФГ образца состава 70 % (58,6% Ti – 32,1% Zr – 9,3% C)+30 % связки представлена на рисунке 2 б. В зоне горения хорошо виден образовавшийся карбидный каркас,

состоящий из округлых карбидных зерен размером 0,25-0,75 мкм, покрытый застывшим расплавом связки (т. 1).



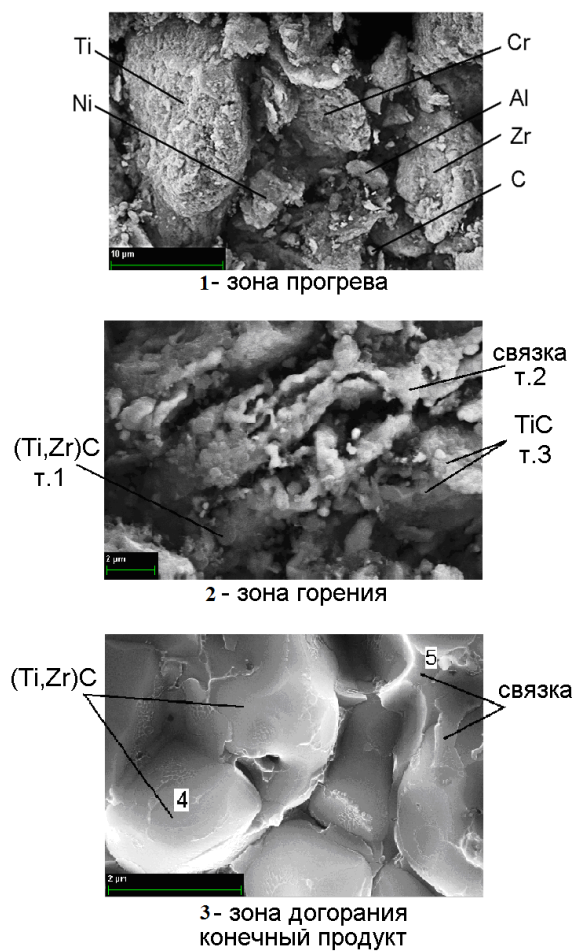
а



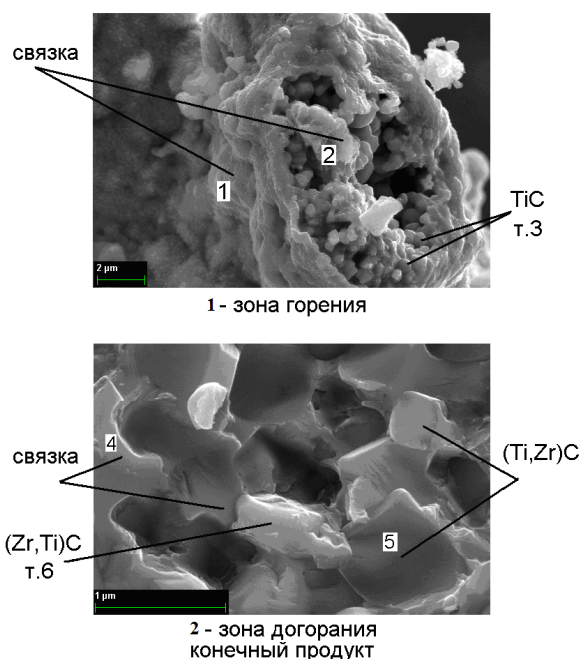
б

1 – X₁ (77,8% Ti – 11,9% Zr – 10,3% C), 2 – X₃ (58,6% Ti – 32,1% Zr – 9,3% C)

Рисунок 1 – Влияние количества связки на адиабатическую (пунктирная линия) температуру и температуру горения (сплошная линия) (а) и скорость горения (б)



а



б

Рисунок 2 – Микроструктура характерных участков ОФГ: а – состав 95 % (77,8% Ti – 11,9% Zr – 10,3% C)+5 % связки, б – состав 70 % (58,6% Ti – 32,1% Zr – 9,3% C)+30 % связки

Закаленный сплав с 30 % связки после горения является трехфазным: наблюдаются зерна карбида (Ti,Zr)C размером 0,4-0,9 мкм, зерна карбида (Zr,Ti)C размером 0,3-0,7 мкм и металлическая связка 0,2-0,9 мкм.

