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

На правах рукописи

#### БОЛОЦКАЯ АНАСТАСИЯ ВАДИМОВНА

## СВС-ЭКСТРУЗИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРУЮЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

#### Оглавление

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ
1.1 Модифицирование материалов
1.2 Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного
синтеза
1.2.1 Получение микро- и нанопорошков по азидной технологии
самораспространяющегося высокотемпературного синтеза23
1.2.2 Применение микро- и нанопорошков полученных по технологии
СВС-Аз в качестве модификаторов
1.3 Метод электроискрового легирования
1.3.1 Применение метода электроискрового легирования в мире 29
1.3.2 Получение методом СВС-экструзии электродных материалов и
изделий, и их применения в качестве электродов
1.4 Постановка задачи
ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ, ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ
ИССЛЕДОВАНИЙ41
2.1 Объекты исследований и их характеристики
2.2 Оборудование, используемое в работе
2.3 Методика подготовки шихты
2.4 Методика холодного прессования шихтовых заготовок
2.5 Методика измерения характеристик горения образцов45
2.6 Методика проведения времяразрешающей рентгеновской дифракции 47
2.7 Методика проведения CBC – экструзии
2.8 Методика исследования получаемых образцов
2.8.1 Метолика рентгенофазового анализа

2.8.2 Методика подготовки шлифов
2.8.3 Методика изучения микроструктуры51
2.8.4 Методика измерения твердости и микротвердости51
2.8.5 Методика гидростатического взвешивания
2.8.6 Методика измерения удельного электросопротивления 54
2.8.7 Методика трибологических испытаний
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
БОРИДОВ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ СВС МЕТОДОМ
ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩЕЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ57
3.1 Состав на основе системы Ti – B – Fe
3.2 Состав на основе системы (Ti – B – Fe) + 5 масс.% AlN 61
3.3 Состав на основе системы Ti – B
3.4 Состав на основе системы (Ti – B) + 5 масс.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 67
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ
НИТРИДОВ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО -
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВС – МАТЕРИАЛОВ73
4.1 Системы (Ti–B–Fe) + n масс.% AlN, где n = 0-15 масс.%
4.2 Системы (Ti–B) + n масс.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , где n = 0-10 масс.%
4.3 Системы (Ti–B) + n масс.% AlN, где n = 0-5 масс.%
ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
НАНЕСЕНИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ105
5.1 Отработка и оптимизация процесса электроискрового легирования 105
5.2 Исследование структуры и свойств покрытий, полученных СВС-
электродами
5.2.1 Состав на основе системы Ti–B–Fe

5.2.2 Состав на	а основе системы (Ti-B-Fe) + 5 масс.% AlN	112
5.2.3 Состав на	а основе системы (Ti-B-Fe) + 10 масс.% AlN	116
5.2.4 Состав на	а основе системы (Ti-B-Fe) + 15 масс.% AlN	120
5.3 Изучение трибо	ологических характеристик материалов	124
Общие результаты и	выводы по работе	129
Список литературы		131
ПРИЛОЖЕНИЕ		150

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Ha сегодняшний работы день ДЛЯ увеличения pecypca металлорежущего инструмента деталей машин, подвергающихся интенсивному износу, широко используется метод электроискрового легирования (ЭИЛ). К главным достоинствам метода ЭИЛ можно отнести малый расход упрочняющего электрода, возможность многоразового упрочнения поверхности инструмента и отсутствие какой-либо обработки инструмента после его упрочнения.

К крупным центрам, в которых занимаются комплексным изучением метода ЭИЛ относятся: Минский Физико-технический институт (ФТИ), Киевский Институт проблем материаловедения (ИПМ), Кишиневский Институт прикладной физики. Широко развернуты исследования в области ЭИЛ во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов (ВИАМ) и Научно-исследовательском институте авиационной технологии (НИИАТ), Институте материаловедения ХабНЦ ДВО РАН.

применение ЭИЛ Широкое сдерживается ограниченностью промышленного выпуска электродных материалов. Для повышения износостойкости и восстановления изношенных деталей и инструмента наиболее перспективными являются керамические и металлокерамические электродные материалы. Они широко применяются ДЛЯ нанесения коррозионно- и жаростойких покрытий, восстановления изношенных деталей и других целей.

Перспективные получения возможности ДЛЯ керамических металлокерамических электродных материалов открывает применение энергоэффективного самораспространяющегося метода высокотемпературного синтеза (СВС), который позволяет значительно упростить процесс их получения и снизить энергозатраты. В последнее время этот метод получил существенное развитие как в российских (ИСМАН, МИСиС, ИХТИМ СО РАН, ИФПМ СО РАН), так и в зарубежных организациях. Интенсивно развиваются работы по созданию электродных материалов для ЭИЛ методом СВС-прессования в НИТУ «МИСиС» под руководством профессора Е.А. Левашова. Следует также отметить работы по нанесению защитных покрытий в Белорусском национальном техническом университете, в которых используют СВС по слою исходных порошковых реагентов в виде теплового взрыва с образованием на поверхности композиционного покрытия.

Для получения электродных материалов из широкой гаммы тугоплавких соединений, в том числе керамических с наноразмерной структурой, эффективно используется метод СВС-экструзии, разработанный в ИСМАН в лаборатории пластического деформирования материалов под руководством профессора А.М. Столина. Этот метод сочетает горение в режиме СВС со сдвиговым высокотемпературным деформированием — выдавливанием через фильеру продуктов горения. На сегодняшний день методом СВС-экструзии получено более 50 новых составов электродных материалов различного функционального назначения.

К принципиально новому направлению в получении электродных материалов методом СВС-экструзии следует отнести использование наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния, полученных по азидной технологии СВС. Под руководством профессора А.П. Амосова в СамГТУ развивается азидная технология СВС, позволяющая получать микро- и нанопорошки нитридов, карбонитридов, карбидов, и композиций на их основе, в режиме горения. Ранее в лаборатории «Пластического деформирования материалов» ИСМАН не были изучены особенности процессов фазо-, структурообразования и формования керамических СВС-материалов на основе боридов титана, модифицированных наноразмерными частицами нитридов алюминия и кремния, в условиях процесса СВС-экструзии, и как следствие, не было освоено практическое применение

данных материалов в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования на металлические поверхности.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением по проектам: РФФИ № 16-08-00826\_а, РФФИ № 17-38-50135\_мол\_нр 2018 г., Конкурс УМНИК-17 договор №13212ГУ/2018 от 05.06.2018 г.

**Целью настоящей работы** является установление особенностей процессов фазо-, структурообразования и формования керамических СВС-материалов на основе боридов титана, полученных с использованием модифицирующих наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния, в условиях процесса СВС-экструзии, изучение практического применения полученных материалов в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования на металлические поверхности.

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

- 1. Изучить влияние введения в исходную шихту систем Ti–B и Ti–B–Fе наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния, полученных по азидной технологии CBC, на характеристики горения (температуру и скорость горения) в зависимости от массового соотношения исходных компонентов.
- 2. Установить методом времяразрешающей рентгеновской дифракции механизмы фазообразования при проведении СВС для систем на основе Ti–B и Ti–B–Fe с добавлением наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния.
- 3. Разработать и получить методом СВС-экструзии длинномерные стержни из материалов на основе боридов титана при использовании наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния. Исследовать влияние наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния на структуру, фазовый состав и физико-механические свойства материалов, полученных методом СВС-экструзии.

4. Изучить закономерности формирования легированного слоя в процессе ЭИЛ, с использованием полученных СВС-электродных материалов с добавлением наноразмерных частиц нитрида алюминия. Выявить различия механических и трибологических свойств покрытий, полученных СВС-электродными материалами, модифицированными и немодифицированными наноразмерными частицами нитрида алюминия, показать перспективность применения.

#### Научная новизна работы:

Впервые изучено влияние введения в исходную шихту наноразмерных частиц нитридов ( $Si_3N_4$ , AIN), полученных по азидной технологии СВС, на характеристики горения систем: Ti-B-Fe, Ti-B. Экспериментально было установлено, что добавление в исходную шихту наноразмерных частиц нитрида кремния до 5 масс.% приводит к повышению температуры горения, при этом скорость горения существенно не меняется. Установлено, что увеличение содержания наноразмерных частиц нитрида алюминия, в исходной шихте, приводит к существенному снижению характеристик горения.

Впервые исследованы закономерности процессов фазообразования CUCTEM Ti - B - Fe, (Ti - B - Fe) + 5 macc.% AlN, Ti - B, (Ti - B) + 5масс. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в режиме СВС в среде гелия. Установлена стадийность процессов фазо- и структурообразования в волне горения в режиме СВС. Показано, что добавление 5 масс. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в систему Ti – В приводит к изменению концентрационного соотношения В расплаве Ti - B, формирующегося в волне горения. Предполагается, что выделяющаяся в расплаве виде дисперсных включений фаза TiN, становится центром кристаллизации TiB, который наследует ее кубическую структуру. Добавление 5 масс. % AlN в систему (Ti - B - Fe) приводит к формированию интерметаллидной матрицы  $FeTi - Fe_3Ti_3O_x - (Fe_{0.75}Al_{0.25})_2Ti$ .

Впервые изучены особенности структурообразования материалов в условиях СВС-экструзии при введении в исходную смесь наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния, полученных по азидной технологии СВС. Установлено, что использование наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния приводит к существенному измельчению структурных составляющих в экструдированных материалах и повышению их механических характеристик.

Впервые изучены закономерности формирования легированного слоя в процессе ЭИЛ СВС-электродными материалами, полученными при использовании наноразмерных частиц нитрида алюминия. Установлены различия механических и трибологических свойств покрытий, полученных СВС-электродами с использованием наноразмерных частиц нитрида алюминия и без них.

#### Практическая значимость полученных результатов:

- 1. Разработан новый способ изготовления материалов на основе Ti–B–Fe, модифицированных наноразмерными частицами AlN (патент на изобретение РФ № 2737185 от 20.02.2020).
- 2. Установлены концентрационные пределы содержания наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния в шихтовых материалах на основе систем Ti–B и Ti–B–Fe при горении в режиме CBC.
- 3. Определены оптимальные технологические и конструктивные параметры СВС-экструзии для получения длинномерных керамических стержней на основе боридов титана диаметром 3-5 мм длиной до 270 мм при использовании наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния.
- 4. Впервые показана возможность применения СВС-материалов, полученных при использовании наноразмерных частиц нитрида алюминия, в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования на металлические поверхности, оптимизированы технологические режимы метода ЭИЛ.

#### На защиту выносятся следующие основные положения:

- 1. Результаты in-situ изучения механизмов фазообразования при проведении CBC для систем на основе Ti B и Ti B Fe с добавлением наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния в среде гелия.
- 2. Закономерности влияния введения наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния в исходную шихту на характеристики горения систем: Ti B Fe + (0-23 macc.%) AlN;  $Ti B + (0-10 \text{ macc.\%}) \text{ Si}_3\text{N}_4$ , Ti B + (0-5 macc.%) AlN, в условиях, моделирующих метод CBC-экструзии.
- 3. Комплексные исследования влияния наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния на процессы структуро и фазообразования керамических материалов на основе боридов титана, полученных в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования, реализуемых в методе СВС-экструзии.
- 4. Исследования физико-механических свойств (твердость, микротвердость, электропроводность, плотность, пористость) полученных материалов на основе боридов титана, в зависимости от количественного содержания наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния.
- 5. Результаты экспериментальных исследований защитных покрытий и режимов электроискрового легирования разработанными СВС-электродными материалами, результаты изучения фазового и химического составов, структуры и свойств полученных покрытий.

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

Диссертационная работа Болоцкой А.В. «СВС-экструзия керамических материалов на основе боридов титана с использованием модифицирующих наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния» соответствует паспорту научной специальности: 01.04.17 (1.3.17) — «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» — формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертационной работе рассматриваются

проблемные вопросы реализации материалообразующего процесса - самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в сочетании с высокотемпературным сдвиговым деформированием продуктов синтеза, способы влияния на механизмы физико- химических превращений, а также на процессы структуро- и фазообразования материала, путем введения наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния, приводящих к повышению физико- механических свойств синтезированных материалов, представляющих практическую ценность. — областям исследования паспорта специальности, в частности:

пункт 1 (п. 1) «...механизмы химического превращения, ...экспериментальные методы исследования химической структуры...»;

пункт 2 (п. 1) «...поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях - в условиях статического и динамического сжатия...»;

пункт 8 (п. 5) «...процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения».

#### Апробация работы

XVI и XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико - химия и технология неорганических материалов" (с международным участием), ИМЕТ РАН, 30 ноября – 4 декабря 2021 г. и 1 – 4 октября 2019 г., г. Москва; IV - VI Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", 2018 - 2020 гг., г. Москва; IX – X Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика И инновационный менеджмент», 2017 – 2018 гг. Тамбов; XV – XVII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, 2017 – 2019 гг., г. Черноголовка; Двенадцатая научно-практическая конференция «Молодежные научно-инновационные проекты Московской области», 28 ноября 2017 г., г.о. Жуковский; Двенадцатая научно-практическая конференция «Молодежные научно-инновационные проекты НИТУ МИСиС», 16 ноября 2017, г. Москва.

#### Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, базы данных РИНЦ, Web of Science и Scopus, 12 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, получен 1 патент РФ.

#### Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных, сформулированы цель и задачи исследования. Проведен большой экспериментальный ряд исследований и количественная обработка полученных данных. Основные результаты работы, получены лично автором. При непосредственном участии автора проводилась подготовка публикаций и патентов. Результаты работ представлялись лично автором на научно-практических конференциях с международным участием.

#### Обоснование и достоверность

Достоверность результатов работы обеспечена наличием значительного количества физически обоснованных экспериментальных данных с использованием современных, взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик при исследовании микроструктуры и физикомеханических свойств полученных материалов.

#### Структура и объем работы

Работа содержит введение, 5 глав, выводы, список литературы и приложения. Общий объем работы составляет 150 страниц, включая 75 рисунков, 16 таблиц и библиографию из 140 наименований.

#### ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

#### 1.1 Модифицирование материалов

Модификация (англ. modification) — внесение изменений или преобразование чего-либо, характеризующееся появлением новых свойств [1].

Одним из способов, позволяющих повлиять на структуру и свойства материалов является модифицирование [1-10]. В металлургии модифицирование материалов может осуществляться за счет управления первичной кристаллизацией и (или) включает в себя изменение степени дисперсности кристаллизующихся фаз после введения в расплав малого количества модифицирующих добавок тугоплавких частиц (элементов, соединений) [11,12].

Такие модифицирующие добавки в зависимости от вида влияния можно разделить три группы:

- 1. Модификаторы I рода (растворимые) снижают поверхностное натяжение между составляющими сплава, за счет повышения смачиваемости одного из компонентов. При введении в расплав, неограниченно растворимы в жидкой и мало растворимы в твердой фазе (0,001 0,1%);
- 2. Модификаторы II рода (нерастворимые) являются непосредственными зародышами кристаллизации. Вводимые модификаторы имеют свойства близкие к свойствам кристаллизующегося вещества, в результате чего происходит существенное снижение интервала метастабильности расплава и измельчение макрозерна;
- 3. Модификаторы III рода (инокуляторы охладители) вводятся для уменьшения перегрева расплава и изменения структуры с образованием новых структурных составляющих. Инокуляторы применяются в виде стержней, сеток, лент, гранул, стружки, порошка [13-15].

Так же широко распространено применение комплексных модификаторов. По составу и свойствам комплексные модификаторы делятся на:

- 1. Рафинирующие включают активные элементы Mn, Si, Ca, Mg, Al, и др.;
- 2. Упрочняющие содержащие карбиды, бориды, нитриды, образующиеся в сплаве в результате взаимодействия элементов, способствующие дисперсионному упрочнению основы;
- 3. Рафинирующе-упрочняющие состоят из активных элементов и соединений [16-18].

Применение модификаторов широко распространено в мире описывается в ряде работ. Автором [19] было проведено исследование добавления наноразмерного модификатора WC (полученного методом горячей экструзии) на структуру промышленного сплава Al A356. Модификатор с содержанием 0,03 масс. % наночастиц WC (от общей массы Al), добавляли в расплавленный металл и смесь перемешивали в течение 10 мин, после чего расплав разливался по специальным песчаным формам. Полученные заливки образцы подвергались термообработке. после свойств A356, Сравнение механических алюминиевого сплава модифицированного карбида вольфрама, наночастицами немодифицированным образцом того же сплава, показало необычное поведение механических свойств, при котором удлинение улучшилось на 32 - 64 %, а предел прочности на растяжение и предел текучести остались неизменными.

Стали марок 25Г2 и Г13 в статье [20] модифицировали природными материалами содержащие барий и стронций. Плавки проводились по двушлаковой технологии. В качестве барий-стронциевого материала использовался модификатор БСК-2. Модификатор присаживали в конце восстановительного периода вместе с раскислительной смесью (порошок

ферросилиция и коксик), другую часть модификатора около 25 % от общего количества, вносили в ковш во время выпуска. Шлак перед выпуском дополнительно раскисляли гранулированным алюминием, а металл в ковше раскисляли чушковым алюминием (примерно 1 кг/т). Введение в расплав модификатора БСК-2 приводит к повышению запаса конструктивной прочности сталей, оцениваемой значениями пределов текучести, прочности и ударной вязкости при положительных и отрицательных температурах.

Ученые Moustafa E.B. и Mosleh A.O. в работе [21] проводили модифицирование алюминиевого сплава 5052 добавления путем модификаторов TiB в процессе литья. Алюминиевые сплавы были расплавлены и приготовлены с использованием графитно-шамотного тигля в печи сопротивления. В процессе литья расплавленные перемешивали для гомогенизации легирующих элементов с основным расплавом сплава, после чего он разливался по графитовым фильерам. После отливки было проведено снятие остаточных напряжений. Установлено, что сплав 5052 + TiB без дополнительной обработки имел однородную зёренную структуру, размер зерна уменьшился в 10 раз относительно стандартного сплава, результаты микротвердости по Виккерсу для литых сплавов 5052 и модифицированных 5052 сходятся друг с другом.

В работе [22] рассматривалось получение алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных керамическими микро и наноразмерными частицами тугоплавких соединений. Для ввода наноразмерных частиц (и их усвоения в расплаве) приготавливалась псевдолигатура, в качестве носителя наночастиц была выбрана медь. Использование псевдолигатуры с порошком меди позволило ввести в расплав АК6М2 при температуре 800 - 850 °C небольшое количество (~0,02 %) модифицирующих наночастиц SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с флюсом Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, что поспособствовало измельчению зерна дендритов α – Al в 2,5 раза и повышению предела прочности и твердости на 20 %.

Группой авторов [23] было проанализировано влияние наноразмерных частиц Ni и Co на структурные и механические свойства сплава из порошковой стали Fe + 0,5 % C. После операции смешения порошки прессовались методом SCP на гидравлическом прессе под давлением 450 МПа, после чего подвергались дальнейшему спеканию в вакуумной печи при 1000 °C в течение 1 ч. Показано, что введение наноразмерных частиц Ni и Co приводит к образованию мелкозернистой и менее пористой структуры. Введение 0,5 масс.% Ni повысило твердость сплава до 58 HRB, тогда как введение 0,5 масс.% Со снижало твердость до 47 HRB.

В работе [24] исследовалось влияние добавки наноразмерных и модификаторов нанофазных В композиты на основе высоковязких термопластичных полимерных Процесс связующих. основывался реализации явления структурного упорядочения окружающей матрицы под действием силового поля, формируемого собственным или приобретенным зарядом частицы. Установлено положительное влияние нанодисперсных углеродных частиц, нанокомпозиционных частиц на физико-механические характеристики полимерных матриц.

Выявление эволюции микроструктуры сплава  $Ti_2AlNb$  модифицированного  $LaB_6$ , в процессе искрового плазменного спекания и измерение механических свойств полученного сплава продемонстрировано в работе [25]. Эволюция микроструктуры данного сплава заключается, в первую очередь, во взаимодействие между порошками Ti и Al, после чего происходит обогащение Nb. За счет диффузии Nb происходит увеличение микроструктурной однородности. Добавление 2 масс.%  $LaB_6$  ингибировало выделение хрупкой фазы  $\alpha_2$  и улучшило микроструктуру образца, в сравнении со сплавом без  $LaB_6$ . Модифицированный сплав показал повышение прочности на излом на 31,5 % и 38,4 % при 25 °C и 650 °C соответственно, а также повышение предела текучести.

В работе [26] исследовалось влияние скорости помола и добавления 25 масс. % Си на структуру интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, синтезированного методом механического легирования. Метод механического легирования позволяет синтезировать специально подобранные интерметаллические порошки с хорошей гомогенизацией, обеспечивая большую гибкость и управляемость, чем при использовании традиционных методов. Показано, что во время обработки порошков Ni – Al – Си выбор параметров измельчения играет критическую роль в успешном синтезе порошков (Ni,Cu)<sub>3</sub>Al путем механического легирования. Сравнение рентгенограмм составов Ni<sub>3</sub>Al с составами, модифицированными медью, демонстрируют только присутствие пиков Ni и Al, а также более высокую скорость изменения во время измельчения. Это, в свою очередь, приводит к сокращению времени измельчения, необходимого для успешного синтеза материала, с 12 часов для образца (Ni, Cu)<sub>3</sub>Al до 8 часов для образца Ni<sub>3</sub>Al.