Результаты исследования фазового состава и кристаллической структуры фаз для различных составов Ti-Zr-C-связка при варьировании содержания Zr приведены в таблице 2, а при изменении количества связки – таблица 3. Продукты синтеза, полученные из смеси X₁ с 20–30% связки, являются двухфазными и состоят из карбида (Ti,Zr)C и интерметаллида Ti(Ni,Co).

Таблица 2 – Фазовый состав продуктов синтеза системы Ti-Zr-C с 5 % связки

Состав	(Ti,Zr)C		(Zr,Ti)C		(Ni,Co)(Ti,Zr) ₂	
	Вес. доля, %	Периоды, нм	Вес. доля, %	Периоды, нм	Вес. доля, %	Периоды, нм
X ₁ +5% связки	93	0,4334	-	-	7	1,1513
X ₂ +5% связки	94	0,4362	-	-	6	1,1576
X ₃ +5% связки	58	0,4359	15	0,4590	7	1,1556

Таблица 3 – Фазовый состав продуктов синтеза системы Ti-Zr-C с варьированием связки 5–30 %

Состав	(Ti,Zr)C		(Zr,Ti)C		(Ni,Co)(Ti,Zr) ₂		Ti(Ni,Co)	
	Вес. доля, %	Периоды, нм	Вес. доля, %	Периоды, нм	Вес. доля, %	Периоды, нм	Вес. доля, %	Периоды, нм
X ₂ +5% связки	94	0,4362	-	-	6	1,1576	-	-
X ₂ +20% связки	86	0,4369	2	0,4589	-	-	12	0,3041
X ₂ +30% связки	74	0,4367	4	0,4591	-	-	22	0,3007

В таблице 3 приведен фазовый состав продуктов синтеза из смесей системы Ti-Zr-C с одинаковым составом реакционной смеси X₂ (67,7% Ti – 22,5% Zr – 9,8% C) и различным содержанием связки. При содержании связки более 5 % наблюдается концентрационное расслоение на два карбида (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C. Фазовый состав связки соответствует Ti(Ni,Co), что близко к структуре интерметаллида TiNi (a = 0,302 нм) (см. таблицу 2).

Методом РФА установлено, что в образцах с одинаковым шихтовым составом X₃ и разным количеством связки всегда присутствуют две карбидных фазы (Zr,Ti)C, (Ti,Zr)C.

Для изучения процесса твердорастворного выделения фаз был проведен отжиг в вакууме (P = 1,33·10⁻² Па) при 900 °С в течение 1 часа с последующим РФА, результаты которого представлены в таблице 4. Установлено, что в образцах с шихтовым составом X₃ (58,6 % Ti – 32,1 % Zr – 9,3 % C) и связки 20 и 30 % после отжига происходит дисперсное упрочнение связки,

так как, помимо фазы $Ti(Ni,Co)$, образуется фаза Лавеса $ZrCo_2$ (таблица 4). Образование этой фазы происходит за счет выделившегося избыточного Zr из карбидных фаз.

Таблица 4 – Фазовый состав продуктов синтеза из смеси состава X_3 (58,6% Ti – 32,1% Zr – 9,3% C) с 20 % связки до и после отжига

Фаза	Стр.тип	До отжига		После отжига	
		Вес.доля, %	Периоды, нм	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
$ZrCo_2$	cF24/1	-	-	1.3	0,6891

Результаты экспериментов по исследованию состава и структуры характерных участков ОФГ, РФА синтезированных и отожженных образцов позволили предположить следующую стадийность структурообразования при синтезе ДТ керамического материала $Ti-Zr-C$ -связка. Для сплавов с шихтовым составом X_1 (77,8% Ti – 11,9% Zr – 10,3% C) и со связкой 5, 20 и 30 % 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 горения образуются зерна пересыщенного твердого раствора на основе карбида титана $(Ti,Zr)C$, а в зоне догорания кристаллизуется интерметаллидная прослойка в виде фазы Лавеса $(Ni,Co)(Ti,Zr)_2$ (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.

Для сплавов составов X_2 и X_3 с 5, 20 и 30 % связки процессы в зоне горения идут по тому же пути, что и в предыдущем случае. А в зоне догорания происходит частичный распад твердого раствора на две изоструктурные фазы на основе TiC и ZrC , 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 $ZrCo_2$.

Исследования свойств синтезированных материалов (таблица 5) показало, что плотность сплавов в системе $Ti-Zr-C$ -связка составляет 1-2 %, твердость 14-19 ГПа, прочность на изгиб 262-580 МПа. Оптимальными свойствами обладают материалы состава 58,6% Ti – 32,1% Zr – 9,3% C с 20 и 30 % связки.

Таблица 5 – Физико-механические свойства материалов системы Ti–Zr–C со связкой до и после отжига

Состав	Термообработка	ρ , г/см ³	П, %	HV, ГПа	$\sigma^{\text{изг}}$, МПа	E, ГПа
X ₁ +5% связки	-	4,8	2	17	18	412
	+	4,8	2	14	20	262
X ₂ +20% связки	-	5,3	1	19	16	580
	+	5,2	2	16	18	489
X ₃ +30% связки	-	5,7	1	17	16	431
	+	5,7	1	15	18	336

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 «Электроды из дисперсионно-твердеющих керамических материалов для ручной и механизированной электроискровой обработки» на электроды марки КТЦ (титаноциркониевый карбид).

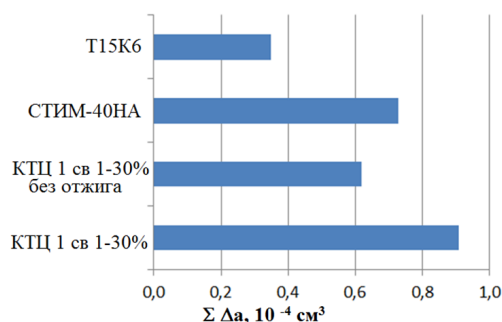
Для получения высококачественных покрытий при максимальном массопереносе была проведена оптимизации частотно-энергетического режима. Процесс ЭИЛ на выбранном оптимальном режиме со следующими параметрами: сила тока 120 А, частота импульсов 500 Гц, длительностью разряда 25 мкс, характеризовался стабильностью, устойчивым массопереносом продуктов эрозии, как на титановую, так и стальную подложку.

Для проверки влияния дисперсионного твердения на эрозионную способность электродного материала было проведено сравнение убыли массы исследуемых материалов с традиционным сплавом Т15К6 и дисперсно-упрочненным нанодобавками ZrO₂ сплавом марки СТИМ-40НА при ЭИЛ на выбранном режиме (рисунок 3 а). Было установлено положительное влияние ДТ на процесс массопереноса.

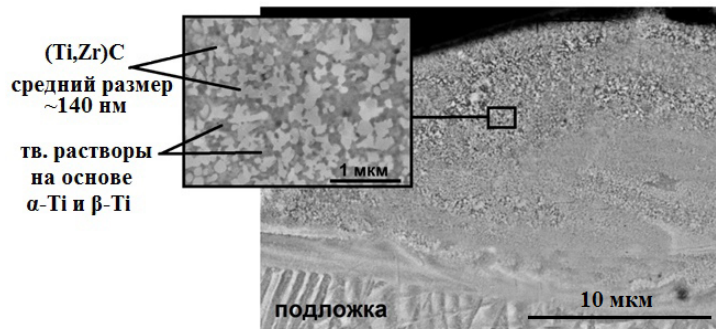
Характерная микроструктура электроискровых покрытий при легировании материалами системы Ti–Zr–C-связка приведена на рисунке 3 б. Трещин на границе подложка-покрытие не обнаружено, что свидетельствует о высоком качестве нанесенного слоя. Исследование микроструктуры покрытий на титановом сплаве показало, что они состоят из карбидных зерен со связкой на основе твердых растворов Ti (рисунок 3 б). Размер зерен составляет 10-270 нм.

В покрытии на стали размер карбидных зерен составляет 20-200 нм.

Рентгеноструктурным фазовым анализом установлено, что покрытия состоят как из материала электродов – сложного карбида (Ti,Zr)C, так и подложки – твердых растворов на основе α -Ti и β -Ti (при нанесении на титановую подложку) (таблица 6) или α -Fe и γ -Fe (для покрытий на стали).