Авторы [27] рассматривали возможность модифицирования суперсплава на основе никеля малым количеством (0,1 масс.%) графена, методом влажного смешения. Результаты показали, что графен равномерно диспергирован внутри матрицы суперсплава, а граница раздела между графеном и суперсплавом показала диффузию компонентов, образовавшуюся посредством химического плавления. Равномерное распределение графена внутри матрицы суперсплава привело к улучшению предела прочности, пластичности и предела текучести.

Модифицирование интерметаллидных электродов на основе Ti<sub>3</sub>Al продемонстрировано в работе [28]. Рассматривалось введение в состав электрода тугоплавких соединений на основе карбидов: бора, вольфрама, титана. Производство электрода проходило по технологии порошковой металлургии. Полученные электроды наносились на подложку из стали 35. Установлено, что наибольший привес катода достигается при использовании модифицирующих добавок карбидов бора и титана, а минимальный с

использованием карбида вольфрама. Модифицированные карбидом титана покрытия, нанесенные на подложку из стали 35 показывают повышение устойчивости к микроабразивному износу и газовой коррозии при температуре 900 °C в 1,9 и 3 раза, соответственно.

Однако, регулирование состава и структуры материала может быть реализовано за счет создания модифицирующего слоя путем нанесения покрытий [29-38].

В работе [39] рассматривается модификация рабочей поверхности стали марки С – 40 с помощью электроэрозионной обработки (EDM). На сталь С – 40 наносился композиционный материал W – Си. Было замечено постепенное увеличение микротвердости материала, максимальное значение составило 15,7 Гпа.

В работах [40,41] рассматривается введение (до 0,2 масс.%) нанодисперсного порошка WC в металл, наплавленный с использованием электродугового и электрошлакового процессов. При совместной обработке в планетарной мельнице в порошок никеля внедрялся нанодисперсный порошок карбида вольфрама, в результате были получены гранулы с содержанием около 30 масс. % нанокарбида. В первом случае, смесь гранул со связующим калий-натриевым стеклом наносили тонким слоем на покрытия электрода марки ОК 43.32. Во втором случае также наносились покрытия с никелекарбидными гранулами на поверхности стержней, изготовленных из проволоки Св–06Х19Н9Т. В обоих случаях наплавка проводилась на подложке из стали 20. Отмечено, что в процессе сварки модификаторы не растворялись в расплаве сварочной ванны, а переходили в наплавочный металл, что приводило к его модифицированию. При использовании присадочной порошковой проволоки и стержня с покрытием структура металла перешла из аустенитной в аустенитно-карбидную.

Большой интерес для исследователей представляет пропитка и распределение наноматериалов на металлических поверхностях. Группа

авторов [42] демонстрируют модифицирование поверхности алюминия путем его пропитки графеном. Проводят данный процесс с помощью нового процесса наплавки трением (PMAFS). В начале с помощью методов порошковой металлургии наплавочный изготавливается стержень, представляющий собой композит алюминий-графен. Затем, материал стержня переносится на подложку, благодаря трению при вращении под нагрузкой и перемещению стержня по обрабатываемой поверхности. Замечено, что нанотвердость поверхностного композита увеличивается на 100% после пропитки графеновых нанопластинок с оптимальным набором параметров.

Одним из видов защиты металлических изделий от коррозии и механического износа является химическое модифицирование поверхности композиционных покрытий, поверхность которых подвержена трению [43]. В качестве модификаторов обычно выступают ультрадисперсные твердые материалы различной породы, которые вводятся в состав электролита. Установлено, что при введении модификаторов фторопласта и оксидов металлов коэффициент трения композиционных никель-фосфорных покрытий существенно снизился (на 20 – 40%), в сравнении с не модифицированными покрытиями. При введении модифицирующих добавок значение износофрикционности уменьшается по мере увеличения объемной концентрации фаз смазочного компонента покрытия.

В обзорной статье [44] рассматривается применение углеродных наноструктур (углеродные нанотрубки и графен), в качестве нанодобавок к смазочным материалам. Цель работы заключалась улучшении трибологических характеристик смазочных материалов, т.е. уменьшения трения и износа. Было замечено, что добавление к смазочным материалам даже низких концентраций нанодобавок, значительно снижает коэффициенты трения и износа. Повышение трибологических характеристик привело к снижению содержания в составах других присадок, что положительно сказалось на экологических свойствах смазок.

В работах [45,46] показано получение методом СВС с использованием силового СВС-компактирования, модифицированного наночастицами ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сплава СТИМ-2 состава 80%TiC–20%Ni. Показано, что добавление модификаторов приводит к снижению температуры и скорости горения, а также к модифицированию структуры продуктов синтеза, при котором средний размер карбидных зерен уменьшается в 1,5–3,0 раза.

Авторы [46,47] показали разработку двух типов электродных материалов (композитные с наноразмерными добавками и наноструктурированный сплав WC — Со), получаемых методами СВС и порошковой металлургии. Показано, что при электроискровом осаждении (ESD) наноструктурированных электродных материалов были получены положительные результаты механических свойств покрытий. Показано повышение плотности, твердости, модуля Юнга и износостойкости ESD-покрытий.

### 1.2 Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

В 1967 году, российскими учёными Мержановым А.Г., Боровинской И.П. и Шкиро В.М. в ходе изучения безгазового горения смесей порошков металлов и неметаллов было открыто явление «твёрдого пламени». Новый способ синтеза соединений получил название самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Суть данного метода заключается в прохождении экзотермической реакции между двумя или более химическими элементами (или соединениями) в режиме направленного горения. После локального инициирования процесс горения, благодаря теплопередаче, самопроизвольно распространяется по объему образца от более горячих продуктов реакции к не нагретым исходным веществам. В роли исходных

реагентов выступают металлы (неметаллы) II, III, IV, V, VI, VIII групп периодической системы в смеси с неметаллами. Отличительной чертой самораспространяющегося высокотемпературного синтеза от традиционных порошковых технологий является то, что в процессе СВС исходные порошки сжигают, а не нагревают [49-51].

Несколькими годами позднее в 1970 г профессором Куйбышевского политехнического института B.C. Косолаповым, Шмельковым B.B., Левашевым А.Ф. и Мержановым А.Г. был открыт новый способ получения нитридов тугоплавким элементов получившее название азидная технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) [52]. Косолаповым В.С. было предложено использовать порошки твердых неорганических азидов [53-55], вместо газообразного азота. Особенностью азидной технологи СВС является использование твердого азотирующего реагента конденсированного азотосодержащего соединения. виде Использование реагентов дает возможность твердофазного таких смешивания окислителя (азота) и горючего до проведения синтеза, способствующему резкому повышению концентрации реагирующих веществ (в зоне синтеза) и устранению фильтрационных затруднений.

Как правило, на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» в СамГТУ, в качестве азотирующего элемента используется порошок азида натрия NaN<sub>3</sub>. Порошок азида натрия нелетуч, негидроскопичен, при термическом разложении образует металлический натрий и вместе с молекулярным азотом имеет большое количество свободного атомарного азота [56,57].

На рисунке 1 представлена схема реактора CBC – Аз закрытого типа постоянного давления.

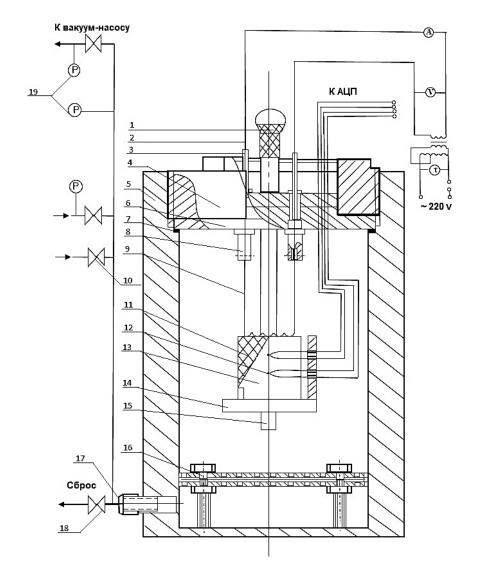


Рисунок 1 — Схема лабораторного реактора СВС — Аз постоянного давления: 1 — ручка; 2 — система воспламенения; 3 — электроконтакт; 4 — опорная гайка; 5 — корпус; 6 — грибковый затвор; 7 — уплотнительное резиновое кольцо; 8 — держатель спирали; 9 — инициирующая вольфрамовая спираль; 10 - вентиль М-14; 11 - фильтрующая сборка; 12 - вольфрам-рениевая термопара; 13 - образец исходной смеси; 14 - подвижная предметная полочка; 15 - направляющая стойка; 16 - фильтрующая сборка; 17 - штуцер М-24 (для ввода и сброса газа); 18 — вентиль М-24; 19 — приборы контроля (манометр, вакуумметр)

Азидная технология СВС позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов, боридов, карбидов и композиций на их основе [58-64].

## 1.2.1 Получение микро- и нанопорошков по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

В работе [65] изучалась возможность получения нанопорошков нитридов алюминия и титана из системы металл — галоидная соль — азид натрия. Было установлено, что целевой продукт имеет размер частиц близкий к размеру исходных порошков металлов. Размер частиц порошка TiN составил 1-20 мкм, размер частиц AlN составил 1-5 мкм. С целью уменьшения размера частиц, было принято решение исследовать системы, содержащие только галоидную соль металла и азид натрия, варьируя содержание галоидной соли в шихте:

$$(NH_4)_2TiF_6 + 6NaN_3 = TiN + 6NaF + 9,5N_2 + 4H_2,$$
 (1)

$$AlF_3 + 3NaN_3 = AlN + 3NaF + 4N_2$$
 (2)

Сообщается, что образование нитридов алюминия и кремния возможно при температуре горения ниже 900 °C, это связанно с повышенной активностью реагентов в зоне реакции. Полученные нитриды титана и алюминия образовывались в виде наноструктурированных волокон размером 50 - 100 нм и нанокристаллов размером 100 - 200 нм.

Получение нанопорошока нитрида алюминия из системы Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> – 3NaN<sub>3</sub> – nAl рассматривалось в работе [66]. Авторами варьировалось количество энергетической добавки Al от 0 до 8 молей. После проведения синтеза полученные порошки промывались дистиллированной водой в соотношении 1:10, отфильтровывались на вакуумном фильтре, после чего просушивались до постоянного веса. Исследование показало, что при добавлении свободного Al можно получить нано- и ультрадисперсный порошок AlN, однако реальный состав полученного продукта отличается от теоретического. В конечном продукте на ряду с целевым AlN встречается непрореагировавший порошок Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Полнота прохождения реакций завесила от температуры, которая регулировалась количеством алюминиевой

пудры, без добавления пудры температура была ниже, и реакция проходила не полностью. Однако низкая температура синтеза и большое количество исходного реагента  $Na_3AlF_6$  в конечном обеспечило минимальный размер частиц AlN в интервале 80-100 нм. При увеличении содержания AlN в смеси привело к повышению выхода целевого продукта, но средний размер частиц при этом увеличился.

Синтез нановолокон нитрида алюминия путем прямой реакции AlF<sub>3</sub> -3NaN<sub>3</sub> описан в работе [67]. В работе изучались зависимости влияния: газообразного давления азота на скорость прохождения реакции, температуры и скорости горения от относительной плотности сгоревших образцов, и от их диаметра. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что оптимальным давлением при синтезе является 4 МПа. Температура и скорость горения снижаются с увеличением плотности, но возрастают при увеличении диаметра образца, достигая максимума при d = 3 см. Результаты РФА и СЭМ полученных образцов показали, что порошок AlN имеет волокнистую морфологию с диаметром волокна до 100 нм.

Синтез нанопорошка SiC с образованием побочного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в ходе проведения CBC-A<sub>3</sub> рассмотрен работе [68]. Из результатов термодинамических расчетов было установлено, что оптимальной системой для синтеза карбида кремния является « $19Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 20C$ ». CBC-A<sub>3</sub> позволило Применение технологии получить композицию, состоящую из  $\beta$ -SiC (89,4%) с примесь  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5,5%) и Si (5,1%). Карбид кремния синтезировался в виде равноосных частиц размером от 80 до 150 нм, объединенных в агломераты размером до 50 мкм. Удельная поверхность получаемого порошка SiC составила  $19,16 \text{ m}^2/\Gamma$ .

Получение нитридных наноструктурированных композиций « $Si_3N_4$  – TiN», « $Si_3N_4$  - BN», « $Si_3N_4$  - AlN» методом СВС-Аз описано в статье [69]. В процессе горения производилась остановка фронта горения методом закалки, для получения сведений о процессе фазообразования в ходе проведения

синтеза. Полученные результаты свидетельствуют о том, что методом СВС-Аз синтез композиции « $Si_3N_4$  — AlN» без побочных продуктов синтеза ( $Na_3AlF_6$  и Si) не представляется возможным, однако получить конечный продукт, состоящий только из нитридов, удалось при синтезе нитридных композиций « $Si_3N_4$  — TiN» и « $Si_3N_4$  — BN». В результате синтеза систем: «9Si —  $6NaN_3$  —( $NH_4$ ) $_2TiF_6$ » удалось получить композицию, состоящую из волокнистых, столбчатых и равноосных частиц размером 200—600 нм; «9Si —  $3NaN_3$  —  $KBF_4$ » синтезированные частицы имеют волокнистую и равноосную форму и их размер лежит в интервале 250—400 нм; «3Si —  $9NaN_3$  —  $3AlF_3$ » синтезированные частицы имеют столбчатую и равноосную форму и их размер лежит в интервале 100 — 170 нм.

В работе [70,71] исследовалась возможность синтеза смеси  $Si-NaN_3-(NH_4)_2SiF_6-C$ . С помощью технологии СВС-Аз удалось синтезировать композиции на основе нанопорошков карбида кремния с нитевидными кристаллами нитрида кремния и флюсом. При горении системы «14Si +  $6NaN_3+(NH_4)_2SiF_6+15C+Al$ » удалось достигнуть максимальное содержание  $\beta$  карбида кремния 48,6 масс. %, сферической формы с диаметром частицы 70–130 нм), нитевидных нанокристаллов нитрида кремния (с диаметром частиц около 100 нм) и флюсом гексафторалюмината натрия. Авторы указывают на положительную роль наличия флюса в смеси, отмечается, что композиция с флюсом может быть использован в качестве модификатора литейных алюминиевых сплавов и армирующей фазы в диспергирующих твердых алюмоматричных композитах.

#### 1.2.2 Применение микро- и нанопорошков полученных по технологии СВС-Аз в качестве модификаторов

работе В [72] обзор дан ТИПОВ И методов изготовления композиционных материалов c алюминиевой матрицей, дискретно армированных ноноразмерными керамическими частицами тугоплавких

соединений, полученных по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Введение порошковой композиции, полученной в работе [71] в расплав алюминия АК6М2 при температуре 800-850 °C привел к образованию пористого конгломерата металлизированных частиц, плавающих на поверхности расплава. Этот факт еще раз подтвердил практическую невозможность прямого введения нанопорошков, путем их подмешивания в расплавы алюминия. Авторами было принято решение об использовании нанопорошковой псевдолигатуры на основе меди. такой позволило небольшое Использование псевдолигатуры ввести количество модифицирующих наноразмерных частиц SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с флюсом Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Применение такого модификатора в расплав АК6M2 привело к измельчению дендритных зерен  $\alpha - Al$  в 2,5 раза и увеличения их содержания в 5 раз, так же отмечалось повышение предела прочности и твердости на 20 %, относительное удлинение возросло в 3 раза.

В статье [73] приводятся результаты армирования алюминиевых сплавов марок АК12 и А7 наноразмерными частицами  $Si_3N_4$ . Введение в расплав наночастиц  $Si_3N_4$  проводилось в составе нанопорошковых псевдолигатур  $Cu - Si_3N_4$ , с содержанием наночастиц  $Si_3N_4$  от 2,5 до 7,5 %. Отмечено, что предельная растворимость наночастиц  $Si_3N_4$  при введении в сплавы АК12 и А7 и температуре не менее 900 °C наблюдается в составе  $Cu - 5\%Si_3N_4$ . Установлено, что введение от 2,5 – 5 % упрочняющей фазы  $Si_3N_4$  привело к повышению твердости, относительно не модифицированных сплавов. Введение 7,5 масс. %  $Si_3N_4$  привело к снижению твердости образцов, это можно объяснить плохой растворимостью нанопорошковых лигатур состава  $Cu - 7,5\%Si_3N_4$ .

Приготовление ex-situ композитов Al – (1–10%)AlN путем ввода нанопорошка нитрида алюминия в расплав алюминия разобрано в статье [74]. В работе исследовался способ ввода нанокомпозита AM5 + 1%AlN в твердожидкий расплав AM5. В сплав AM5 при температуре 620 – 640 °C

вводился предварительно нагретый до 250 °C нанопорошок нитрида алюминия, ввод осуществлялся на поверхность расплава при постоянном перемешивании, для обеспечения металлизации всего объема порошка. После введения порошка AlN температуру расплава поднимали до 730 – 750 °C. После 10 – 15 мин осуществлялось перемешивание расплава и его разливка в кокиль. Так же рассматривается введение 4% нанопорошка нитрида алюминия в твердожидкий расплав сплава AM5 при температуре 670 – 690 °C и времени выдержки 10 – 15 мин, после чего сплав заливался в графитовую изложницу. В результате проделанных исследований авторам удалось получить ex-situ дискретно армированный алюмоматричный композит с содержанием AlN до 4 %.

Модифицирование сплава А7 нанопорошковой псевдолигатурой Си — 4% (65%AlN + 35%Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) рассмотрено в работе [75]. Брикет из псевдолигатуры массой 197,5 г растворялся в расплаве алюминия марки А7 при температуре 850 °C. Это позволило получить литой композиционный алюминиевый сплав, в котором микро- и наноразмерные армирующие частицы AlN распределены, в основном, по границам зерен композиционного сплава. Побочный продукт синтеза — соль Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> играла роль флюса при введении в расплав А7 и не вошла в конечный состав нанокомпозита с алюминиевой матрицей.

#### 1.3 Метод электроискрового легирования

Электроискровой способ обработки материалов был открыт советскими учёными Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко в 1938 году [76,77]. легирования (ЭИЛ) Суть метода электроискрового заключается в формировании поверхностного слоя путём переноса материала электрода (анода) на обрабатываемую поверхность изделия (катода) под действием искрового разряда в газовой среде [78]. Общая схема процесса показана на рисунке 2.

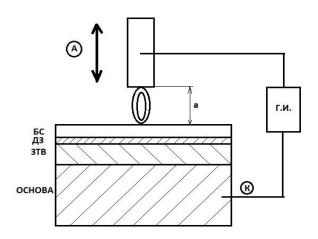


Рисунок 2 – Общая схема процесса электроискрового легирования:

А – анод (легирующий электрод); К – катод (подложка); а – межэлектродный промежуток; Г.И. – генератор импульсов; БС – белый слой; ДЗ – диффузионная зона; ЗТВ – зона термического влияния

ЭИЛ преимущественно проводится на воздухе или в азото- и углеродосодержащих атмосферах, при этом происходит взаимодействие материала анода с элементами межэлектродной среды — кислородом, углеродом и азотом [79]. Перенос эродируемого материала (анода) обеспечивает формирование поверхностного слоя с определенными физико-химическими свойствами на подложке (катоде) в результате чего, как правило, изменяется структура и свойства поверхностного слоя. Данный метод имеет практически неограниченную область применения, это связано с тем, что методом ЭИЛ можно проводить упрочнение любых токопроводящих материалов (металлов и соединений) не взирая на габаритные размеры материала, при этом достигается высокая адгезия между легированным слоем и обрабатываемым изделием.

Производительность метода относительно невысока, однако, ЭИЛ широко применяется в промышленности. Метод имеет широкую номенклатуру электродных материалов (металлы, твердые сплавы, интерметаллиды и т.д.) и возможность локальной обработки детали без

дополнительной защиты остальной поверхности [80]. Также установка для нанесения покрытия имеет невысокую себестоимость и обладает малыми габаритными размерами, что снижает требования к площадям для размещения оборудования и приводит к снижению энергозатрат, при этом не требуется труд высококвалифицированного персонала.

Характеристики покрытий могут варьироваться в широких пределах, благодаря подбору оптимального электродов, состава параметров импульсных разрядов и других условий формирования покрытия на подложке, что позволяет получить поверхность заданными эксплуатационными характеристиками [81,82]. В ходе нанесения покрытия ЭИЛ на подложку переносится композиционный материал, образовавшийся в результате воздействия на электрод: искровых разрядов, межэлектродной среды и обратного массопереноса. Обратный массоперенос материала катода на анод составляет порядка 10 %, но может возрастать для легкоплавких металлов 4 группы периодической системы. Обратный перенос повышается с увеличением взаимной растворимости катода с анодом, а также с ростом температуры на рабочей поверхности электродов, при этом процесс не стационарен по времени [83].

Таким образом формирование вторичной структуры на рабочей поверхности анода происходит за счет воздействия межэлектродной среды, импульсных термических и механических нагрузок и обратного переноса материала катода [84].