а



б

Рисунок 3 – Эрозионная способность электродов (а) и характерная микроструктура ЭИЛ-покрытий (б)

Таблица 6 – Фазовый состав покрытий на титановой подложке

Фаза	Стр.тип	КТЦ 1 св1-5%		КТЦ 1 св1-20%		КТЦ 1 св1-30%	
		Вес.доля, %	Периоды, нм	Вес.доля, %	Периоды, нм	Вес.доля, %	Периоды, нм
(Ti,Zr)C	cF8/2	75	a=0,4290	48	a=0,4256	53	a=0,4268
тв.р-р α-Ti	hP2/1	14	a=0,2945 C=0,4739	30	a=0,2938 C=0,4726	26	a=0,2939 C=0,4724
тв.р-р β-Ti	cI2/1	11	a=0,3244	22	a=0,3231	21	a=0,3229

С увеличением содержания связки в электроде количество карбидной фазы (Ti,Zr)C в покрытии на стальной подложке уменьшается с 50 % до 33 %, а содержание фаз на основе Fe увеличивается: α-Fe с 20 % до 24 %, γ-Fe с 30 % до 43 %.

Покрyтия имеют высокую сплошность (до 100 %), удовлетворительную толщину (10–14 мкм), шероховатость ($Ra = 2,0-2,6$ мкм на BT3-1 и $Ra = 0,8-1,4$ мкм на X12MФ) и микротвердость (10,6-11,8 ГПа на BT3-1 и 9,1-10,7 ГПа на X12MФ) (таблица 7).

Кинетические зависимости окисления образцов с покрытиями на титановом сплаве, описываются логарифмическими уравнениями. Окисление образца без покрытия подчиняется параболическому закону. По данным РФА сформировавшаяся оксидная пленка состоит из оксидов TiO_2 (85-90 %), $NiTiO_3$ (1-9 %) и твердого раствора α-Ti (6-90 %). Окисление образцов из стали X12MФ с покрытием из электрода с 5 % связки подчиняется линейному закону, что вероятно связано с недостаточной сплошностью (80 %) покрытия и преимущественным окислением подложки на непокрытых участках. Окисление образцов с покрытиями из электродов с 20 и 30 % связки подчиняется параболическому закону. РФА показал, что пленка состоит из оксидов TiO_2 (52-74 %) и Fe_2O_3 (26-48 %). Минимальный массовый показатель окисления имеет покрытие из электрода с 20 % связки как на титановой ($9,5 \text{ г/м}^2$), так и на стальной подложках ($6,1 \text{ г/м}^2$).

По результатам проведенных исследований определен оптимальным режим нанесения и показано, что для формирования высококачественных электроискровых покрытий наиболее подходят электроды состава КТЦ 1 с 30 % связки.

Таблица 7 – Свойства электроискровых покрытий

Свойство	Электродный материал КТЦ 1 (содержание связки)					
	5 %	20 %	30 %	5 %	20 %	30 %
	BT3-1			X12MФ		
Сплошность, %	95	100	100	80	95	95
Толщина, мкм	14	11	11	10	12	13
Микротвердость *, 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, 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

* Микротвердость титанового сплава BT3-1 – 2,0 ГПа, стали X12MФ – 2,6 ГПа;

** Ку – коэффициент упрочнения, равен отношению микротвердости покрытия к микротвердости подложки.

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния связки на механизм горения шихты системы Ti–Nb–C-связка, выявлены особенности структуро- и фазообразования продуктов синтеза в волне горения, измерены свойства полученных материалов, представлены результаты лабораторных исследований по изучению кинетики массопереноса, фазового состава, структуры и свойств электроискровых покрытий из ДТ электродных материалов на подложках из титанового сплава BT3-1 и стали X12MФ.

Экспериментальные значения Тг показывают, что с повышением содержания связки уменьшается температура СВС- реакции, что соответствует результатам термодинамического расчета температуры горения.

Исследование состава и кристаллической структуры фаз синтезированных образцов Ti–Nb–C со связкой при варьировании ее количества показало, что основной фазой является двойной титанониобиевый карбид (Ti,Nb)C (таблица 8). Во всех сплавах присутствует твердый раствор на основе TiNi с частичным замещением никеля кобальтом Ti(Ni,Co).

Исследования отожженных сплавов показали, что, за исключением материалов с 5 % связки, продукты синтеза составов с 20 и 30 % связки претерпевают изменения, и в связке образуются новые фазы (таблица 9). Во всех материалах после отжига параметр решетки карбидной фазы уменьшается, что, по-видимому, связано с понижением в ней концентрации ниобия, диффундирующего в связку с образованием интерметаллидных соединений.