#### 1.3.1 Применение метода электроискрового легирования в мире

Разработка технологических основ формирования функциональных покрытий, полученных методом ЭИЛ с применением электродных материалов, в том числе, полученных из отходов твердых сплавов показана в работе [85]. Электроискровое легирование проводилось для повышения надёжности и ресурса режущего инструмента и других изделий, а также их

реновации. В качестве объектов исследования выли выбраны сверла ГОСТ 10903-78 и отходы твердого производства Т15К6. Электроды получали из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов твердого сплава марки Т15К6, путем прессования и последующего спекания. Испытание стойкости свёрл проводилось согласно ГОСТ 2034-80 «Сверла спиральные. Технические условия», оборудование — станок радиальносверлильный 2М55, заготовка — материал сталь 45 ГОСТ 1050-8. Установлено, что сверла без покрытия имеют износ по передней поверхности 1,3 мм, в то время как сверла с покрытием имеют износ порядка 0,3 мм. Показано, что стойкость сверла с электроискровым легированием превышает стойкость обычного сверла в 4 раза.

В работе [86] рассматриваются процессы электроискровой обработки электродами, полученными из отходов твердых сплавов, на сталь 30ХГСА и промышленные сплавы на титановой (ВТ 20) и никелевой основе (ЭП 202). Электроды для процесса ЭИЛ получали различными методами: литьем с последующей экструзией; порошковой металлургией и СВС. Так же в работе рассматривается влияние различных межэлектродных сред на характер формирование поверхностно изменённого легированного слоя (ПИЛС). Установлено, что структура ЭИЛ покрытий представляет собой (на сплаве ЭП 202 и ВТ 20) кристаллиты карбидов, равномерно распределенных по Ni — Ст —Со и Ті — Со матрицам соответственно. Отмечено, что процесс ЭИЛ с использованием электродов (из различных по природе материалов) в сочетании с заданной газовой средой, перспективно для формирования покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Коллектив авторов [86] продемонстрировал инновационные разработки в области электродных материалов для технологии импульсного электроискрового легирования. Приведено описание 4 групп электродных материалов (СВС — электродные материалы, нано — структурированные материалы, ТРЭУ — электродные материалы, антифрикционные ЭМ).

Показана перспективность применения получаемых электродных материалов для различных областей авиа- и машиностроения.

В работе [88] проводили электроискровое легирование модифицированными СВС — электродами СТИМ — 40НАОКн и СТИМ — 11ОКн на подложку из белого чугуна СПХН — 60. Показано, что нанесение подслоя способствовало снижению скорости окисления покрытий в 10 раз и повышению износостойкости в 4 раза, по сравнению с чугуном.

Авторами [89] рассматривается влияние природы электродных материалов на эрозию и свойства легированного слоя. Показана возможность установления эффективности процесса ЭИЛ от свойств d — элементов, определяемых по таблице Менделеева и (s+d) — электронов электродных материалов. Неаддитивность процесса ЭИЛ обусловлена совокупностью изменяющихся и систематически доминирующих условий действующих факторов в процессе искрового разряда. Такая совокупность факторов является количественным параметром оценки эрозии и основанием для формулировки критериев процесса ЭИЛ. В работе продемонстрирована закономерность между свойствами тугоплавких d — металлов и их порядковым номером в таблице Менделеева. Установлено, что для улучшения свойств покрытий необходимо подбирать анодные материалы имеющие максимальные значения СВАСК.

Аналитическое исследование появления источников тепла на поверхности детали при электроискровом легировании рассмотрено в работе [90]. Исследован механизм образования источников тепла на электродах при низковольтном электроискровом легировании. Полученные аналитические зависимости выделяемой тепловой мощности от тока электронной ионизации термоэлектронной эмиссии катода свидетельствуют TOM, приблизительно 66 % тепловой мощности при электроискровом легировании (при низких напряжениях в искровом разряде) выделяется на аноде, а вклад термоэлектронной эмиссии незначителен. В результате работы были получены формулы для расчета начальных поперечных скоростей заряженных частиц, средней концентрации заряженных частиц в разряде и доли тепловой энергии, выделяющейся на катоде при электроискровом легировании. Были оценены следующие усредненные значения параметров процесса:  $w_{i0} = 1.1 * 10^3$  м/с,  $w_{e0} = 1.8 * 10^5$  м/с,  $(N_e)_{av} \approx 0.5 * 10^{25}$  1/м³, а  $\eta_c = 0.34$ . Эти параметры необходимы для аналитических расчетов оптимальных энергетических режимов электроискрового легирования, моделирования напряженно-деформированного состояния электроискровых покрытий и численных расчетов термических напряжений.

Исследование закономерности влияния времени обработки и энергии разряда на толщину, микротвердость и шероховатость науглероженных гильз при ЭИЛ стальных поверхностей показано в работе [91]. В качестве объектов исследований выступали стали 40Х, 38ХМЮА, 40ХН2МЮА, 30Х13, армкочугун, сталь 12Х18Н10Т и сталь 20. Испытания проводились на следующих ЭИЛВ-8А, ЭИЛВ-9, Элитрон-22А, Элитрон-52А, обеспечивающих энергию разряда в диапазоне от 0,1 до 6,8 Дж. Установлено, что толщина упрочняющего слоя растет с увеличением энергии разряда, при этом микротвердость 1100 HV для стали 40X. Показано, что глубина электроискровой карбонизации выше для стали с большим содержанием углерода в первоначальном состоянии. ЭИЛ графитом с получением карбонизированного слоя стали 38ХМЮА позволяет снизить шероховатость поверхности от значения  $R_a = 11.9 - 14.0$  мкм до 0.8 - 0.9 мкм. Промышленная оценка результатов исследований демонстрирует, что ЭИЛ графитом позволяет формировать поверхностные слои на стальной детали с большей твердостью и износостойкостью без изменения исходного размера детали.

Трибологические свойства покрытий, полученных электроискровым легированием поверхностей из стали С45 рассмотрено в работе [92]. Образцы стали С45 твердостью 45 – 55 HRC подвергали электроискровому

напылению с энергией разряда лежавшей в диапазоне 0,3 – 1,0 Дж. Формируемый на поверхности слой образовывался за счет взаимодействия эродированного материала анода с катодным материалом поверхности, образуя широкий спектр сплавов. Электроды были изготовлены из молибдена, хрома, бронзы BrOF6,5-0,15 (0,05% Fe, 0,2% Ni, 0,15% P, 0,02% Pb, 0,3% Zn, 6% Sn, Cu - остальное) и сплава T15К6 (79% WC, 15% TiC и 6% Co). Формирование защитного слоя было 2-x этапным, сначала формировался слоя Т15К6 после чего производилось нанесение бронзового слоя. Установлено, что материал покрытия сохраняется практически непрерывным слоем даже после проведения испытаний на износ. Износ приложенным поверхности пропорционален нагрузкам. Поверхность, молибденом, имеет более трибологические легированная высокие характеристики, по отношению к материалам без покрытия, однако может применятся только в условиях небольших нагрузок. Для повышения твердости в качестве подслоя (на бронзы) рекомендуется наносить покрытие из карбида вольфрама.

Модификация поверхности биомедицинских титановых сплавов [93] проводилась методом электроискрового легирования, путем нанесения покрытия графитовым электродом в различных средах (на воздухе, атмосфере газообразного азота и в силиконовом масле). Установлено, что легированные слои, полученные в воздушной атмосфере, имели толщину около 40 мкм и состояли в основном из фазы ТіС. Покрытия, полученные в атмосфере воздуха и азота, относительно покрытий, полученных в среде силиконового масла, имели более плотную и совершенную структуру поверхности. Покрытия, полученные в силиконовом масле, не только увеличивает поверхностную твердость сплава ТібАl4V в 3,5 раза, но также обеспечивает отличную коррозионную стойкость в растворе SBF, при этом материал с покрытием демонстрирует хорошую биосовместимость и может способствовать более раннему прикреплению клеток к поверхности

подложки без значительного влияния на пролиферацию клеток.

Возможности модификации поверхности  $\beta$  – фазного титанового порошковой кремниевой смесью сплава методом электроискрового легирования для ортопедических применений продемонстрирована в работе [94]. Представлен новый подход к модификации поверхности имплантата β – Ті с использованием смешанного электроискрового легирования кремниевым порошком (SMP-ESA). Защитный слой оксидов и карбидов биокерамики был сформирован на обработанной поверхности при токе импульсом 15 А и более длительным интервалом импульсов с концентрацией частиц порошка Si (8 Установлено, микротвердость обработанной  $\Gamma/\Pi$ ). что поверхности сравнению увеличилась раза ПО c основным материалом, трибологический анализ показал, что модифицированный слой SPM – ESA имеет превосходное снижение трения и лучшую износостойкость, чем необработанные образцы  $\beta$  – Ті. Показано, что обогащенный поверхностный слой обладал благоприятным химическим составом ДЛЯ повышения биосовместимости сплава β-Ті.

#### 1.4 Метод СВС-экструзия

Одним перспективных методов получения электродов для электроискрового легирования является метод СВС-экструзии. СВСэкструзия была разработана группой ученых: Столиным А.М., Бучацким Л.М., Подлесовым В.В., Шишкиной Т.Н., Стельмах Л.С. и Жиляевой Н.Н. и др. в лаборатории пластического деформирования материалов в ИСМАНе [95-100]. Технологический процесс СВС-экструзии сочетает в себе горение в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза co сдвиговым деформированием, для придания синтезированным продуктам горения определенной формы и размера за одну технологическую стадию [101]. При сравнении с горячей экструзией [102-104], в которой применяется внешний нагрев заготовки, процесс СВС-экструзии протекает за счет выделения собственного тепла от химической реакции и внешний подогрев заготовки не требуется. Особенностью данного метода является способность еще горячих продуктов СВС к пластическому деформированию при приложении сравнительно невысоких давлений (Р < 100 МПа), при этом материал должен содержать достаточное количество пластичной фазы (связки) для обеспечения возможности пластического деформирования всего Преимуществом объема материала. данного метода онжом считать возможность получать изделия за десятки секунд минимальной последующей обработкой, СВС-экструзии ЧТО делает процесс технологически простым и энергоэффективным [61]. На рисунке 3 представлена схема пресс – формы.

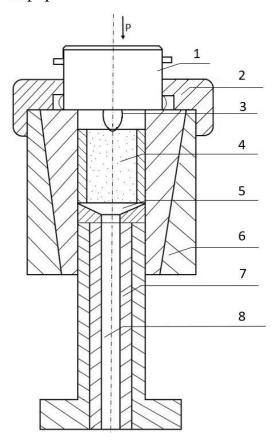


Рисунок 2 – Общая схема пресс-формы:

1 — устройство инициирования; 2 — крышка; 3 — вольфрамовая проволока; 4 — шихтовая заготовка; 5 — матрица; 6 — корпус пресс-формы; 7 — шток; 8 — направляющий калибр

СВС-экструзия позволяет открыть принципиально новый подход к организации процесса получения длинномерных изделий из хрупких и трудно деформируемых порошков тугоплавких соединений [104]. Методом СВС-экструзии можно изготавливать электроды для ЭИЛ, наплавочные электроды, стержни из тугоплавких материалов.

## 1.3.2 Получение методом СВС-экструзии электродных материалов и изделий, и их применения в качестве электродов

В работах [106,108] рассмотрена возможность получения длинномерных изделий из композиционных керамических наноматериалов методом СВС -экструзии. В работах рассматривается сочетание процесса СВС с высокотемпературным сдвиговым деформированием, которое может быть реализовано в 2 направлениях. Первое направление - «синтетическое», связанно с получением нанопорошков и их соединений (СВС – измельчение). Второе направление связано с получением полуфабрикатов или готовой продукции после СВС (СВС – экструзия). Состав шихтовой смеси состоял из:  $TiO_2$ ; C; B; Al; Zr. Методом СВС-экструзии получены длинномерные изделия с наноразмерной структурой из композиционных керамических ТіС и материалов, содержащих износостойкие компоненты эвтектическую композицию оксидов  $Al_2O_3 - ZrO_2$ . Установлено, что метод СВС-экструзии высокотехнологичен и открывает новый подход организации технологических процессов изготовления сортового проката из хрупких и трудно деформированных порошков тугоплавких неорганических соединений.

В работах [108,110] показана возможность получения методом СВСэкструзии электродных материалов на основе TiB — 30 масс. % Ti. Показано влияние варьирования технологических параметров, таких как время задержки и скорость плунжера пресса на качество получаемых электродных материалов. Возможность получения электродных материалов на основе TiC-Co, дисперсно-упрочненных твердосплавными частицами карбида вольфрама, показана в работе [111]. В составе исходной смеси использовались порошки Ti, C, Co, W. После CBC-экструзии образцы состояли из следующих фаз: TiC (70 мас. %), Co (25 мас. %) и  $W_2C$  (5 мас. %) без оксидных включений. По объему материала равномерно распределены частицы  $W_2C$  сферической формы размерами 1-3 мкм. За счет образования дисперсно-упрочняющей фазы  $W_2C$  микротвёрдость электрода повысилась до 30 % по сравнению CBC-электродами на основе TiC-Co.

В [112] работе краткий обзор приводится применения металлокерамических электродов ДЛЯ процесса электроискрового легирования. Получение твёрдых, износостойких и жаростойких покрытий рассматривается на примере применения электродов на основе карбида вольфрама, однако применение таких электродов связано с недостаточной способностью к эрозии, что приводит к формированию покрытий с неудовлетворительными свойствами. В связи с чем было предложено, применение безвольфрамовых электродов на основе карбидов (TiC, (Ti,Nb)C, (Ti,Zr)С с металлической связкой: Со, Ni, Fe). Данные электроды могут быть получены методом СВС-экструзии. В процессе СВС-экструзии в качестве шихтового материала используется смесь порошков Ті, С, Со. В результате проведения СВС-экструзии были получены электродные стержни длиной до 45 мм и диаметром 2, 3, 5 мм.

Использование электродов, полученных методом СВС-экструзии для повышения ресурса работы лемехов плугов продемонстрировано в работе [113]. Методом электродуговой наплавки в защитной атмосфере аргона проводили нанесение неплавящимся вольфрамовым электродом. В качестве присадки использовался электрод состава  $TiC - W_2C$  диаметром 5 мм, нанесение проводилось при силе тока 120 - 130 А. Установлено, что наплавочное покрытие состоит на 70 - 80 % из карбидной фазы. Переходная

зона между материалом покрытия и подложкой не имеет выраженной области раздела структурных составляющих, что указывает на диффузию материала покрытия в материал подложки. Эксплуатационные испытания установили, что износостойкость и ресурс лемехов плугов после упрочнения увеличился в среднем в 2,5 раза.

В работе [114] рассматривается применение полученных методом СВСэкструзии металлокерамических электродных материалов для нанесения защитных покрытий методом ЭИЛ и электродуговой наплавки. В работе использовались СВС – электроды марки СТИМ-4, СТИМ-2/30, СТИМ-6Н, СТИМ-3/20Ст. Установлено, что нанесение СВС – электродов металлические подложки привело К повышению микротвердости поверхности металлической основы в 4,0 – 4,5 раза. Трибологические исследования показали, что для покрытий из СВС – электродов марки СТИМ-6Н коэффициент трения уменьшился на 25 % по сравнению с этим показателем при использовании промышленно применяемых электродов Т15К6. СВС – электроды марки СТИМ-2/30, показали наименьший износ покрытия, их показатели износа превосходят износ промышленных аналогов в 3,5 раза. Установлено, что ресурс работы инструмента, обработанного СВС – электродами, увеличился в 10 раз, в сравнении с необработанным инструментом.

#### 1.4 Постановка задачи

На основе литературного обзора установлено, что модифицирование материалов и изделий приводит к повышению их физико-механических характеристик. Установлено, что модифицирование развивается в двух направлениях. Во-первых, путем введения модификаторов объем материала, во-вторых, за счет модифицирования поверхности различных деталей, путем нанесения защитных покрытий и(или) воздействий высококонцентрированными Для потоками энергии. повышения

износостойкости и увеличения ресурса восстановления изношенных деталей наиболее перспективными инструмента являются керамические металлокерамические электродные материалы. Они применяются для нанесения износо-, коррозионно- и жаростойких покрытий, снижения коэффициента трения поверхностей, восстановления изношенных деталей и других целей. Для получения электродных материалов из широкой гаммы тугоплавких материалов, в том числе керамических с наноразмерной структурой, эффективно используется метод СВС-экструзии, разработанный в лаборатории пластического деформирования ИСМАН под руководством профессора А.М. Столина. Этот метод сочетает горение в режиме СВС со сдвиговым высокотемпературным деформированием – выдавливанием через фильеру продуктов синтеза. На сегодняшний день методом СВС-экструзии получено более 50 различных составов электродных материалов различного функционального назначения. При этом до настоящей работы отсутствовали работы, направленные на изучение закономерностей модифицирования СВС-электродных материалов наноразмерными частицами, получаемых методом СВС-экструзии. Расширение этой области знания за счет изучения особенностей процессов фазоструктурообразования, И при модифицировании наноразмерными частицами СВС-электродных материалов и их применение для нанесения защитных покрытий, позволит расширить возможности изучаемых методов получения ДЛЯ новых материалов и изделий с заданным набором физико-механических свойств. Исследования научных технологических аспектов И влияния модифицирующих наноразмерных частиц нитридов на структуру и физикомеханические свойства СВС-электродных материалов и их применение для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования на металлические поверхности, являются актуальными.

Целью настоящей работы является установление особенностей процессов фазо-, структурообразования и формования керамических СВС-

материалов на основе боридов титана, полученных с использованием модифицирующих наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния, в условиях процесса СВС-экструзии, изучение практического применения полученных материалов в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования на металлические поверхности.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1. Изучить влияние введения в исходную шихту систем Ti–B и Ti–B–Fе наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния, полученных по азидной технологии CBC, на характеристики горения (температуру и скорость горения) в зависимости от массового соотношения исходных компонентов.
- 2. Установить методом времяразрешающей рентгеновской дифракции механизмы фазообразования при проведении СВС для систем на основе Ti–B и Ti–B–Fe с добавлением наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния.
- 3. Разработать и получить методом СВС-экструзии длинномерные стержни из материалов на основе боридов титана при использовании наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния. Исследовать влияние наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния на структуру, фазовый состав и физико-механические свойства материалов, полученных методом СВС-экструзии.
- 4. Изучить закономерности формирования легированного слоя в процессе ЭИЛ, с использованием полученных СВС-электродных материалов с добавлением наноразмерных частиц нитрида алюминия. Выявить различия механических и трибологических свойств покрытий, полученных СВС-электродными материалами, модифицированными и немодифицированными наноразмерными частицами нитрида алюминия, показать перспективность применения.

## ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ, ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 2.1 Объекты исследований и их характеристики

В данной работе объектами исследования являлись шихтовые смеси, обеспечивающие получение в режиме СВС композиций, состоящих из основной износостойкой фазы — боридов и диборидов титана и матричной фазы (металлическая связка) — железо и титан, а также добавок в исходную шихту наноразмерных модификаторов: порошков марки СВС — АЗ: нитридов алюминия и кремния. В таблице 1 приведены характеристики исходных порошков.

Таблица 1 - Характеристики исходных порошков

			Содержание	Размер	
	Марка		основного	частиц	
Компонент		ГОСТ, ТУ	вещества не	основной	
	порошка		менее,	фракции,	
			%масс.	МКМ	
Ті (титан)	ПТОМ-1	ТУ 14-22-	98,8	45	
П (титан)	111 OWI-1	57–92	90,0	43	
D (60m)	Б-99А	ТУ 1-92-	99,5	20	
В (бор)		154-90	99,3	20	
Ес (жанара)	P-10	ГОСТ	97,0	25	
Fe (железо)	F-10	13610-79	97,0	23	
A1NI (	CDC As		07.0	0.00 0.1	
AlN (нитрид алюминия)	СВС-Аз	_	97,0	0,08 - 0,1	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (нитрид кремния)	СВС-Аз	-	99	0,08 - 0,1	

Ниже, в таблице 2 приведены массовые доли исходных компонентов.

Таблица 2 - Массовые доли исходных компонентов

№	Обозначение системы	Массовая доля компонентов, масс.%
1	Ti – B – Fe	0,57 Ti – 0,13 B – 0,3 Fe
2	(Ti - B - Fe) + 3 macc.% AlN	0,55 Ti – 0,13 B – 0,29 Fe – 0,03 AlN
3	(Ti – B – Fe) + 5 macc.% AlN	0,55 Ti – 0,12 B – 0,28 Fe – 0,05 AlN

№	Обозначение системы	Массовая доля компонентов, масс.%
4	(Ti – B – Fe) + 10 масс.% AlN	0,51 Ti – 0,12 B – 0,27 Fe – 0,1 AlN
5	(Ti – B – Fe) + 15 масс.% AlN	0,49 Ti – 0,11 B – 0,25 Fe – 0,15 AlN
6	(Ti – B – Fe) + 23 масс.% AlN	0,44 Ti – 0,1 B – 0,23 Fe – 0,23 AlN
7	Ti – B	0,87 Ti – 0,13 B
9	$(Ti - B) + 5$ macc.% $Si_3N_4$	$0.83 \text{ Ti} - 0.12 \text{ B} - 0.05 \text{ Si}_3 \text{N}_4$
10	$(Ti - B) + 10 \text{ macc.}\% \text{ Si}_{3}N_{4}$	$0.78 \text{ Ti} - 0.12 \text{ B} - 0.1 \text{ Si}_3 \text{N}_4$
11	(Ti – B) + 3 macc.% AlN	0,84 Ti – 0,13 B – 0,03 AlN
12	(Ti – B) + 5 macc.% AlN	0,83 Ti – 0,12 B – 0,05 AlN

#### 2.2 Оборудование, используемое в работе

Для проведения подготовительных и экспериментальных работ использовалось следующее оборудование:

- 1. Шкаф сушильный СНОЛ 3,5;
- 2. Печь СНОЛ 1.6.2, 5.1/9-ИЗ;
- 3. Печь СНОЛ 12/16;
- 4. Шаровая мельница, размольные тела;
- 5. Универсальная машина сжатия;
- 6. Точильно шлифовальный станок мод. 832А;
- 7. Блок управления установки СВС-экструзии;
- 8. Весы технические Micro balance scale MWP-600, точность 0,1г;
- 9. Набор металлических сит;
- 10. Пресс гидравлический мод. ПК/2732, 160 тс;
- 11. Установка для электроискрового легирования SE-5.01;
- 12. Шлифовальная машина Grinder Polisher;
- 13. Твердомер ТН500-01;
- 14. Универсальная машина трения МТУ-01.

Для проведения процесса CBC-экструзии использовались: металлические пресс-формы различного внутреннего диаметра, формующие калибры, кварцевые и стальные трубки, набор формующих матриц с различными углами конусной части.

#### 2.3 Методика подготовки шихты

Приготовление шихтовых порошковых смесей производилось по следующей схеме:

- 1) сушка в сушильной камере при 50 °C;
- 2) взвешивание на электронных весах, точностью 0,001 г;
- 3) смешение в барабанной мельнице компоненты перемешивались при комнатной температуре, в течении 6 часов, после чего помещались в сушильную камеру;
- 4) предварительное холодное одноосное прессование с использованием металлической пресс формы (рис. 3) на гидравлической машине сжатия до относительной плотности заготовок 0,55 0,65 от плотности компактного материала.





Рисунок 3 — Оборудование для предварительного смешения шихты: (а) — шаровая мельница; (б) — барабаны смешения

Для отсева размольных шаров, выгрузка шихты проводилась в корзину через металлическую сетку. Затем, шихтовая смесь помещалась в сушильный шкаф, до дальнейшего использования.

#### 2.4 Методика холодного прессования шихтовых заготовок

Смешанная и просушенная шихтовая смесь дозировалась на электронных весах и засыпалась в металлическую пресс — форму, с диаметром загрузочной камеры 25 мм. Масса засыпки для изготовления одной заготовки составляла от 25 до 30 г. Схема и внешний вид пресс — формы представлена на рисунке 4.



Рисунок 4 – Схема и внешний вид пресс – формы

Пресс — форма в сборе устанавливалась под плунжер универсальной машины сжатия. В зависимости от состава на блоке управления машины сжатия подбиралось давление прессования обеспечивающее получение шихтовой заготовки с заданной относительной плотностью, в зависимости от состава.

Спрессованная шихтовая заготовка (таблетка) имеет цилиндрическую форму, без видимых трещин и расслоений. Таблетки теплоизолировались асбестовой тканью, для избегания интенсивной потери теплоты во время

синтеза, торцы заготовок не изолировались. Готовые заготовки повторно просушивались до проведения процесса CBC — экструзия. На рисунке 5 показаны готовые шихтовые заготовки (таблетки).



Рисунок 5 – Внешний вид шихтовых заготовок

#### 2.5 Методика измерения характеристик горения образцов

Для измерения характеристик горения образцов при протекании СВС, таких как температура и скорость горения, в шихтовых заготовках сверлом диаметром 1,5 мм высверливались два отверстия глубиной 12 мм, на фиксированном расстоянии друг от друга. Далее спаивались вольфрам – рениевые термопары ВР5 – ВР20 диаметром 200 мкм.

Эксперименты проводились на установке «ТЕСТ», фотография которой представлена на рисунке 6.





Рисунок 6 – Внешний вид установки термопарных измерений «TECT»

Установка термопарных измерений представляет собой металлическую платформу, на которой установлены: блок инициирования с токоотводами, цилиндрическая камера, с размерами, аналогичным размерам пресс - формы для СВС-экструзии, крепления термопарных выводов и подвижные крепления керамических соломок с термопарами. Используемая установка моделирует условия, в которых находится исследуемый образец при синтезе в экструзионной пресс— форме при СВС-экструзии.

Методика проведения эксперимента следующая: шихтовая таблетка помещалась в цилиндрическую камеру. Инициирование волны горения проводилось с неизолированного торца заготовки вольфрамовой проволокой. В момент прохождения волны горения через термопару, сигнал поступал через АЦП на компьютер. После обработки цифровых экспериментальных данных получались температурные профили горения. Характерный вид температурных профилей горения материалов в режиме СВС имеет вид двух резко возрастающих кривых с экстремумами в момент прохождения волны горения через термопары. Схема эксперимента показана на рисунке 7.

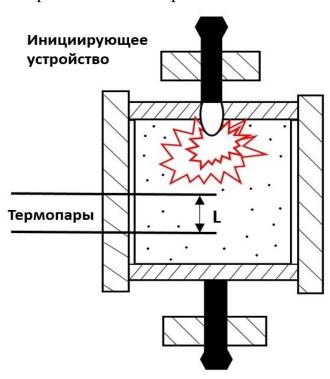


Рисунок 7 – Схема расположения таблетки и термопар в камере установки

Расчет скорости горения проводился по формуле:

$$\boldsymbol{U}_{\Gamma} = \frac{\triangle L + L}{t_2 - t_1} \tag{3}$$

где  $U_r$  – Скорость горения, мм/с;

 $\Delta$  L — величина деформации заготовки после CBC,  $\Delta$  L = 0 для изучаемых систем;

L – расстояние между термопарами, мм;

 $t_2$  —  $t_1$  — время регистрации максимальной температуры первой и второй термопары.

#### 2.6 Методика проведения времяразрешающей рентгеновской дифракции

Для исследования эволюции фазового состава образцов в ходе прохождения СВС процесса был применен метод времяразрешающей рентгеновской дифракции TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction). Данный позволяет получать последовательности рентгенограмм метод минимальной временной экспозицией в ходе распространения волны горения по образцу [115]. Для реализации метода использовалась установка, сконструированная на базе рентгеновского аппарата ДРОН со стандартной рентгеновской трубкой мощностью 2,5 кВт и линейным детектором быстрого действия. Минимальное время экспозиции единичной рентгенограммы составляет 100 мс. Исследования проводились на монохроматизированном медном излучении с длиной волны  $\lambda = 1,54178 \text{ Å. B}$  роли монохроматора выступал пиролитический графит. Схема установки представлена на рисунке 8.

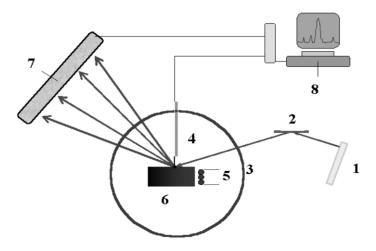


Рисунок 8 — Общая схема установки динамической рентгенографии: 1 — рентгеновская трубка, 2 — монохроматор, 3 — реакционная ячейка, 4 — термопара, 5 — вольфрамовая спираль, 6 — шихтовая заготовка, 7 — однокоординатный детектор, 8 — ЭВМ

Методика проведения эксперимента следующая: шихтовая заготовка помещается в герметичную стальную камеру, оснащенную вольфрамовой спиралью для инициирования горения. Пучок коллимированного излучения направляется на поверхность заготовки под углом 20°, освещая площадь сечением 2×10 мм2. Для регистрации линий дифракции исходных и образующихся фаз интервал угла съемки 20 лежал в пределах 28° – 63°. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла одну секунду, всего в серии снимается 64 рентгенограммы. Температура горения образца регистрировалась термопарой ВР5 – ВР20. Сигналы с термопары поступают через АЦП на ЭВМ и синхронизируются с моментом начала регистрации дифракционной картины процесса горения. Эксперименты проводились на воздухе и в атмосфере гелия при давлении 2 атм.

### 2.7 Методика проведения СВС – экструзии

Метод СВС-экструзии позволяет получать компактные стержни на гидравлическом прессе с использованием металлической пресс — формы за одну технологическую операцию. Суть метода заключается в проведении

синтеза материала в режиме горения с последующим высокотемпературным сдвиговым деформированием и экструдированием продуктов синтеза через фильеру формообразующей матрицы. На рисунке 9 представлена схема пресс – формы в сборе, а также фотография отдельных элементов.

Сборка пресс — формы осуществляется в следующем порядке: кварцевый и металлический направляющие калибры помещаются внутрь штока. На верхний торец штока устанавливается матрица, а на основание упор. Внутренние секции (лепестки) помещаются в корпус, сверху закручивается крышка.

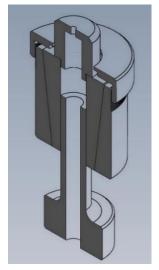






Рисунок 9 – Схема и составные части экструзионной пресс – формы

В таком виде корпус устанавливается на шток. Внутрь помещается шихтовая заготовка. Сверху пресс — формы устанавливается устройство инициирования с вольфрамовой проволокой. Далее убирается упор и пресс — форма опускается по штоку до момента соприкосновения вольфрамовой проволоки с верхним, неизолированным торцом заготовки. В таком виде сборка устанавливается под плунжер гидравлического пресса. При помощи дроссельного вентиля задается величина давления прессования и скорость перемещения плунжера пресса. На блоке управления пресса выставляется время инициирования и задержки, спустя которое подается давление. По окончании процесса давление снимается, плунжер поднимается, пресс-форма

разбирается, извлекается экструдированный материал с пресс-остатком. Процесс СВС-экструзии разбивается на ряд стадий: горение шихтовой заготовки, выдержка продуктов в течение времени задержки до подачи давления, прессование и выдавливание. При этом происходит синтез материала, его остывание, уплотнение и вязкое течение.

#### 2.8 Методика исследования получаемых образцов

#### 2.8.1 Методика рентгенофазового анализа

Суть метода РФА заключается в получении общей дифракционной картины, получаемой путем наложения рентгенограмм отдельных фаз. Каждая отдельная фаза характеризуется определенным набором индексов dhkl и Ihkl. Общая дифракционная картина позволяет идентифицировать фазовый состав изучаемого материала.

Анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН – 3 на Fe и Cu – излучениях зависимости состава образца). Предварительно (B ОТ измельченные и просеянные образцы наносились на кювету, которая затем устанавливалась В дифрактометр. Монохроматическое рентгеновской трубки направлялось на образец. Отраженный от образца пучок рентгеновского излучения монохроматизируется при фокусирующего графитового монохроматора. После этого дифракционные соединенный попадают в детектор, c самописцем. Съемка осуществлялась на углах  $2\Theta$ , лежащих в интервале от  $20^{\circ}$  до  $80^{\circ}$ .

#### 2.8.2 Методика подготовки шлифов

Для проведения анализа микроструктуры полученные образцы помещались в металлическую обойму и заливались легкосплавным материалом (сплавом Вуда). Затем проводились операции: шлифовка, полировка и травление.

Шлифовка образцов производилась вручную на шлифовальном станке с использованием наждачной бумаги, с различными показателями зернистости абразивной составляющей. При переходе от более крупного к более мелкому абразиву направление шлифовки менялось на 90°, а со шлифа удалялась пыль и остатки абразива промыванием водой.

Полировка шлифов осуществлялась с использованием алмазных паст, нанесенных на фильтровальную бумагу. Процесс полировки проводился по аналогии с процессом шлифования, только промывка осуществлялась при помощи спирта.

#### 2.8.3 Методика изучения микроструктуры

Рентгеноспектральный микроанализ проводился на сканирующем (растровом) электронном микроскопе LEO 1450 VP, Carl Zeiss. Микроструктуру образцов наблюдали «BSE». Обратно В режиме рассеянные электроны регистрируются двумя полупроводниковыми детекторами, расположенными непосредственно над образцом. В режиме «BSE» происходит суммирование сигналов двух детекторов, что позволяет свести к минимуму влияние рельефа на растровое изображение, в результате чего суммарный сигнал зависит, главным образом, от изменения среднего атомного номера, то есть от состава исследуемой области. Структурные изменения изучались путем съемки в характеристическом излучении при X20000. Формирование изображения ДО получали ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ и величине тока 1, 0.1, 2 A.

#### 2.8.4 Методика измерения твердости и микротвердости

Твердость полученных образцов измерялась методами Роквелла (ГОСТ 9013-59) и Виккерса (HV10/30), с использование твердомера ТН 500-01, рисунок 10.

Сущность метода заключается во внедрении в поверхность образца алмазного конусного индентора под действием последовательно прилагаемых усилий предварительного  $F_0$  и основного  $F_1$  усилий. После чего определялась глубина внедрения индентора после снятия основного усилия. Схема проведения измерения представлена на рисунке 11.



Рисунок 10 – Твердомер ТН 500-01

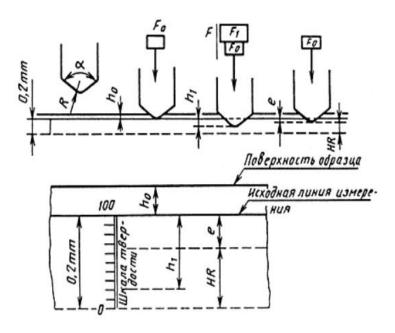


Рисунок 11 — Схема проведения измерения твердости методом Роквелла

Микротвердость полученных образцов измерялась по ГОСТ 9450 – 76 с использованием прибора ПМТ – 3, схема которого представлена на рисунке 13. В качестве индентора применялась алмазная пирамида с углом вершины 136° и квадратным основанием. Величина нагрузки составляла 50 – 150 г, при времени выдержки 10 с.

Значение микротвердости рассчитывалось по формуле (3) через отношение приложенной нагрузки к площади поверхности отпечатка, вычисляемой из длины диагонали отпечатка.

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{1,854*P}{d^2} \,, \tag{4}$$

где P — нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, H (кгс);

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

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

#### 2.8.5 Методика гидростатического взвешивания

Плотность образцов измерялась гидростатическим методом, согласно ГОСТ 20018-74. Образцы несколько раз взвешивались на аналитических весах на воздухе и погруженным в дистиллированную воду. Масса вытесненной жидкости определялась через разницу Р – Q, где Р масса образца на воздухе, и Q масса образца в жидкости. Зная плотность жидкости р, вычисляется ее объем, вытесненной образцом, или объем образца по формуле:

$$V = \frac{P - Q}{\rho} \tag{5}$$

и его плотность:

$$\rho 1 = \frac{P}{V} = \frac{P}{P - O} \tag{6}$$

Или с учетом поправки на плотность воздуха при данной температуре

$$\rho 1 = \frac{P}{P - Q} * (\rho - \lambda) + \lambda \tag{7}$$

Исследуемый образец подвешивался на волоске, масса которого учитывалась при расчете плотности и измерялась заранее. Показатели λ, ρ брались из справочных данных. Для исключения влияния воздушных пузырьков, налипших на образцы, измерения осуществлялись в метиловом спирте концентрацией 96 %. Относительная погрешность измерений не превышала 10 %.

#### 2.8.6 Методика измерения удельного электросопротивления

Для измерения удельного электросопротивления получаемых образцов применялся четырехточечный метод, схема которого представлена на рисунке 12. Суть его в следующем: на образце закреплялись 4 парных контактных зажима, через контакты 1 и 4 подавался постоянный ток  $I_{14}$ , а с контактов 2 и 3 замеряли разность потенциалов  $U_{23}$ .

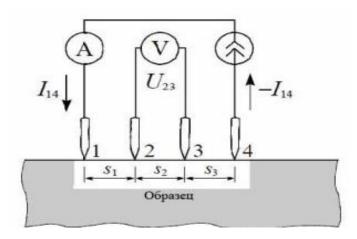


Рисунок 12 — Схема четырехточечного метода измерения удельного электросопротивления

По полученным значениям разницы потенциалов  $U_{23}$  и значениям тока  $I_{14}$  определяли сопротивление, которое в дальнейшем приводилось к площади поперечного сечения образцов, в результате чего, рассчитывалось удельное электрическое сопротивление материалов по формуле:

$$R = \Omega 1/S \to \Omega = (R \cdot S)/1 \tag{8}$$

где R – измеренное сопротивление,

S – площадь сечения образца,

1 – расстояние между точками 2 и 3.

#### 2.8.7 Методика трибологических испытаний

Эксперименты по исследованию коэффициента трения в паре покрытие- контртело проводили на универсальной машине трения МТУ-01 по схеме «палец-диск», основанной на взаимном перемещении прижатых друг к другу с заданным усилием испытываемых образцов и контртел. Схема контакта: торец вращающегося пальца и неподвижный диск, представлена на рисунке 13. Момент трения регистрируется тензодатчиком. Регистрируемые параметры записываются и обрабатываются на компьютере.

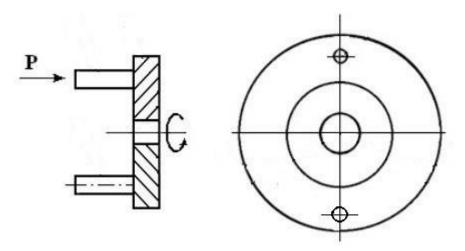


Рисунок 13 — Схема проведения испытаний по измерению трибологических характеристик материалов

Коэффициент трения определялся по формуле:

$$K_{\rm Tp} = F_{\rm Tp}/N \tag{9}$$

где  $F_{\text{тр}}$  - сила трения,

N – сила реакции опоры.

Пробег контртел определялся по формуле:

$$L = 2 * (N * T) * 2\pi R \tag{10}$$

где (N\*T) – количество оборотов по окружности с радиусом R,

N – скорость вращения (об/мин),

Т – время испытаний (мин),

2 – целый оборот совершают 2 контртела.

Оценка приведенного износа покрытия проводилась по формуле:

$$\frac{V}{P*L} \tag{11}$$

где V - объем удаленного покрытия, равный произведению площади сечения бороздки износа в поперечном сечении образца на длину окружности;

Р – нагрузка при трении (Н),

L – длина пробега контртела (м).

Расчет износа контртел проводили по формуле:

$$\left(\frac{m_{\rm H}-m_{\rm K}}{m_{\rm H}}\right)*100\% \tag{12}$$

где m<sub>k</sub> – масса контртела после испытания,

 $m_{\scriptscriptstyle H}-$  масса контртела до испытания.

# ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ СВС МЕТОДОМ ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩЕЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

#### 3.1 Состав на основе системы Ti – B – Fe

В системе Ті–В–Fе существуют псевдобинарные системы ТіВ $_2$ -МВ (ТіВ $_2$ -Fe, ТіВ $_2$ -Fe $_2$ Ті и ТіВ $_2$ -ТіFe) термодинамически стабильные при любом соотношении керамической и металлической фаз [115-121]. В данной главе рассматривается получение МКМ на основе псевдобинарной системы ТіВ $_2$ -FeTi. Расчет компонентов для системы (Ті–В–Fe) + п масс.% AlN проводился согласно диаграмме состояний Ті–В–Fe, 57 масс.% Ті + 13 масс.% В + 30 масс.% Fe, что соответствует 41Ті–41В–18Fe, для образования фазы ТіВ $_2$  в интерметаллидной матрице FeTi и Fe $_2$ Ti (рис. 14). Добавление модифицирующих наноразмерных частиц нитрида алюминия в исходную шихту производилось в количестве 0 (без добавления) и 5 масс.%.

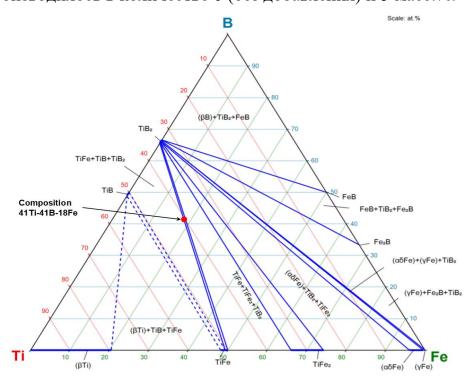


Рисунок 14 — Изотермическое сечение диаграммы состояний Ti–Fe–B при  $1000\ ^{\circ}\mathrm{C}$ 

В результате нагрева торца заготовки вольфрамовой спиралью наблюдается распространение плоского фронта горения со скоростью ~ 15 мм/с. Образцы после синтеза сохраняли исходную форму и размер.

На рисунке 15 представлена дифракционная картина, горения системы Ti–B–Fe полученная методом времяразрешающей рентгеновской дифракции, представленная в виде двухмерного поля в координатах угол – время.