Таблица 8 – Фазовый состав продуктов синтеза системы Ti–Nb–C со связкой

Состав		95 %(58,1% Ti – 32,6% Nb – 9,3% C) + 5 % Me		80 %(58,1% Ti – 32,6% Nb – 9,3% C) + 20 % Me		70 %(58,1% Ti – 32,6% Nb – 9,3% C) + 30 % Me	
Фаза	Стр. тип	Вес. доля, %	Периоды, нм	Вес. доля, %	Периоды, нм	Вес. доля, %	Периоды, нм
(Ti,Nb)C	cF8/2	93	0,4335	87	0,4347	74	0,4348
Тв. p-p β -(Ti,Nb)	cI2/1	5	0,3281	-	-	-	-
Ti(Ni,Co)	cP2/1	2	0,3007	13	0,3005	19	0,2957
Тв. p-p (Ni,Co,Al)	cF4/1	-	-	-	-	7	0,3658

Таблица 9 – Фазовый состав продуктов синтеза системы Ti–Nb–C со связкой после отжига

Состав		95 %(58,1% Ti – 32,6% Nb – 9,3% C) + 5 % Me		80 %(58,1% Ti – 32,6% Nb – 9,3% C) + 20 % Me		70 %(58,1% Ti – 32,6% Nb – 9,3% C) + 30 % Me	
Фаза	Стр. тип	Вес. доля, %	Периоды, нм	Вес. доля, %	Периоды, нм	Вес. доля, %	Периоды, нм
(Ti,Nb)C	cF8/2	93	0,4327	87	0,4344	74	0,4344
Тв. p-p β -(Ti,Nb)	cI2/1	5	0,3275	-	-	-	-
Ti(Ni,Co)	cP2/1	2	0,3003	10	0,3002	4	0,2991
ОЦК тв. p-p (Cr,Al)	cI2/1	-	-	3	0,2959	-	-
NbCo ₂	hP12/1	-	-	-	-	5	a = 0,4834 c = 0,7873
Ni ₃ NbAl	hP13/1	-	-	-	-	8	a = 0,5121 c = 0,8342
Ni ₂ NbAl	cF16/3	-	-	-	-	9	0,5907

Методом СЭМ установлено наличие нанодисперсных выделений фазы β -(Ti,Nb) в сплаве с 5 % связки. В продуктах синтеза с 30 % связки после отжига наблюдаются выделения наноразмерных (50-70 нм) избыточных фаз NbCo₂, Ni₃NbAl и Ni₂NbAl, приводящие к эффекту дисперсионного твердения (рисунок 4). Кроме того, для состава с 30 % связки характерной является внутризеренная неоднородность – кольцевая микроструктура карбидного зерна (рисунок 4 б). Подобная картина, в частности, наблюдается для систем Ti-C-Ni-Mo и Ti-W-C-Mo. По результатам микрорентгеноспектрального анализа (рисунок 4 б), концентрация Ti в центральной темно-серой области больше в 1,2 раза, чем в светлой, а на периферии больше Nb в 1,3 раза.

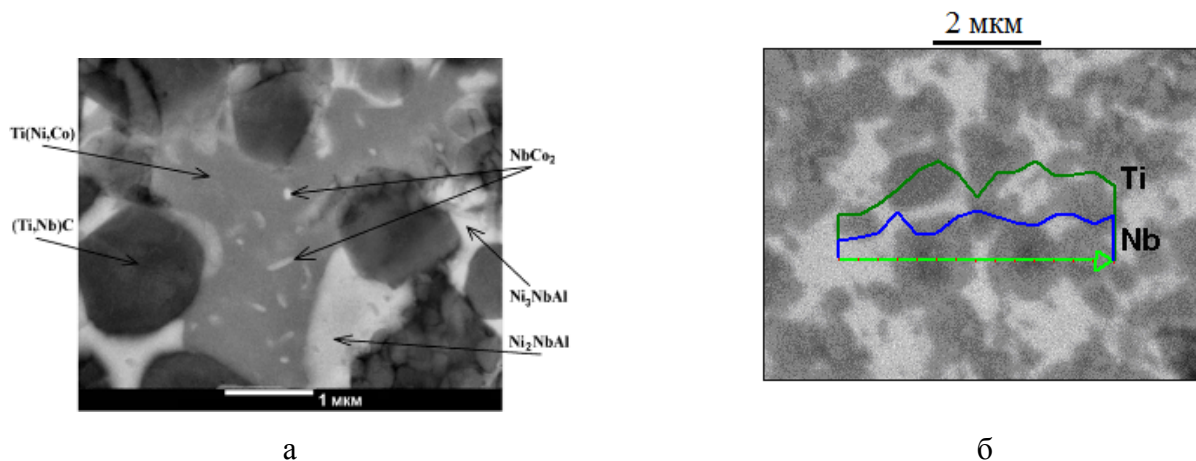


Рисунок 4 – Микроструктура продукта Z+30%Me после отжига: а – наноразмерные выделения в связке; б - распределение Nb и Ti в карбидном зерне