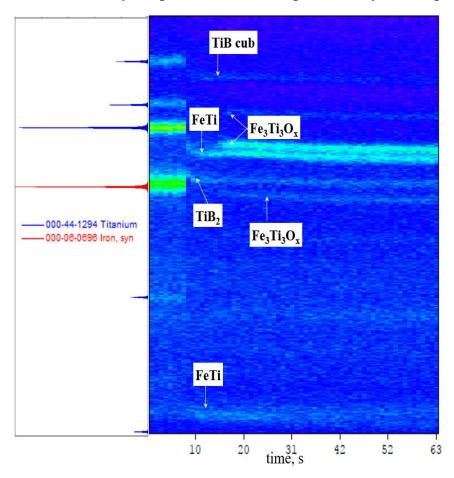


Рисунок 15 - Дифракционная картина горения системы Ті-В-Fе

Анализ последовательности дифрактограмм при горении смеси Ti-B- Fe показывает, что экзотермической реакцией, обеспечивающей распространение волны горения, являлась реакция образования  $TiB_2$ . На дифракционном поле интенсивный рефлекс 101 фазы  $TiB_2$  появился первым, сразу после исчезновения рефлексов исходных металлов Fe и Ti, и сопровождался резким повышением температуры. Фронт горения реакции

проходит облучаемую область шириной ~2 мм за время около 130 мс, это объясняется высокой скоростью горения образца ~15 мм/с. Как следствие, за время регистрации одной дифрактограммы 1 с, фронт горения уходит из области. В результате на дифракционном поле анализируемой наблюдается аморфное гало, характерное для жидкой фазы, а сразу появляется рефлекс первой кристаллизующейся фазы TiB<sub>2</sub>. Следующей фазой, рефлексы 101 и 002 возникающие на дифракционном поле через 1 с после появления рефлекса TiB<sub>2</sub>, является интерметаллид FeTi. Интенсивность рефлекса 101 FeTi увеличивается в течение 5 с. На термограмме в этот период наблюдается изотермический участок, свидетельствующий о выделении теплоты кристаллизации FeTi ( $T_{nn} = 1430^{\circ}$ C). Образование фазы  $Fe_3Ti_3O_x$  ( $T_{nn} \sim 1300^{\circ}C$ ) наблюдается через 7 с после прохождения волны горения и связано с диффузией кислорода в расплав FeTi. Соединение  $Fe_3Ti_3O_x$  является фазой переменного состава по кислороду с  $x=0\div 1$ . При максимальном значении x = 1 содержание кислорода составляет 4,9 масс.%. На дифракционном поле также наблюдается появление слабого рефлекса ТіВ cub. Его низкая интенсивность не позволяет достоверно определить момент его формирования в волне горения или после прохождения фронта. РФА продукта горения (рис. 16) показал, что полученный материал содержит преимущественно интерметаллид FeTi и TiB<sub>2</sub>. В таблице 3 представлен фазовый состав продуктов горения (масс.%) системы Ti-B-Fe.

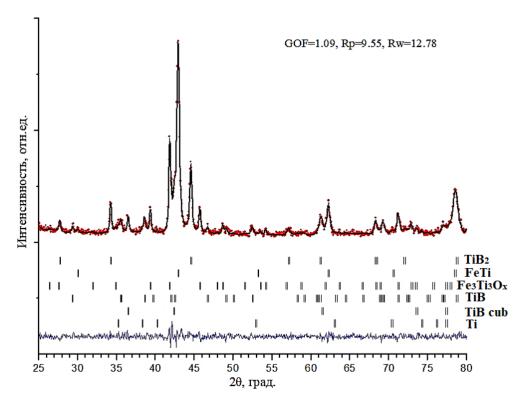


Рисунок 16 - Дифрактограмма порошка, полученного при горении смеси Ti–B–Fe

Синяя линия — разностная кривая между экспериментальной и расчетной дифрактограммами.

Таблица 3 - Фазовый состав продуктов горения (масс.%)

Исходный	Фазовый состав (масс.%)						
состав,	$TiB_2$	FeTi	Fe <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> O	TiB	TiB	Ti	(FeAl) <sub>2</sub> Ti
массовые	$\mathbf{11D}_2$	1011	1031130	1110	cub	11	
	P6/mm	Pm-	Ed 2m	Pmc	Fm-	P6 <sub>3/</sub>	D6. mma
доли	m	3m	Fd-3m	n	3m	mmc	P6 <sub>3/</sub> mmc
0,57Ti - 0,13B	24,5	42,7	22,5	1,4	7,4	1,6	0
-0,3Fe	24,5	72,7	22,3	1,7	7,4	1,0	O

Наличие в составе продукта  $Fe_3Ti_3O$  при горении в инертной атмосфере, связано с присутствием кислорода на поверхности исходных

порошков в адсорбированном состоянии или в виде окислов (в случае кислорода).

#### 3.2 Состав на основе системы (Ti - B - Fe) + 5 масс.% AlN

Экзотермическое взаимодействие компонентов в смеси с добавкой AlN также протекает в форме фронтального распространения волны горения. Скорость и температура горения несколько снижаются, что очевидно связано с потерей тепла на нагрев и термическое разложение AlN.

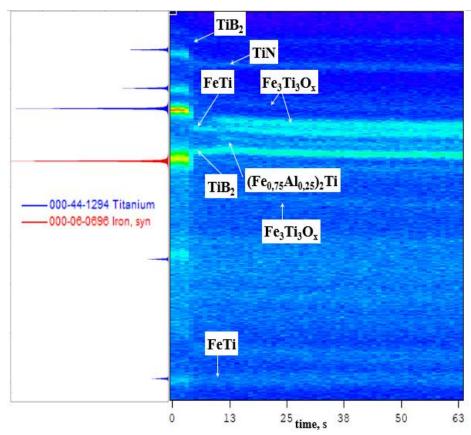


Рисунок 17 - Дифракционная картина горения системы (Ti–B–Fe) + 5 масс.% AlN

Динамика фазообразования (рис. 17), наблюдаемая при горении смеси с добавкой AlN близка к динамике горения смеси без AlN. На дифракционном поле после исчезновения рефлексов Fe и Ti и интенсивного роста температуры, первыми появляются рефлексы TiB<sub>2</sub>, т.е. экзотермической реакцией, обеспечивающей распространение волны горения, является реакция образования TiB<sub>2</sub>. Далее, в течение 1 с наблюдается появление

рефлексов 101 и 002 интерметаллида FeTi. Как и в случае горения смеси без добавки AlN, образование  $Fe_3Ti_3O_x$  происходит с задержкой 5 - 6 с после прохождения волны горения. Вместе с тем, в динамике фазообразования наблюдается несколько отличий. Во-первых, на дифракционной картине наблюдается интенсивный рефлекс 111 TiN указывающий на разложение в волне горения AlN, в результате чего образовавшийся азот начинает взаимодействовать с титаном. Во-вторых, на дифракционном поле через 7-8 с наблюдается появление рефлекса 112 интерметаллида ( $Fe_{0.75}Al_{0.25}$ )<sub>2</sub>Ti, наличие которого подтверждается в продукте горения после охлаждения (рисунок 18).

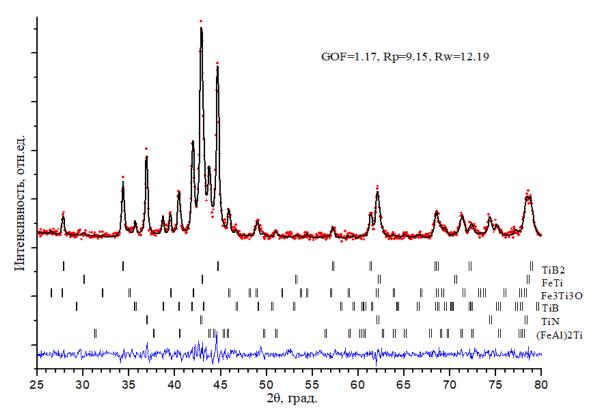


Рисунок 18 - Дифрактограмма порошка, полученного при горении смеси (Ti–B–Fe) + 5 масс. % AlN

РФА показал, что синтезированный материал является многофазным, результаты количественного и качественного анализов фаз сведены в таблицу 4.

Таблица 4 - Фазовый состав продуктов горения (масс.%)

	Фазовый состав (масс.%)						
Исходный	TiB <sub>2</sub>	FeTi	Fe <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> O	TiB	TiN	Ti	(FeAl) <sub>2</sub> Ti
состав, массовые	P6/m	Pm-		Dm		P6 <sub>3/</sub>	
доли			Fd-3m	Pm cn	Fm-3m	mm	P6 <sub>3</sub> /mmc
	mm	3m				c	
0,55Ti - 0,12B - 0,28Fe - 0,05AlN	24,8	14,5	16,8	0,8	19,5	0	23,5

Основу материала составляет интерметаллидная матрица на базе соединений системы Fe-Ti. Однако в отличие от предыдущего случая, кроме FeTi и Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O, обнаружена фаза Лавеса (Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ti, которая является фазой переменного состава с x=0 ÷ 0.5. Параметры элементарной ячейки (Fe<sub>1-</sub>  $_{\rm x}$ Al $_{\rm x}$ ) $_2$ Ti (P6 $_3$ /mmc) составили а=4,8832(6)Å и с=7.928(1) Å. Исходя из известной зависимости метрики ячейки от содержания Al [121], был определен ее состав -  $(Fe_{0.75}Al_{0.25})_2Ti$ . Очевидно, что образование фазы Лавеса связано с добавкой в смесь AlN, которая служила источником Al. Атомы Al замещают часть позиций Fe в элементарной ячейке. Приведено содержание боридных фаз  $TiB_2$  и TiB, которое практически не изменяется по сравнению с их содержанием в продукте, синтезированном без добавки AlN (таблица 3). Наиболее значимым является образование до 19,5 масс. « TiN в синтезированном материале. Очевидно, что 5 масс. « AIN в качестве источника азота, не обеспечивает столь существенного роста концентрации TiN в продукте. При условии полного разложения AlN и последующего образования TiN, максимальное содержание TiN не может превышать 7,6 масс. %. По-видимому, повышенное содержание ТіN, обусловлено, в том числе, наличием азота на поверхности исходных порошков адсорбированном состоянии.

#### 3.3 Состав на основе системы Ti – В

Достоинством двухфазной системы TiB — Ti является ее термодинамическая стабильность и близость коэффициентов термического расширения TiB и Ti —  $7.2\cdot10^{-6}$  K<sup>-1</sup> и  $8.2\cdot10^{-6}$  K<sup>-1</sup> соответственно. Расчет компонентов для системы (Ti—B) + n масс.%  $Si_3N_4$  проводился согласно диаграмме состояний Ti — B, 87 масс.% Ti + 13 масс.% B, для образования двухфазного сплава Ti — TiB, содержащего 30 масс.% свободного Ti.

В результате инициирования реакции горения спиралью наблюдалось распространение плоского фронта горения со скоростью 12 мм/с, а температура горения составила 1800 °С. После окончания процесса образец сохранял исходные размеры. На рисунке 19 представлена дифракционная картина, которая показывает процесс фазообразования при горении состава 0,87 Ti – 0,13 B, в атмосфере гелия при избыточном давлении 0,5 атм.

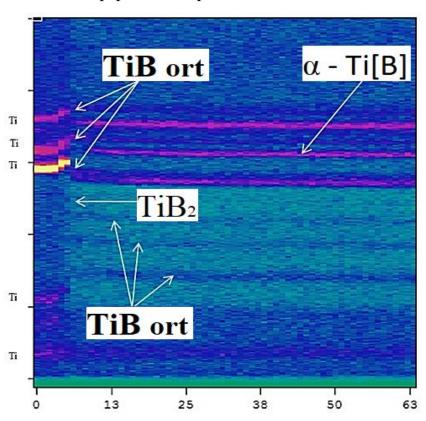


Рисунок 19 - Дифракционная картина горения состава Ті – В

Из рисунка 19 видно, что процесс формирования конечного продукта осуществляется последовательно и протекает в две стадии, соответствующим перитектическому и эвтектическому превращениям.

В момент прохождения фронта горения через область съемки (4 – 5 секунд) наблюдается смещение линий титана в сторону меньших углов, вследствие теплового расширения кристаллической решетки. По прошествии 6 - 7 секунд интенсивность дифракционных линий титана уменьшается до уровня фона. Затем на дифракционном поле возникают интенсивные линии, по значениям угла которых можно сделать вывод об образовании орторомбического TiB. Кроме того, заметна слабоинтенсивная линия (101) фазы TiB<sub>2</sub>, которая через 1 секунду исчезает с дифракционного поля. Из этого наблюдения можно сделать вывод о том, что кристаллизация TiB происходит по перитектическому превращению из расплава при T = 2200 °C, что согласуется с фазовой диаграммой Ti – B (рис. 20).

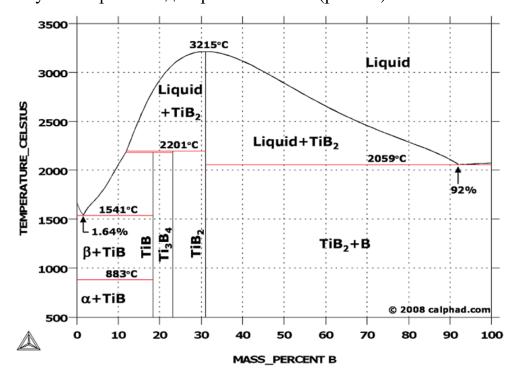


Рисунок 20 - Фазовая диаграмма Ті-В

Состав расплава близок к точке перитектики, что подтверждается наличием слабоинтенсивной линии соответствующей фазе TiB<sub>2</sub>,

существующей не дольше 1 секунды. Следовательно, реакция образования моноборида титана является основополагающей реакцией, поддерживающей процесс горения. Через 2 — 3 с после прохождения фронта горения появляется интенсивная линия фазы α-Ті. Согласно фазовой диаграмме при температуре 1540 °C начинает кристаллизоваться эвтектика β-Ті — ТіВ. Однако, на дифракционном поле отсутствуют линии фазы β-Ті. В таблице 5 представлены количественные показатели фазового состава материала.

Таблица 5 - Фазовый состав материала после синтеза, масс.%

Исходный состав, массовые доли	TiB (Pmna)	TiB <sub>2</sub>	Ti[B] <sub>x</sub>
0,87Ті-0,13 В поверхность	48	4	48
0,87Ті-0,13 В объём	64	4	32

При сопоставлении результатов времяразрешающей рентгеновской дифракции и РФА (рис. 21), можно сделать вывод, что бор является стабилизатором фазы  $\alpha$ -Ті и при кристаллизации образует твердый раствор  $\alpha$ -Ті[В].

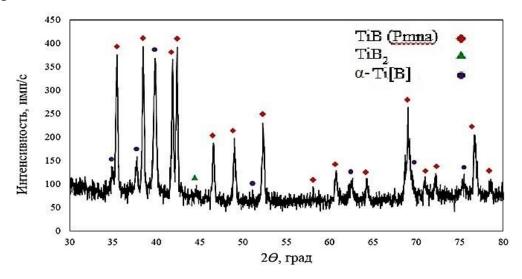


Рисунок 21 — Рентгенограмма синтезированного материала системы Ti — В

#### 3.4 Состав на основе системы (Ti - B) + 5 масс.% $Si_3N_4$

При добавлении 5 масс. %  $Si_3N_4$  в исходную смесь 0.83Ti - 0.12B, как показали результаты РФА (рис. 22) существенно изменяется состав конечного продукта. Основной фазой в материале с добавкой является фаза титана, существующая В виде двух модификаций орторомбической (Pmna) и кубической (Fm-3m). В составе синтезированного материала также наблюдаются фазы  $TiB_2$ ,  $Ti_5Si_3$  и фаза твердого раствора  $\alpha$ -Ті[В]. На поверхности основной фазой является моноборид титана с кубической структурой. Результаты количественного фазового состава известно, что при комнатной температуре стабильным является TiB с орторомбической структурой [124-126], а его кубическая модификация существует только при высоких температурах. Однако в работе [127] сообщается о синтезе кубического ТіВ путем борирования порошка титана из смеси, содержащей B<sub>4</sub>C-SiC-(Mn-Fe)-КВF<sub>4</sub>. Параметр ячейки TiB составил 4.245 Å, а пространственная группа отнесена к группе Fm-3m. Известна более ранняя работа [128], где также приводятся данные о получении ТіВ со структурой B1 и параметром ячейки 2.44±0.02 Å.

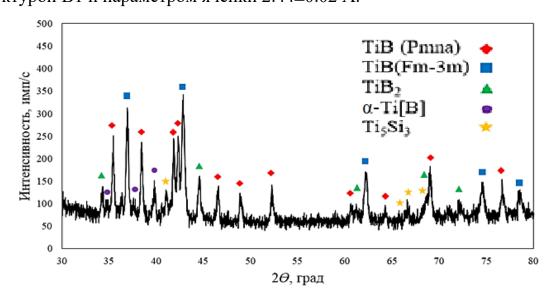


Рисунок 22 — Рентгенограмма синтезированного материала системы  $(Ti-B) + 5 \; \text{масс.} \% \; Si_3N_4$ 

Распространение фронта горения происходит со скоростью 12 мм/с, а температура горения составила 1950 °C. После окончания горения образец, как и в случае синтеза без добавки, сохраняет исходные размеры.

На дифракционной картине горения состава с добавкой 5 масс.  $\% \text{Si}_3\text{N}_4$  (рис. 23) заметны значительные различия процесса фазообразования по сравнению с горением состава без добавки.

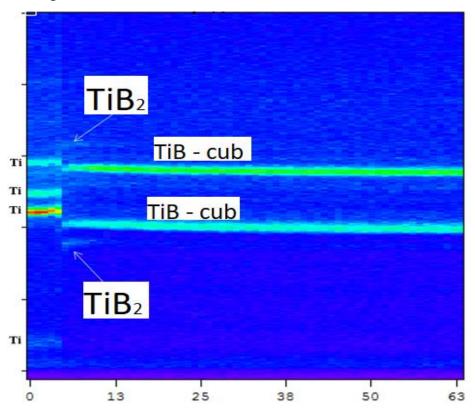


Рисунок 23 - Дифракционная картина горения состава (Ti - B) + 5 масс.% Si $_3$ N $_4$ 

Результаты показывают, что при прохождении фронта горения наблюдается смещение, а затем уменьшение до уровня фона интенсивности дифракционных линий титана. Далее на дифракционном поле возникают интенсивные рефлексы фазы TiB<sub>2</sub>, и фазы кубического TiB. Интенсивность дифракционных линий образовавшегося TiB<sub>2</sub>, в отличии от горения смеси без добавки, значительно превышает фон. Далее в течение 3-4 секунд происходит снижение интенсивности, однако она не исчезает с дифракционного поля. Одновременно наблюдается рост интенсивности

линий кубического TiB. Количественный P $\Phi$ A, поверхности образца и пробы из его центральной части после охлаждения показал, что содержание фазы TiB<sub>2</sub> составляет 3 – 9 %, результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Фазовый состав материала после синтеза, масс.%

Исходный состав,	TiB	TiB	T;D	T:[D]	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
массовые доли	(Pmna)	(Fm-3m)	TiB <sub>2</sub>	α-Ti[B]	
$0.83\text{Ti} - 0.12\text{B} - 0.05\text{Si}_3\text{N}_4$	20	63	3	5	9
поверхность	20	03	3	3	
$0.83\text{Ti} - 0.12\text{B} - 0.05\text{Si}_3\text{N}_4$	36	29	9	11	15
объем	30	2)		11	13

Следовательно, первой фазой, кристаллизующейся из расплава Ті-В, является диборид титана, а состав расплава отличается от перитектического (точка перитектики при T = 2200  $^{\circ}$ C соответствует 13% B) и обеднен титаном. По-видимому, изменение концентрационного соотношения в расплаве Ті-В связано с влиянием добавки  $Si_3N_4$ , приводящей к образованию TiN. Необходимо отметить, что структуры TiN и TiB относятся к структурному типу В1 и имеют близкий параметр ячейки. Вследствие этого на дифракционном поле линии TiN и TiB накладываются друг на друга. Принимая во внимание небольшое содержание в смеси Ti+B добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и, как следствие, невысокое содержание TiN, на основе дифракционных данных невозможно судить о количественном соотношении фаз TiN и TiB. Однако наблюдаемое концентрационное смещение от перитектической точки в расплаве Ті-В в сторону обогащения бором, приводящее к образованию 9 % ТіВ2 в конечном продукте, свидетельствует в пользу взаимодействия титана добавкой  $Si_3N_4$ . Следовательно, существенный вклад распространение волны горения будет вносить реакция образования диборида титана. Подтверждением высказанному предположению является увеличение на 150 градусов температуры горения смеси с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Уменьшение интенсивности линии  $TiB_2$  в течение 3-4 секунд после прохождения фронта горения свидетельствует о протекании перитектического превращения, связанного с взаимодействием первичных кристаллов  $TiB_2$  и расплава Ti—B с образованием кубического моноборида титана. Перитектическое превращение является медленным процессом и при интенсивном охлаждении не успевает полностью завершится. В результате в составе материала присутствует до 9% фазы  $TiB_2$ .

Линии фазы твердого раствора  $\alpha$ -Ti[B], в отличие от горения смеси (Ti-B) без добавления  $Si_3N_4$ , на дифракционном поле не наблюдаются. При охлаждении наблюдается частичный переход cub. модификации TiB в ort., при этом на поверхности образца, доминирующей является кубическая фаза моноборида титана.

Особое внимание заслуживает вопрос о причине образовании фазы кубического TiB при синтезе с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, в то время как при синтезе без добавки кристаллизуется ТіВ орторомбической модификации. В волне горения расплав, содержащий Ti, взаимодействует с Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с образованием (кубическая пространственная фазы сингония, группа Fm-3m). Температура плавления TiN существенно превышает температуру горения рассматриваемой системы. В результате нитрид титана выделяется в расплаве в виде дисперсных включений, которые являются центрами кристаллизации TiB. Образующийся TiB наследует кубическую структуру При охлаждении происходит структурный переход кубической модификации TiB в орторомбическую. Полнота перехода определяется скоростью охлаждения. На поверхности скорость охлаждения образца максимальна и в результате сохраняется более 60% кубической фазы TiB. Изотермический отжиг порошка из объема образца, проведенный в вакууме при температуре 1300 °C в течение 1 часа показал, что соотношение кубической и орторомбической фаз остается практически неизменным. Результаты работы отражены в статьях [129, 130].

#### Выводы по главе 3

- 1. Методом СВС в режиме фронтального горения из смеси системы Ti-B-Fe получен МКМ на основе интерметаллида FeTi и упрочняющей фазы TiB<sub>2</sub>. Показано, что экзотермической реакцией, обеспечивающей распространение волны горения в рассматриваемой смеси, является реакция образования TiB<sub>2</sub>, с содержанием в конечном продукте около 24 масс.%. Установлено существенное влияние адсорбированных газов кислорода на фазовый состав синтезированного продукта. В результате интерметаллидная матрица FeTi частично насыщается кислородом, образуя тройное соединение Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>x</sub>.
- 2. При горении смеси системы Ti-B-Fe добавка 5 масс.% AlN приводит к незначительному уменьшению температуры горения, обусловленному потерей тепла на нагрев и термическое разложение AlN. Диссоциация AlN приводит к изменению фазового состава МКМ и формированию интерметаллидной матрицы FeTi Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (Fe<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Ti. Алюминий, образовавшийся при разложении AlN входит в состав фазы Лавеса Fe<sub>2</sub>Ti, замещая в структуре часть атомов Fe. Добавление 5 масс.% AlN приводит к увеличению содержания до 19,5 масс.%TiN в синтезированном материале. В результате МКМ включает две упрочняющие фазы TiB<sub>2</sub> и TiN в интерметаллидной матрице.
- 3. Методом СВС в режиме горения из порошковой смеси системы Ті - В, получен сплав Ті – ТіВ, содержащий 64 масс. 7 ТіВ. Реакцией, определяющей распространение волны горения, является реакция образования моноборида титана. Формирование конечного продукта перитектическое протекает последовательно через И эвтектическое превращения согласно диаграмме состояний системы. Исследование фазового состава сплава показало, что материал содержит фазу ТіВ с орторомбической структурой и фазу твердого раствора бора в титане - α-Ті

- [В]. Установлено, что содержание бора в α-Ті существенно превышает его равновесное содержание по диаграмме состояний.
- 4. При горении смеси Ті - В с добавкой 5% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> фазовый состав полученного материала отличается от состава продукта, синтезированного без добавки. Основной является фаза ТіВ, которая присутствует в виде двух модификаций – орторомбической (Ртпа) и кубической (Гт-3т). Материал также содержит фазы  $TiB_2$ ,  $Ti_5Si_3$  и твердый раствор  $\alpha$ -Ti[B]. Добавка  $Si_3N_4$ приводит к изменению концентрационного соотношения в расплаве Ті-В, формирующегося волне горения. Образование фазы TiN В при взаимодействии Ti с Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ведет к обеднению расплава титаном. В результате реакцией, определяющей распространение волны горения, является реакция образования  $TiB_2$ . Фаза TiN, выделяющаяся в расплаве в виде дисперсных включений, становится центром кристаллизации ТіВ, который наследует ее кубическую структуру. При охлаждении происходит структурный переход кубической модификации TiB в орторомбическую, полнота которого определяется скоростью охлаждения образца.

# ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НИТРИДОВ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО - МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВС – МАТЕРИАЛОВ

4.1 Системы (Ti-B-Fe) + n масс.% AIN, где n = 0-15 масс.%

Результаты измерения оптимальной относительной плотности шихтовых заготовок для состава (Ti-B-Fe) + 5 масс. « AlN представлены на При оптимальной рисунке 24. относительной плотности заготовки достигаются максимальные показатели температуры и скорости горения при протекании процесса СВС. В целом, измерения характеристик горения проводились с целью предварительного прогнозирования технологических параметров процесса СВС – экструзии. Зная температурный интервал и скорость горения шихтовых заготовок, можно рассчитать время задержки (пока материал находится в пластичном состоянии), после которого на плунжер пресса будет подаваться давление.

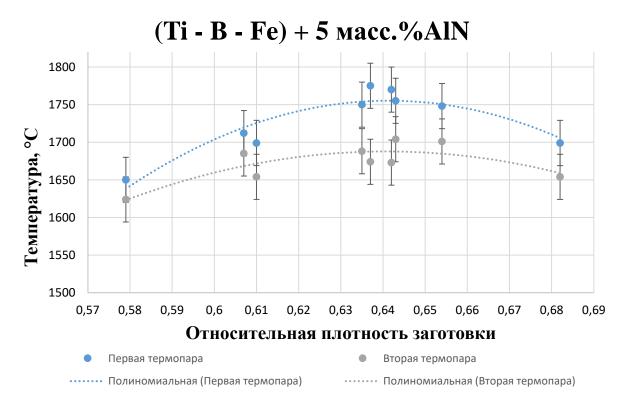


Рисунок 24 - Зависимость температуры горения смеси (Ti–B–Fe) + 5 масс.% AlN от относительной плотности заготовки

Полученные результаты измерения характеристик горения показывают, что максимальные показатели температуры зафиксированы при относительной плотности шихтовой заготовки 0,63. Дальнейшее увеличение относительной плотности шихтовой заготовки более 0,65 приводит к снижению температуры горения.

В таблице 7 представлены параметры исходных шихтовых заготовок изучаемых составов.

Таблица 7 – Параметры шихтовых заготовок составов (Ti–B–Fe) + 0-23 масс.% AlN

Состав, массовые доли	Масса заготовки , г	Высота , мм	Диаме тр, мм	Оптима льная относит ельная плотнос ть
0,57Ti – 0,13B – 0,3Fe	29	21	25	0,63
0,55Ti - 0,13B - 0,29Fe - 0,03AlN	29	22	25	0,63
0,55Ti - 0,12B - 0,28Fe - 0,05AlN	29	21	25	0,63
0,51Ti - 0,12B - 0,27Fe - 0,1AlN	30	22	25	0,63
0,49Ti – 0,11B – 0,25Fe –0,15AlN	29	22	25	0,63
0,44Ti - 0,1B - 0,23Fe - 0,23AlN	30	23	25	0,63

На рисунке 25 представлен характерный вид температурных профилей горения составов Ti – B – Fe с добавлением наноразмерных частиц нитрида алюминия в количестве до 23 масс.%. На каждый эксперимент проводилось не менее 5 измерений.

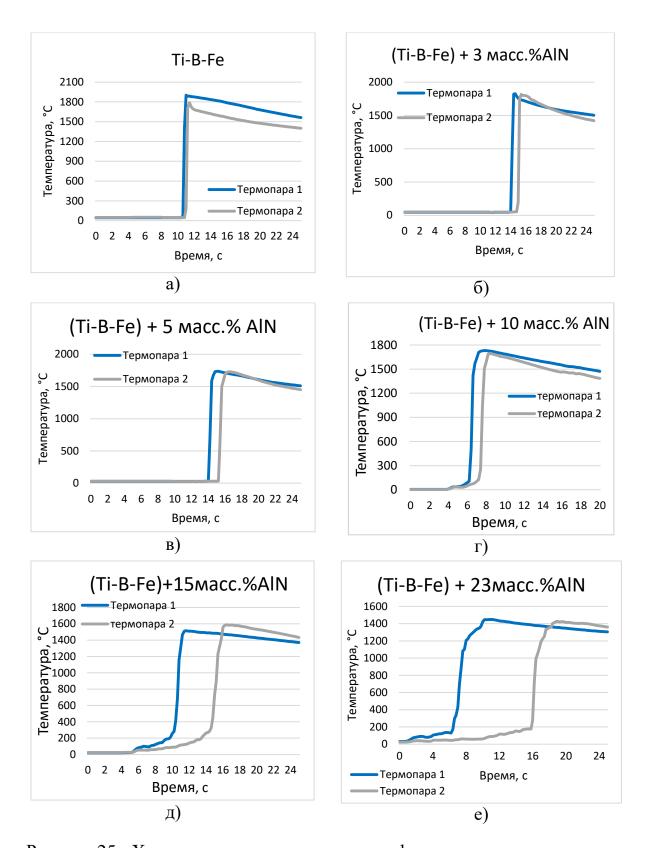


Рисунок 25 - Характерные температурные профили горения систем составов: а) Ti–B–Fe; б) (Ti–B-Fe) + 3 масс.% AlN; в) (Ti–B–Fe) + 5 масс.% AlN;

Полученные экспериментальные значения температур и скоростей горения были сведены в таблицу 8.

Таблица 8 — Зависимость температуры и скорости горения от содержания нитрида алюминия в исходной смеси

Состав, массовые доли	Интервал экспериментальных	Скорость горения, мм/с
	температур горения, °С	±0,5
0,57Ti - 0,13B - 0,3Fe	1790-1900	16,5
0.55Ti $-0.13$ B $-0.29$ Fe $-0.03$ AlN	1760-1825	11,5
0,55Ti $-0,12$ B $-0,28$ Fe $-0,05$ AlN	1650-1780	9
0.51 Ti - 0.12 B - 0.27 Fe - 0.1 AlN	1625-1730	7,5
0,49Ti – 0,11B – 0,25Fe – 0,15AlN	1470-1585	2,5
0,44Ti - 0,1B - 0,23Fe - 0,23AlN	1425-1450	1,4

Из представленных результатов видно, что добавление наноразмерных приводит частиц нитрида алюминия К значительному снижению характеристик горения. Предполагается, что теплота, выделяемая в ходе химического взаимодействия титана с бором, частично расходуется на разложение нитрида алюминия и дальнейшее низкоэкзотермическое добавки наночастиц) (учитывая малую долю или эндотермическое взаимодействие с исходными компонентами и продуктами синтеза. Добавление 23 масс. % AIN является предельно допустимым для поддержания процесса СВС, т.к. система становится низкоэкзотермичной, фронт горения становится нестабильным, затухающим, и может не доходить до конца шихтовой заготовки. Для протекания реакции синтеза требуется дополнительный подвод тепла. В связи с низкими характеристиками горения состава, содержащего 23 масс. % AlN и более, CBC – экструзия не проводилась.

Для проведения СВС-экструзии очень важен подбор технологических режимов процесса. К технологическим режимам относится выбор параметров, таких как, давление прессования, скорость движения плунжера пресса и время задержки. Время задержки (t<sub>3</sub>) является ключевым параметром при СВС-экструзии. Время задержки, условно, можно разделить на три интервала:

- 1) Малые времена задержки реакция синтеза не завершена, материал не успевает сформоваться во всем объеме и выдавливается неконсолидированными отдельными частями;
- 2) Время живучести материала т.е. время, в котором материал находится в пластичном состоянии и способен к пластической деформации;
- 3) Потеря живучести материала происходит полная закупорка выходного отверстия матрицы, дальнейшее экструдирование невозможно.

Был проведен ряд экспериментов по получению компактных материалов составов (Ti–B–Fe) + п масс.% AlN методом СВС-экструзии. На рисунке 26 представлен внешний вид получаемых стержней. Данные результаты были получены при использовании матрицы с углом конусной части 120° и диаметром выходного отверстия 4 мм для составов Ti – B – Fe и + 5 масс.% AlN, для составов (Ti–B–Fe) + 10 (15) масс.% AlN использовались матрицы с углом конусной части 160° и диаметр выходного отверстия составлял 4 мм, для всех составов применялся кварцевый калибра диаметром 4 мм.



Рисунок 26 – Внешней вид получаемых стрежней

На рисунке 27 представлены зависимости длины экструдированной части от времени задержки для каждого состава соответственно.

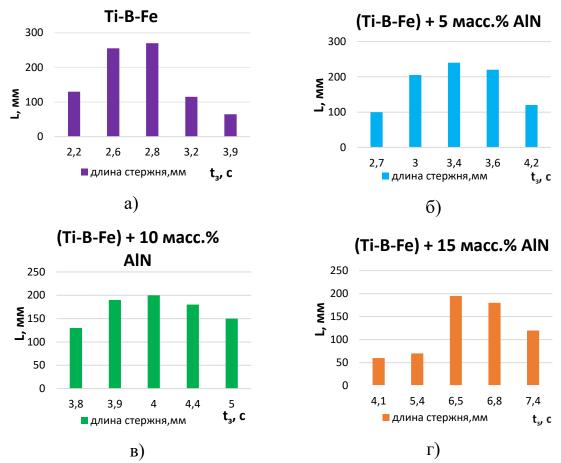


Рисунок 27 - Графики зависимости длины экструдированного стержня от времени задержки для состава: а) (Ti–B–Fe); б) (Ti–B–Fe) + 5 масс.% AlN; в) (Ti–B–Fe) + 10 масс.% AlN; г) (Ti–B–Fe) + 15 масс.% AlN

Установлено, что увеличение содержания наноразмерных частиц нитрида алюминия в шихте снижает скорость горения, в следствии чего время задержки при проведении СВС-экструзии увеличивается. Для состава без добавления наноразмерных частиц нитрида алюминия оптимальным временим задержки является 2,8 с, при максимальной длине экструдированной части 270 мм. При добавлении 5 масс.% AlN время задержки увеличивается до 3,4 с, максимальная длина экструдированной части составила 240 мм. Введении 10 масс.% AlN показывает оптимальное время задержки около 4 с, максимальная длина экструдированной части ~

200 мм. Увеличение доли содержания до 15 масс.% AlN в исходной шихте увеличивает время задержки до 6,5 сек, максимальная длина экструдированной части достигает 195 мм.

На рисунках 28 - 33 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) полученных материалов составов (Ti–B–Fe) + 0(5; 10 15) масс.% AlN.

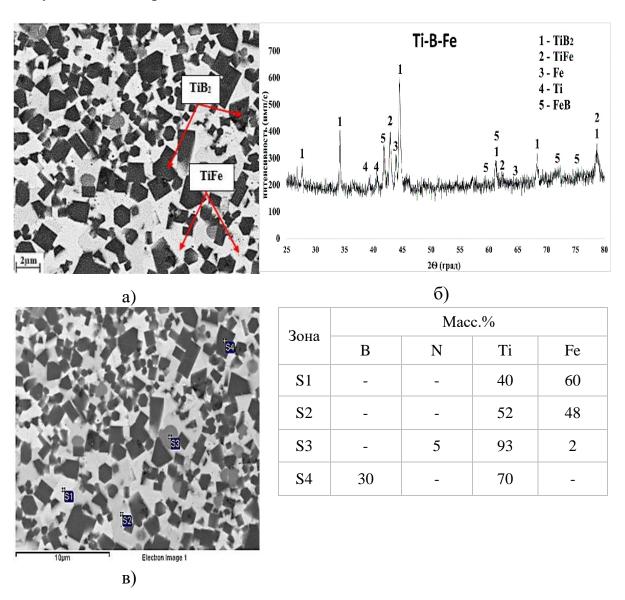


Рисунок 28 – Материал состава: Ti–B–Fe a) результаты СЭМ, б) рентгенограмма, в) энергодисперсионный анализ

Как видно из результатов сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (рис. 28) в состав материала входит 5 фаз.

Основная фаза  $TiB_2$ , металлическая связка Fe и растворенный в ней Ti, образовавший интерметаллид TiFe, а также небольшое количество FeB. Размер зёрен  $TiB_2$  лежит в пределах 0.9-1  $\mu m$ .

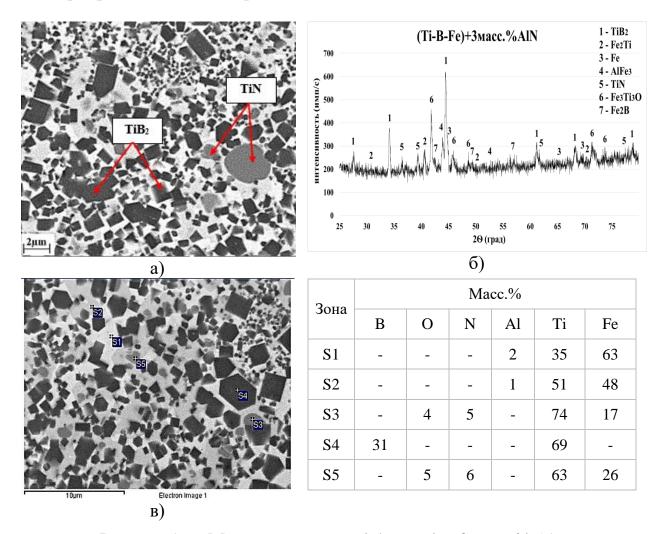


Рисунок 29 — Материал состава: (Ti–B–Fe) + 3 масс.% AlN а) результаты СЭМ; б) рентгенограмма, в) энергодисперсионный анализ

При добавлении 3 масс. % AlN происходит образование новых фаз и измельчение зёренной структуры. Из результатов сканирующей электронной микроскопии рисунка и рентгенофазового анализа (рис. 29) можно сделать вывод, что в состав материала входит 7 фаз. Основные фазы  $TiB_2$  и TiN, интерметалидной связки, включающей в себя  $Fe_2Ti$ , AlFe и  $Fe_3Ti_3O$  и небольшое количество борида железа  $Fe_2B$ . Размер зёрен  $TiB_2$  лежит в пределах 0,7-1 µm, средний размер зерен TiN 2 µm.

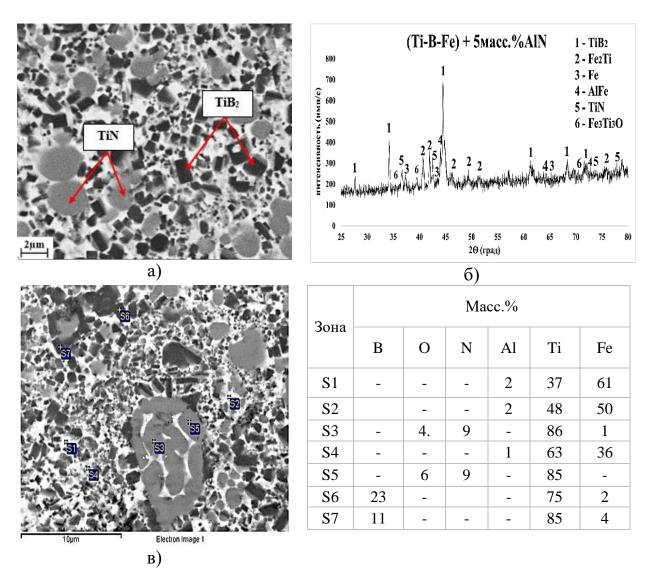
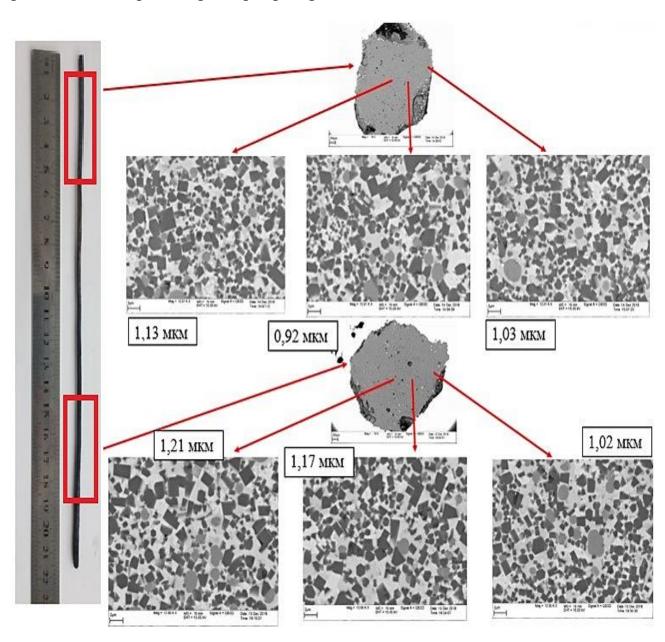


Рисунок 30 – Материал состава: (Ti–B–Fe) + 5 масс.% AlN а) результаты СЭМ; б) рентгенограмма, в) энергодисперсионный анализ

Добавлении 5 масс. % AlN приводит к более существенному измельчению зерен  $TiB_2$  и увеличению количества нитридной фазы. Результаты сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (рис. 30) показали, что состав материала практически идентичен составу с 3 масс.% AlN и состоит из 6 фаз. Основные фазы  $TiB_2$  и TiN, расположенные в интерметаллидной связке, состоящей из:  $Fe_2Ti$ , AlFe,  $Fe_3Ti_3O$ . Размер зёрен  $TiB_2$  лежит в пределах 0,6-1  $\mu$ m, средний размер зерен  $TiN 2 \mu$ m. Данные результаты экспериментов были опубликованы в работе [131-133].