Таким образом, проведенные исследования позволяют предложить следующую схему формирования структуры материала. 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_x с образованием двойного карбида (Ti,Nb)C. В зоне догорания также кристаллизуется интерметаллидная связка. После отжига избыточно растворенный в карбиде титана ниобий диффундирует в связку с образованием наноразмерных интерметаллидных фаз. В зависимости от количества связки в исходной шихте фазовый состав выделений и их объемная доля в синтезированных материалах различается.

Разработанные материалы обладают пористостью 1-2 %, твердостью 16-19 ГПа и прочностью на изгиб 506-814 МПа (таблица 10). Оптимальное содержание связки, при котором обеспечиваются наилучшие значения прочности, составляет 20 %.

Таблица 10 – Свойства компактных продуктов синтеза системы Ti–Nb–C со связкой

Содержание связки в смеси, %	ρ , г/см ³	П, %	HV, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	E, ГПа
5	5,4	2	16	506	563
20	5,6	1	19	814	607
30	5,9	1	19	645	572

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 (титанониобиевый карбид).

При электроискровой обработке на выбранном режиме (170 А, 3000 Гц, 25 мкс) электродами марки КНТ 1 св 1 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. После двух минут легирования процесс характеризовался устойчивым массопереносом продуктов эрозии.

Сравнение эрозионной способности исследуемых материалов со сплавом Т15К6 и дисперсно-упрочненным нанодобавками ZrO_2 сплавом марки СТИМ-40НА показало, что убыль массы электродов без отжига находится на уровне традиционных сплавов, а после отжига – сопоставима с эрозией ДУ 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.

По результатам СЭМ установлено, что в покрытии на титановой подложке наблюдается минимальное количество дефектов, в то время как на стали покрытие имеет поры и сквозные 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.

Рентгеноструктурным фазовым анализом установлено, что электроискровые покрытия, нанесенные на титановую подложку, состоят из нескольких фаз: сложный карбид $(Ti,Nb)C$ и твердые растворы на основе $\alpha-Ti$ и $\beta-Ti$. При нанесении на сталь покрытия состоят из $(Ti,Nb)C$, $\alpha-Fe$ и $\gamma-Fe$. С увеличением содержания связки в электроде количество карбидной фазы $(Ti,Nb)C$ в покрытии уменьшается с 82 % до 78 % (на ВТЗ-1) и с 77 % до 69 % (на Х12МФ), а содержание фаз твердых растворов увеличивается: $\alpha-Ti$ с 9 % до 10%, $\beta-Ti$ с 9 до 12 % (на ВТЗ-1); $\alpha-Fe$ с 11 % до 13 %, $\gamma-Fe$ с 12 % до 18 % (на Х12МФ).

Покрытия имеют толщину (от 20 до 35 мкм), приемлемую шероховатость (4,0-5,3 мкм на ВТЗ-1 и 2,5-6,5 мкм на Х12МФ), микротвердость (8,5-10,5 ГПа на ВТЗ-1 и 4,5-9,0 ГПа на Х12МФ) (таблица 11). Сплошность полученных покрытий на ВТЗ-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.

Исследование на жаростойкость было проведено только для сплошных покрытий, полученных на титановой подложке. Установлено, что окисление образцов с покрытиями на титановом сплаве подчиняется логарифмическому закону. Оксидная пленка образцов с покрытиями на титановой подложке в основном состояла из оксида TiO_2 (79-85 %). Наличие в составе покрытий Nb и Ni привело к уплотнению оксидной пленки за счет образования двойных оксидов $NiTiO_3$ (4-6 %) и $NbTiO_7$ (2-4%), что положительно сказалось на жаростойкости

покрытий. Минимальный привес за 30 часов окисления имел образец с ЭИЛ- покрытием из электрода с 30 % связи.