Для изучения равномерности распределения структурных составляющих (по длине и объёму материала) на рисунке 31 представлены микрофотографии структуры материала, снятые в центре, середине и с краю поперечных шлифов, взятых из начала и конца стержня, так же приведен рассчитанный средний размер зерна фазы TiB<sub>2</sub>.



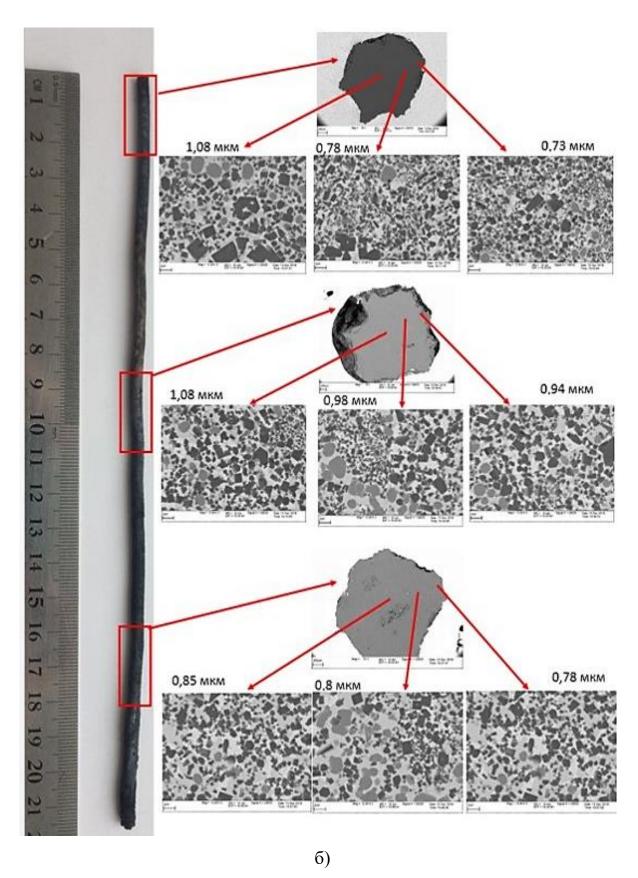


Рисунок 31 — Результаты СЭМ материалов состава: а) (Ti–B–Fe), б) (Ti–B–Fe) + 5 масс.% AlN

Как видно из представленных микрофотографий для обоих составов характерно равномерное распределение структурных составляющих материала по всему объему и длине образца. Можно отметить, что при введении наноразмерных частиц AlN средний размер зерна основной фазы TiB<sub>2</sub> снижается, при этом увеличивается количество фазы TiN.

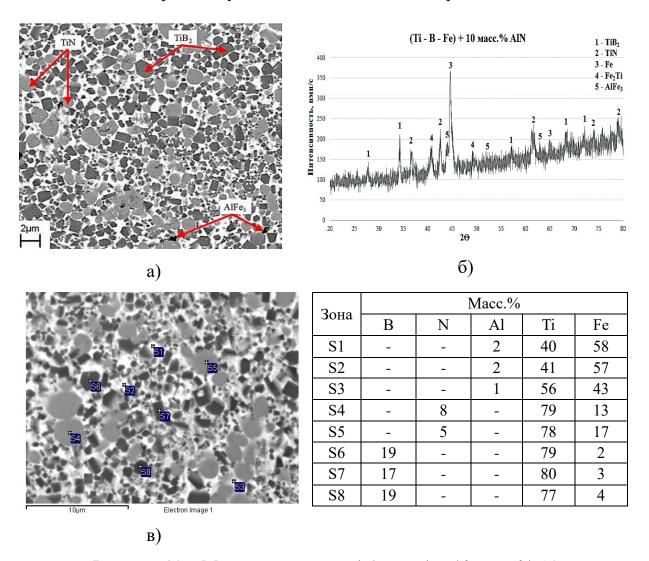


Рисунок 32 – Материал состава: (Ti–B–Fe) + 10 масс.% AlN а) результаты СЭМ; б) рентгенограмма, в) энергодисперсионный анализ

Добавление 10 масс. % AIN приводит к существенному изменению структуры и измельчению зерна  $TiB_2$  и увеличению количества нитридной фазы. Результаты СЭМ и РФА (рис. 32) показали, что в состав стержня входит 5 фаз. Основные фазы  $TiB_2$  и TiN, включенные в интерметаллидную

связку Fe, Fe<sub>2</sub>Ti и AlFe. Размер зёрен  $TiB_2$  лежит в пределах 0,4-1,5  $\mu$ m, средний размер зерен TiN 0,7-2  $\mu$ m.

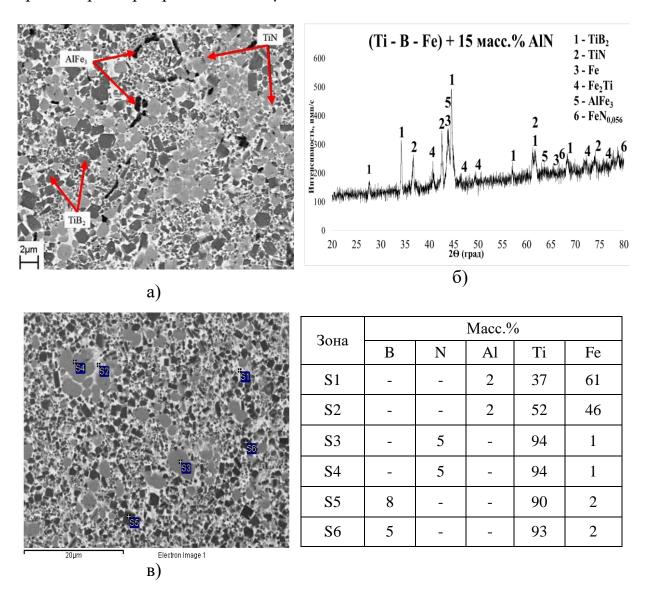


Рисунок 33 – Материал состава: (Ti–B–Fe) + 15 масс.% AlN а) результаты СЭМ; б) рентгенограмма, в) энергодисперсионный анализ

Добавлении 15 масс. % AlN приводит к еще большему измельчению зерна  $TiB_2$  и увеличению количества нитридной фазы. Результаты СЭМ и  $P\Phi A$  (рис. 33) показали, что в состав стержня входит 6 фаз. Основные фазы  $TiB_2$  и TiN, и интерметаллидной связки: Fe,  $Fe_2Ti$  и AlFe и небольшого количества растворенного азота в железе. Размер зёрен  $TiB_2$  лежит в пределах 0,2-1,8 µm, средний размер зерен TiN 1,5-3 µm.

У полученных образцов были измерены физико-механические свойства, результаты измерений представлены в таблице 9.

Таблица 9 - Физико-механические характеристики получаемых материалов

	Измерения							
Система	Микротв ердость, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$	Твердо сть по Виккер су (HV10/ 30)	Тверд ость по Рокве ллу (HRC) ±1,5	Удельн ое электро сопрот ивлени е р, Ом*м* 10 <sup>-7</sup>	Провод имость б, См/м*1 0 <sup>6</sup>	Плотн ость $\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	Теоре тическ ая плотн ость $\rho_{\rm T}$ , $\Gamma/{\rm cm}^3$	
Ti–B–Fe	974- 1226	1095	50	11,2	0,9	5,3	5,4	3
(Ti-B-Fe)+ 3масс.%AlN	1114- 1426	1450	53	2,5	3,9	5	5,5	4
(Ti-B-Fe)+ 5масс.% AlN	1226- 1426	1500	56	4,7	2,1	5,2	5,5	5
(Ti-B-Fe)+ 10масс.% AlN	1064- 1426	1288	51	4	2,5	4,9	5,1	3
(Ti-B-Fe)+ 15масс.%AlN	1018- 1426	1266	52	4,9	2	4,9	5,1	4

Из данной таблицы видно, что добавки от 3 до 15 масс. % AlN приводят к увеличению значений твердости и микротвердости материала. Связано это с образованием новых упрочняющих фаз и измельчением зеренной структуры.

### 4.2 Системы (Ti-B) + n масс.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, где n = 0-10 масс.%

Результаты измерения оптимальной относительной плотности шихтовых заготовок для состава (Ti-B) + 5 масс.%  $Si_3N_4$  представлены на рисунке 34. Полученные результаты измерения характеристик горения показывают, что максимальные показатели температуры зафиксированы при относительной плотности шихтовой заготовки 0,55.

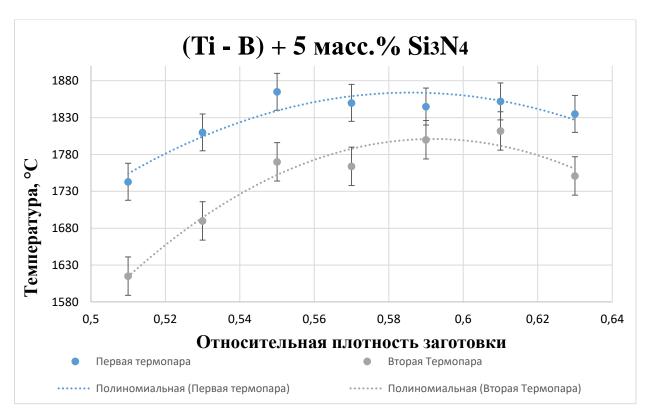


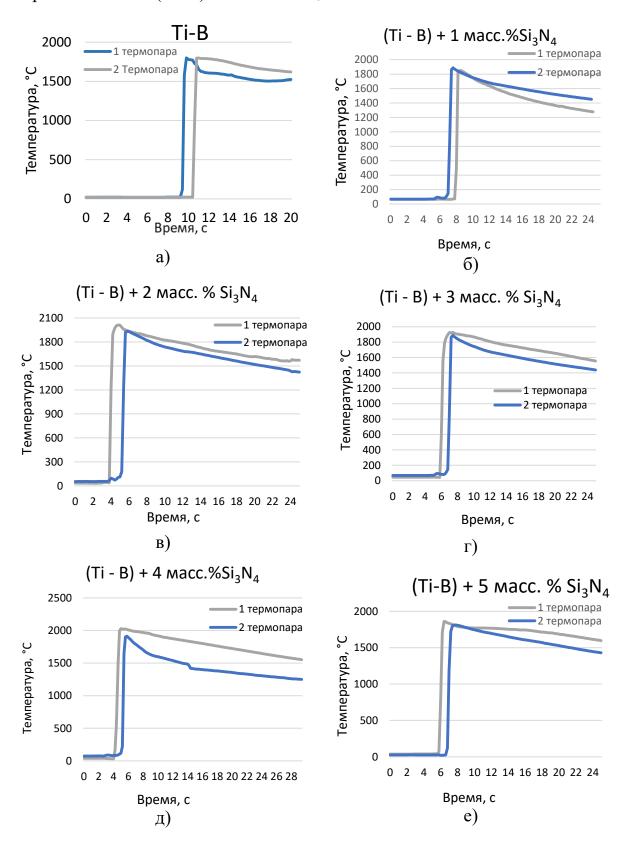
Рисунок 34 - Зависимость температуры горения смеси (Ti–B) + 5 масс.%  $Si_3N_4\, \text{от плотности заготовки}$ 

В таблице 10 представлены параметры исходных шихтовых заготовок составов (Ti–B) + n масс.%  $Si_3N_4$ .

Таблица 10 -Параметры шихтовых заготовок составов (Ti–B) + nмасс. %Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Состав, массовые доли	Масса заготов ки, г	Высота,	Диаметр, мм	Оптимальная относительна я плотность
0.87Ti - 0.13B	25	23	25	0,55
$0.86\text{Ti} - 0.13\text{B} - 0.01 \text{ Si}_3\text{N}_4$	25	22	25	0,55
$0.85\text{Ti} - 0.13\text{B} - 0.02 \text{ Si}_3\text{N}_4$	25	23	25	0,55
$0.84\text{Ti} - 0.13\text{B} - 0.03 \text{ Si}_3\text{N}_4$	25	23	25	0,55
$0.84\text{Ti} - 0.12\text{B} - 0.04 \text{ Si}_3\text{N}_4$	25	23	25	0,55
$0.83\text{Ti} - 0.12\text{B} - 0.05 \text{ Si}_3\text{N}_4$	25	23	25	0,55
$0.78 \text{ Ti} - 0.12 \text{B} - 0.1 \text{ Si}_3 \text{N}_4$	25	23,5	25	0,55

На рисунке 35 представлен характерный вид температурных профилей горения системы (Ti–B) + n масс.%  $Si_3N_4$ .



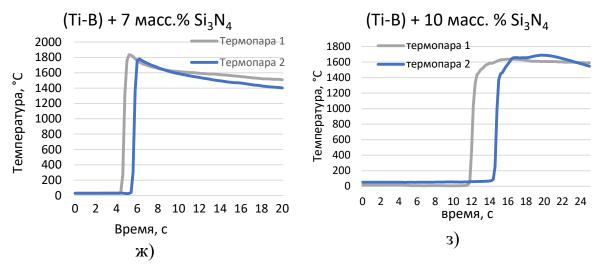


Рисунок 35 - Характерный температурный профиль горения систем составов:

a) 
$$Ti-B$$
; б)  $(Ti-B) + 1$  масс.%  $Si_3N_4$ ; в)  $(Ti-B) + 2$  масс.%  $Si_3N_4$ ; г)  $(Ti-B) + 3$  масс.%  $Si_3N_4$ ; д)  $(Ti-B) + 4$  масс.%  $Si_3N_4$ ; е)  $(Ti-B) + 5$  масс.%  $Si_3N_4$ ; ж)  $(Ti-B) + 7$  масс.%  $Si_3N_4$ ; з)  $(Ti-B) + 10$  масс.%  $Si_3N_4$ 

Полученные экспериментальные значения температур и скоростей горения были сведены в таблицу 11.

Таблица 11 — Зависимость температуры и скорости горения от содержания нитрида кремния в исходной смеси

Состав, массовые доли	Интервал экспериментальных температур горения, °C	Скорость горения, мм/с ±0,5
0,87Ti – 0,13B	1750 - 1800	12
$0.86\text{Ti} - 0.13\text{B} - 0.01\text{Si}_3\text{N}_4$	1665 - 1960	12
$0.85\text{Ti} - 0.13\text{B} - 0.02\text{Si}_3\text{N}_4$	1830 - 1960	12
$0.84\text{Ti} - 0.13\text{B} - 0.03\text{Si}_3\text{N}_4$	1850 - 1930	12,5
$0.84\text{Ti} - 0.12\text{B} - 0.04\text{Si}_3\text{N}_4$	1830 - 1980	12,5
$0.83\text{Ti} - 0.12\text{B} - 0.05\text{Si}_3\text{N}_4$	1910 - 2000	12,5
$0.81Ti - 0.12B - 0.07Si_3N_4$	1760 - 1840	8
$0,78 \text{ Ti} - 0,12B - 0,1Si_3N_4$	1630 - 1690	4,5

Как видно из полученных результатов, введение в исходную шихту наноразмерных частиц в количестве до 5 масс.%  $Si_3N_4$  способствует повышению температуры горения, при этом на скорость горения практически не влияет. При увеличении содержания до 10 масс. %  $Si_3N_4$ , температура горения снижается на  $100-120\,^{\circ}$ С, при этом скорость горения падает с 12,5 до 4,6 мм/с. Добавление более 5 масс. %  $Si_3N_4$  в систему (Ti – B), приводит к увеличению расхода выделяющейся теплоты на разложение  $Si_3N_4$ , взаимодействию с компонентами и продуктами синтеза и образованию новых фаз, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа.

Был проведен ряд экспериментов по получению компактных материалов составов (Ti–B) + п масс.%  $Si_3N_4$  (n = 0-5 масс.%), методом СВС-экструзии. Результаты были получены при использовании матрицы с углом конусной части  $120^\circ$  и диаметре выходного отверстия 3 мм и кварцевым калибром того же диаметра, для состава с 5 масс.%  $Si_3N_4$  образцы и матрицы предварительно нагревались в печи до  $T=300\,^\circ C$ .

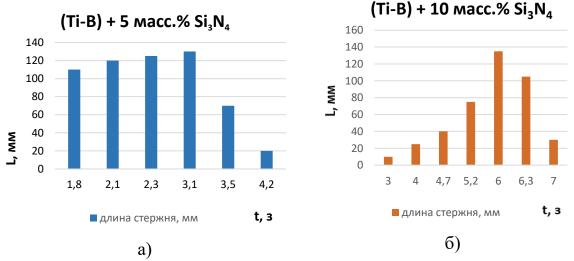


Рисунок 36 - Графики зависимости длины экструдированного стержня от времени задержки для состава: а) (Ti-B) + 5 масс.% Si $_3$ N $_4$ ;

б) (
$$Ti$$
– $B$ ) + 10 масс.%  $Si_3N_4$ 

Как видно из рисунка 36, при добавлении 5 масс. маноразмерных частиц нитрида кремния, оптимальным временем задержки, является 3 сек.,

при этом достигалась максимальная длина экструдированной части порядка 135 мм.

Внешней вид получаемых образцов состава (Ti–B) + n масс.%  $Si_3N_4$  представлен на рисунке 37.



Рисунок 37 - Экструдированный стержень состава (Ti-B) + 5 масс. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

На рисунках 38 - 41 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) полученных материалов составов (Ti–B) + 0 (5;10) масс.%  $Si_3N_4$ .

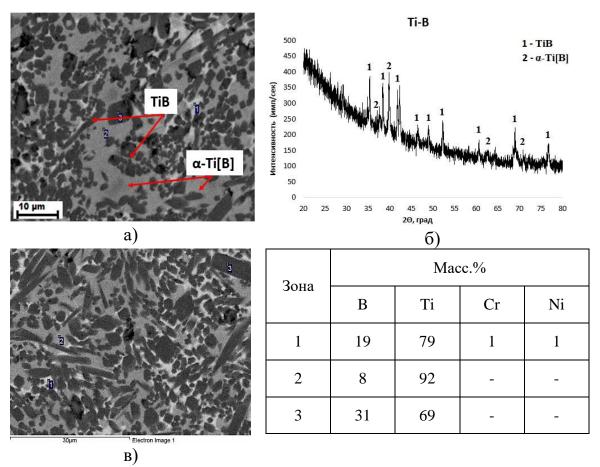


Рисунок 38 – Материал состава: Ті–В

а) результаты СЭМ; б) рентгенограмма, в) энергодисперсионный анализ

На рисунке 38 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии поперечного сечения шлифа и рентгенофазового анализа, полученных материалов на основе системы Ti–B. Как видно из результатов сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (рис. 38) в состав материала входит 2 фазы. Основная фаза TiB<sub>2</sub>, и растворенный в титановой матрице бор α-Ti[B]. Средний размер зерна зёрен TiB<sub>2</sub> лежит в пределах 2-10 μm.

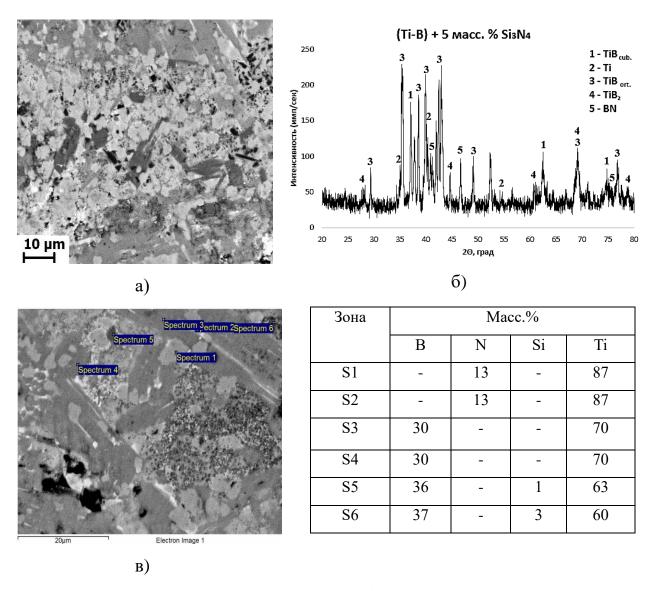


Рисунок 39 — Материал состава: (Ti-B) + 5 масс.% Si $_3$ N $_4$  а) результаты СЭМ; б) рентгенограмма, в) энергодисперсионный анализ

Добавление 5 масс. %  $Si_3N_4$  приводит к существенному изменению структуры материала, относительно не модифицированного материала.

Результаты РФА (рис. 39 (б)) показывают наличие пяти фаз: основная фаза ТіВ представлена в виде двух модификаций - орторомбической и кубической,  $TiB_2$  и небольшие включения BN, все фазы расположены в твердом растворе бора в титане. Однако, опираясь на результаты СЭМ и химического анализа можно сделать вывод, что в образце присутствует фаза TiN. T.K. IIIK и II

Равномерность распределения структурных составляющих продемонстрирована на рисунке 40.

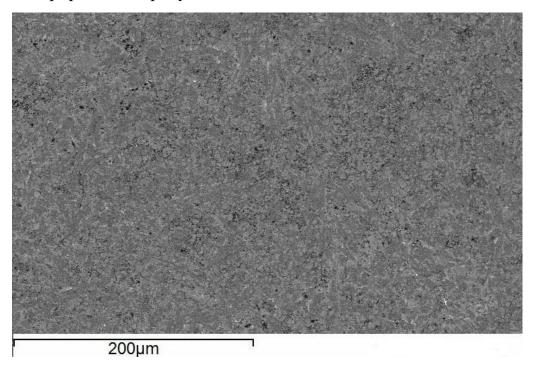


Рисунок 40 - Материал состава: (Ti-B) + 5 масс.%  $Si_3N_4$ 

Добавление  $10\,$  масс.  $\%\,$   $Si_3N_4\,$  также приводит к модифицированию структуры полученных материалов.