Таблица 11 – Свойства электроискровых покрытий

Свойство	Электродный материал КНТ 1 (содержание связи)					
	5 %	20 %	30 %	5 %	20 %	30 %
	ВТЗ-1			Х12МФ		
Сплошность, %	92	100	100	60	80	80
Толщина, мкм	24	30	35	26	22	20
Микротвердость *, ГПа	8,5	10,1	10,5	9,0	4,6	4,5
Ку**	4,3	5,1	5,3	3,5	1,8	1,7
Шероховатость Ra, мкм	5,3	4,0	4,2	6,5	3,1	2,5
Ктр	0,14	0,11	0,11	0,17	0,17	0,17

* Микротвердость титанового сплава ВТЗ-1 – 2 ГПа, стали Х12МФ – 2,6 ГПа.

По результатам проведенных исследований определен оптимальным режим нанесения и показано, что для формирования высококачественных электроискровых покрытий наиболее подходят электроды состава КНТ 1 с 30 % связи.

Пятая глава посвящена практическому опробованию разработанных ДТ керамических электродных материалов и наноструктурных покрытий.

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

В ОАО «Уральский научно-технологический комплекс» (г. Нижний Тагил) успешно прошли испытания упрочненных деталей «Головка пуансона» штампа, изготовленной из стали 5ХНМ (ГОСТ 5950-73). Рабочая часть пуансона была обработана по технологии ЭИЛ на установке «AlierG-53Metal». Износ упрочненных деталей контролировался по числу штамповок вагонной детали «Корпус амортизатора» на прессе гидравлическом П7836 с усилием 4000 кН в штампе для прошивки. Материал заготовки сталь 38ХНЗМФА (ГОСТ 4543-71). Применение электроискрового упрочнения с использованием электродов марки КТЦ 1 св 1-20% увеличило срок службы деталей более чем в 5 раз.

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. Нанесение покрытий осуществлялось на поверхности, наиболее подверженных износу: тыльная сторона фланца, ребра и внешняя поверхность корпуса. Упрочненные детали в настоящее время проходят длительные испытания в полевых условиях.

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 трущиеся поверхности деталей «Втулка» были нанесены износостойкие покрытия с использованием СВС- электродов марки КТЦ 1 св 1-20% и КТЦ 1 св 1-30%, а на ответные детали «Гайка», легко заменяемые в процессе эксплуатации – электродами марки ВК8. Упрочненные детали в настоящее время находятся на испытаниях.

Общие выводы

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 $300^{\circ}C$, скорость процесса горения от 10 до 20 раз.

2. Изучена стадийность фазо- и структурообразования в волне горения СВС 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 $(Ni,Co)(Ti,Zr)_2$ (при 5 % связки) или фазы $Ti(Ni,Co)$ (при 20 и 30 % связки).

3. Вакуумный отжиг при $900^{\circ}C$ 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 $ZrCo_2$ с размером частиц менее 100 нм.

4. 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 $850^{\circ}C$ в течение 1 часа продуктов синтеза при содержании связки 5% приводит к выделению избыточной фазы $\beta-(Ti,Nb)$, а при 30% связки - наноразмерных фаз $NbCo_2$, Ni_3NbAl , Ni_2NbAl .

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 ВТ3-1 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).

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Особенности горения и структурообразования в СВС системе Ti–Zr–C-металлическая связка / О.С. Манакова [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2012. – № 3. – С. 38-49.
2. 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.
3. 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.
4. Манакова О.С. О применении дисперсионно-твердеющих СВС- электродных материалов на основе карбида (Ti,Zr)C 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:

5. 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.
6. 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 научно-практической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». – Минск, 2010. – С. 157.
 7. Манакова О.С. Влияние металлической связки на структуры и свойства дисперсионно-твердеющих керамических материалов Ti-Zr-C / О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина // Сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2011. –Москва, 2011. – С. 70
 8. Manakova O.S. Structure formation of dispersion hardening ceramic SHS- materials in system Ti-Zr-C with binder / O.S. Manakova, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina // Book of Abstracts - BNM-2011. – Уфа, 2011. – С. 125.
 9. 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-C-металлическая 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 electrospray 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 electrospray 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.
19. Манакова О.С. Влияние металлической связки на фазо- и структурообразование дисперсионно-твердеющих керметов на основе карбидов титана / О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина // Сборник материалов 2-ой Всероссийской молодежной 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. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 15-164-2015 ОИС от 2 июня 2015 г.