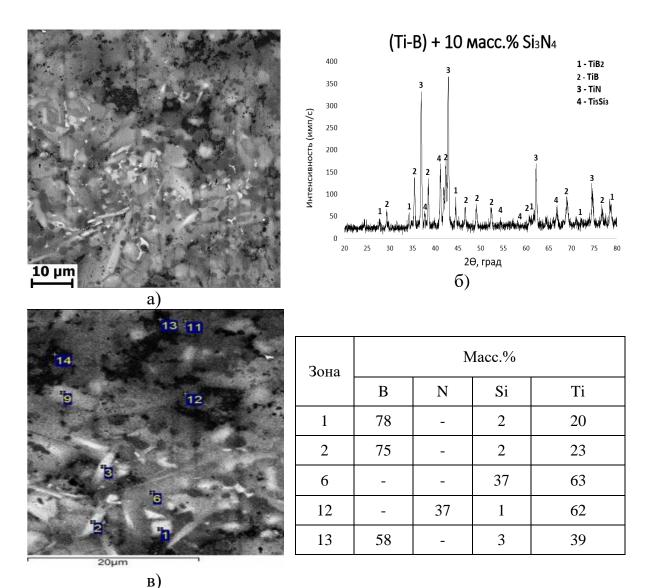


Рисунок 41 — Материал состава: (Ti-B) + 10 масс.% Si $_3$ N $_4$  а) результаты СЭМ; б) рентгенограмма, в) энергодисперсионный анализ

Результаты СЭМ и РФА (рис. 41) показывают наличие четырех фаз: основная фаза TiN, бориды титана  $TiB_2$  и TiB, и небольшие включения  $Ti_5Si_3$ .

У полученных образцов были измерены физико-механические свойства, результаты измерений представлены в таблице 12. Полученные результаты отражены в работе [134,135].

Таблица 12 - Физико-механические характеристики получаемых материалов

				Измер	ения			
Система	Микр отвер дость, кГ/мм 2	Тверд ость по Викке рсу (HV10 /30)	Твердост ь по Роквеллу (HRC) ±1,5	Удельное электрос опротивл ение р, Ом*м* 10 <sup>-7</sup>	Проводи мость 6, См/м*10	Плотн ость $\rho_1$ , $\Gamma/\text{см}^3$	Теоретич еская плотност ь $\rho_{\rm T}$ , г/см	Я
Ti-B	760- 1114	907	67	2,2	4,5	4,52	4,71	4
(Ti-B) + 5 macc.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1288- 1682	1097	75	7,4	1,4	4,64	4,79	3
(Ti-B) + 10 macc.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1426- 1782	1452	80	11,2	0,9	4,68	4,83	3

Из данной таблицы видно, что добавки до 10 масс. %  $Si_3N_4$  приводят к увеличению значений твердости и микротвердости материала. Это можно объяснить образованием новых упрочняющих фаз.

### 4.3 Системы (Ti-B) + n масс.% AlN, где n = 0-5 масс.%

Результаты измерения оптимальной относительной плотности шихтовых заготовок для состава (Ti–B) + 5 масс.%  $Si_3N_4$  представлены на рисунке 42.

Полученные результаты измерения характеристик горения показывают, что максимальные показатели температуры зафиксированы при относительной плотности шихтовой заготовки 0,56.

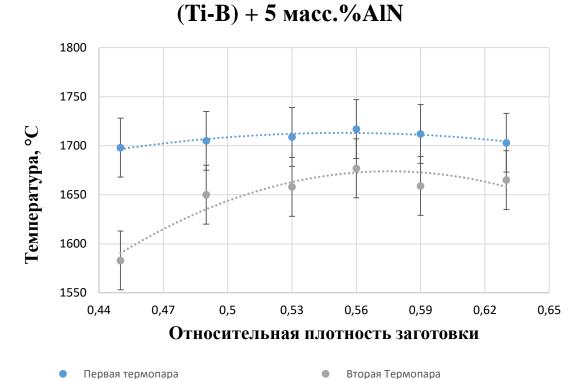


Рисунок 42 - Зависимость температуры горения смеси (Ti–B) + 5 масс.% AlN от плотности заготовки

..... Полиномиальная (Вторая Термопара)

В таблице 13 представлены параметры исходных шихтовых заготовок составов (Ti–B) + n масс.% AlN.

Таблица 13 – Параметры шихтовых заготовок

•••••• Полиномиальная (Первая термопара)

	Macca	Высота,	Диаме	Оптимальная
Состав, массовые доли	заготовки, г	MM	тр, мм	относительная
	Sarorobkii, i	141141	ip, wiw	плотность
0,86Ti - 0,13B - 0,01AlN	30	27	25	0,56
0,85Ti - 0,13B - 0,02AlN	30	27	25	0,56
0,84Ti - 0,13B - 0,03AlN	30	27	25	0,56
0,84Ti - 0,12B - 0,04AlN	30	2	25	0,56
0,83Ti - 0,12B - 0,05AIN	30	27	25	0,56

На рисунке 43 представлен характерный вид температурных профилей горения системы (Ti–B) + n масс.% AlN.

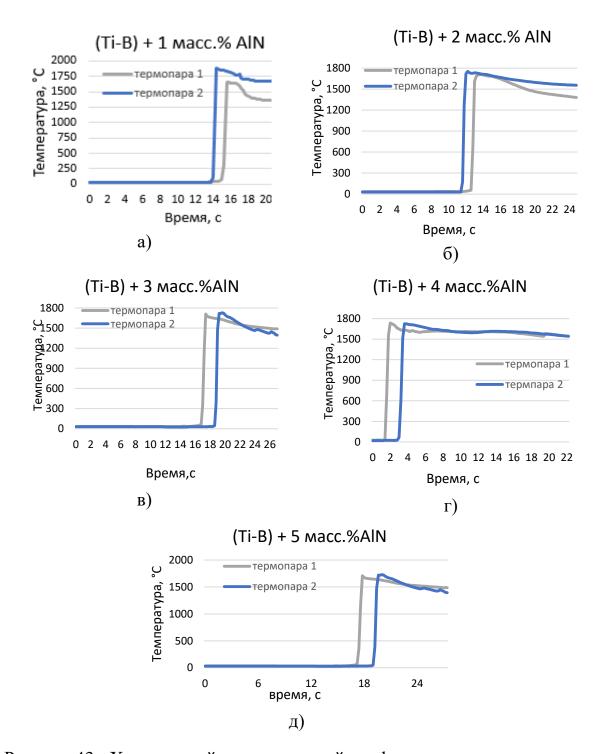


Рисунок 43 - Характерный температурный профиль горения систем состава: а) (Ti–B) + 1 масс.% AlN; б) (Ti–B) + 2 масс.% AlN; в) (Ti–B) + 3 масс.% AlN; г) (Ti–B) + 4 масс.% AlN; д) (Ti–B) + 5 масс.% AlN

Полученные экспериментальные значения температур и скоростей горения были сведены в таблицу 14.

Таблица 14 — Зависимость температуры и скорости горения от содержания нитрида алюминия в исходной смеси

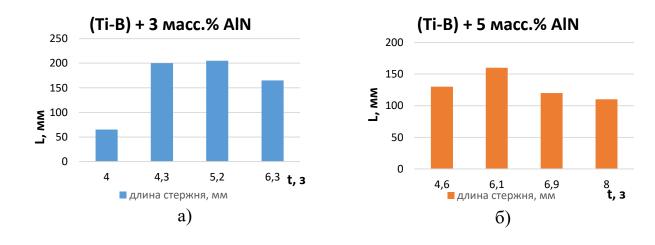
		Скорость
Состав, массовые доли	Интервал	горения,
	экспериментальных температур горения, °С	MM/C
	remicparyp ropolitin,	$\pm 0,5$
0,86Ti - 0,13B - 0,01AlN	1730 – 1800	11,5
0,85Ti - 0,13B - 0,02AlN	1740 – 1790	11
0,84Ti - 0,13B - 0,03AlN	1750 – 1800	10
0,84Ti - 0,12B - 0,04AlN	1710 – 1780	8,5
0,83Ti - 0,12B - 0,05AlN	1680 – 1750	8

Полученные результаты для системы (Ti – B) + n масс.% AlN свидетельствуют о влиянии введения наноразмерных частиц нитридов алюминия на характеристики горения. Добавление 5 масс. « AIN приводит к снижению скорости и температуры горения в 1,4 раза в сравнении с составом без добавления наноразмерных частиц. Температура горения снижается с 1750 – 1800 °C до 1680 – 1750 °C, скорость горения снижается с 12,5 до 8 мм/с. Подобное поведение было зафиксировано для системы Ti – B – Fe, где добавление наноразмерных частиц также привело к снижению характеристик горения. Предполагается, ЧТО снижение температурных обусловлено тем, что в процессе горения часть тепла от химической реакции расходуется на разложение AlN и образование новых фаз. Также, был проведен ряд экспериментов по получению компактных материалов составов (Ti-B) + n масс.% AlN методом CBC-экструзии. Внешней вид получаемых стержней состава (Ti-B) + 5 масс. % AlN представлен на рисунке 44.



Рисунок 44 – Полученный стержень состава (Ti-B) + 5 масс. % AlN

Ha 45 представлены графики рисунке зависимости длины стержня от времени задержки. Результаты экструдированного получены при использовании матрицы с углом конусной части 120° и диаметре выходного отверстия 5 мм для составов Ti-B + 3 (5) масс. % AlN, для всех составов диаметр кварцевого калибра составлял 5 MM. Предварительно образцы подогревались в печи при температуре 300 °C.



Как видно из рисунка 46, при добавлении 3 и 5 масс. «AIN, оптимальным временем задержки, является 6 сек., при этом достигалась максимальная длина экструдированной части порядка 150-210 мм.

На рисунках 46 и 47 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) полученных материалов составов (Ti–B) + 3 (5) масс.% AlN.

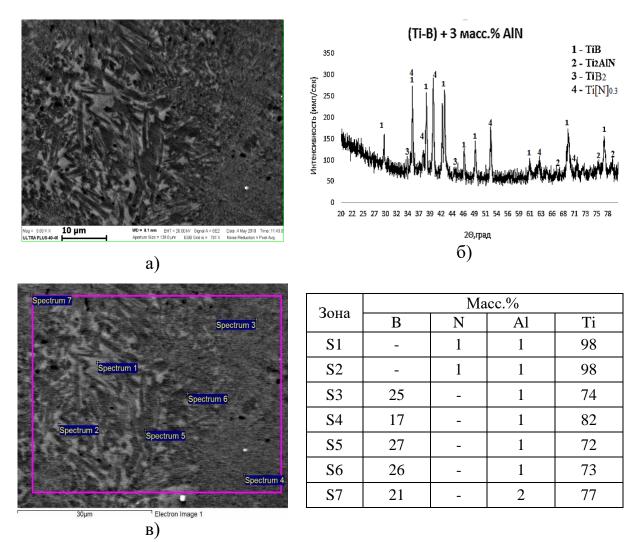


Рисунок 46 — Материал состава: (Ti–B) + 3 масс.% AlN а) результаты СЭМ; б) рентгенограмма, в) энергодисперсионный анализ

Добавление 3 масс.% AlN оказывает сильное влияния на структурообразование материала. Результаты РФА (рис. 46 б) показывают наличие четырех фаз: основной фазы TiB,  $TiB_2$  расположенных в интерметаллидной матрице  $Ti_2AlN - Ti[N]_{0.3}$ .

Равномерность распределения структурных составляющих продемонстрирована на рисунке 47.

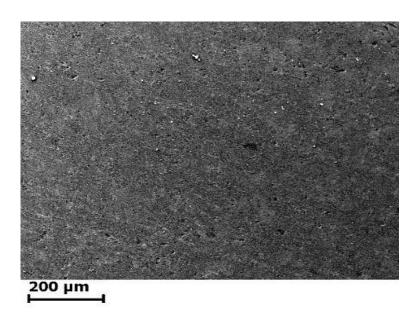


Рисунок 47 – Материал состава: (Ti–B) + 3 масс.% AlN

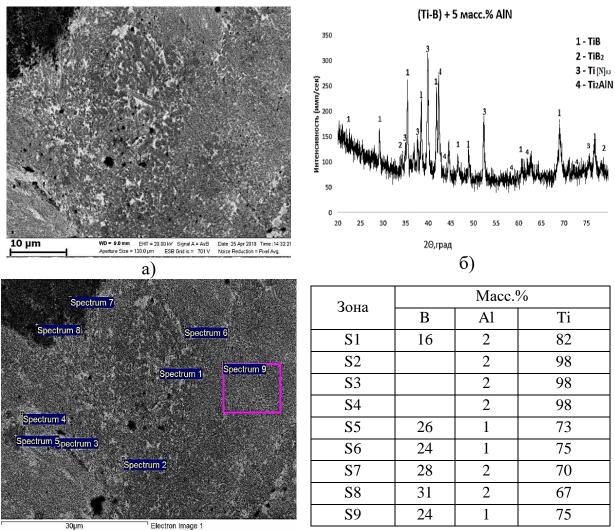


Рисунок 48 – Материал состава: (Ti-B) + 5 масс.% AlN

а) результаты СЭМ; б) рентгенограмма, в) энергодисперсионный анализ

Добавление 5 масс.% AlN не приводит к изменению фазового состава в сравнении с материалам с добавкой 3 масс.%. Материал состоит из четырех фаз: основной фазы TiB,  $TiB_2$  расположенных в интерметаллидной матрице  $Ti_2AlN - Ti[N]_{0.3}$ .

У полученных образцов были измерены физико-механические свойства, результаты измерений представлены в таблице 15. Данные результаты были отражены в работе [136,137].

Таблица 15 - Физико-механические характеристики полученных материалов

				Измерени	Я			
Система	Микротв ердость, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$	Твердо сть по Виккер су (HV10/ 30)	Тверд ость по Рокве ллу (HRC)	Удельн ое электро сопрот ивлени е р ,Ом*м* 10 <sup>-7</sup>	Пров одим ость б, См/м *10	Плотно сть $\rho$ 1, $\Gamma/\text{cm}^3$	Теоре тическ ая плотн ость $\rho$ т,	Закрыт ая порист ость, % ±0,5
Ti–B	760- 1114	907	67	2,2	4,5	4,52	4,71	4
(Ti-B) + 5 macc.% AlN	1288- 1682	1322	72	4,5	2,4	4,73	4,9	4
(Ti–B) + 10 масс.% AlN	1354- 2144	1651	77	5,3	1,9	4,5	4,76	5

Из таблицы видно, что введение в исходную шихту наноразмерных частиц нитрида кремния в количестве 5(10) масс.% приводит к повышению показателей твердости образцов до 1,5 раз, за счет значительного измельчения зеренной структуры и образованию новых фаз.

#### Выводы по главе 4:

Проведено исследование структуры, фазового состава и физикомеханических свойств, полученных методом СВС-экструзии материалов. Установлено, что:

- 1. Добавление наноразмерных частиц нитрида алюминия, в исходную шихту системы Ti–B–Fe, приводит к существенному снижению характеристик горения. Для протекания СВС процесса, концентрационный предел содержания наноразмерных частиц нитрида алюминия составил 23 масс.%. Введение до 23 масс.% AlN приводит к снижению температуры горения с 1790 1900 °C до 1425 1450 °C, при этом скорость горения снижается с 16,6 мм/с до 1,34 мм/с.
- 2. Введение в шихту системы Ti–B–Fe наноразмерных частиц нитрида алюминия в количестве от 3-5 масс.% AlN приводит к образованию новых фаз: TiN, интерметаллидов Fe<sub>2</sub>Ti и AlFe и небольшого количества боридов железа Fe<sub>2</sub>B и Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub> B. При этом средний размер зерна TiB<sub>2</sub> снижается с 0,9-2 µm до 0,6-1 µm, а образовавшаяся фаза TiN имеет средний размер зерен 2 µm. Увеличении содержания до 10-15 масс.% AlN приводит к образованию новой фазы AlFe<sub>3</sub>. Размер зёрен TiB<sub>2</sub> снижается до 0,1-1,8 µm, средний размер зерен TiN возрастает до 1,5-3 µm.
- 3. Установлено, что добавление в исходную шихту системы Ti-B наноразмерных частиц нитрида кремния в количестве до 5 масс.% повышает температуру горения с 1750-1800 °C до 1910-2000 °C, при этом скорость горения реакции существенно не изменяется и лежит в пределах 12-12,5 мм/с.
- 4. Введение в шихту системы Ti—В наноразмерных частиц нитрида кремния в количестве 5 масс.% приводит к образованию новых фаз: TiB(cub), TiB(ort), BN, TiN. При этом средний размер зерна  $TiB_2$  снижается с 2-10  $\mu$ m до 1  $\mu$ m. При введении до 10 масс.%  $Si_3N_4$  средний размер зёрен TiB снижается до 1 5  $\mu$ m, а фазы TiN возрастает до 2 –5  $\mu$ m.

- 5. Обнаружено, что введение в исходную шихту системы Ti–B наноразмерных частиц нитрида алюминия в количестве до 5 масс.% снижает температуру горения с 1750 1800 °C до 1680 –1750 °C, при этом скорость горения снижается с 12 мм/с до 8 мм/с.
- 6. Введение в исходную шихту системы Ti–B наноразмерных частиц AlN в количестве от 3-5 масс.% приводит к образованию новых фаз:  $TiB_2$ , MAX-фазы  $Ti_2AlN$  и Ti[N]. При этом средний размер зерна  $TiB_2$  снижается от 2-10  $\mu$ m до 1-2  $\mu$ m.
- 7. Проведено измерение физико-механических свойств (микро- и макротвердость, плотность, пористость, электропроводность) полученных образцов методом СВС-экструзии. Установлено, что для системы (Ti–B–Fe) добавление 3(15) масс. % AlN привело к повышению микротвердости и твёрдости образцов по Виккерсу в 1,5 раза. Для системы (Ti–B) при добавлении 3(5) масс. % AlN микротвердость возрастает в 2,5 раза, твердость образцов по Виккерсу повышается в 1,8 раз. Добавление 5(10) масс. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводит к повышению показателей микротвердости в 2,3 раза, твердость образцов по Виккерсу повысилась в 1,5 раза.

## ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ

### 5.1 Отработка и оптимизация процесса электроискрового легирования

Данная глава посвящена исследованию процесса нанесения покрытий методом электроискрового легирования. На металлические подложки из стали P6M5 наносились керамические покрытия, полученными ранее электродными материалами на основе системы (Ti–B–Fe) + п масс.%AlN. Для нанесения покрытий использовались подложки из стали P6M5 размерами 18x18x5 мм, представленные на рисунке 49.



Рисунок 49 - Подложки с материалом покрытия после ЭИЛ

Свойства сформированной поверхности (равномерность, сплошность, толщина производительность и т.п.) зависит от энергии разряда  $W_p$ , которая определяется по формуле:

$$W_p = k * \frac{C * U^2}{2} \tag{13}$$

где С – емкость конденсатора,

U – напряжение на конденсаторе,

k – коэффициент, учитывающий потери в цепи (k = 0.8).

Кинетические зависимости эрозии анода  $(m_a)$  и привеса катода  $(m_k)$  наиболее полно демонстрируют возможность полученного материала в качестве электроджа для ЭИЛ На основе этих зависимостей задаются параметры технологического процесса электроискрового упрочнения инструмента или деталей машин.

На рисунке 50 представлены кинетические зависимости суммарной удельной эрозии анода и суммарного удельного привеса катода от времени легирования при различных диапазонах энергии разряда для 4 составов.

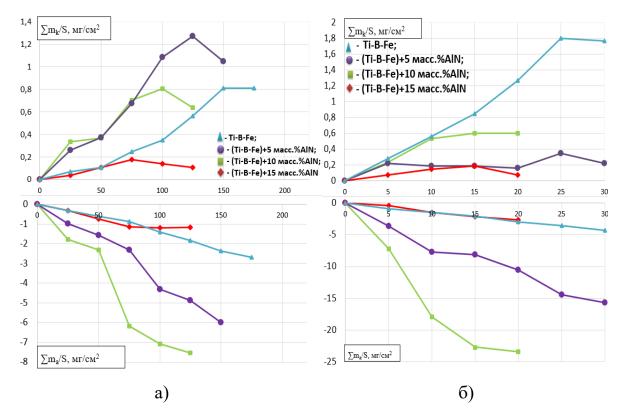


Рисунок 50 – Зависимости суммарной эрозии анода и суммарного привеса катода от удельного времени легирования и энергии разряда

Как видно из полученных графиков, все составы переносятся на подложку при выбранных режимах ЭИЛ. Кривые суммарной эрозии анода и суммарного привеса катода изменяются симбатно. Также на всех кривых присутствуют перегибы, соответствующие максимуму привеса катода и минимуму убыли анода. Данные точки соответствуют максимально возможной толщине наносимого покрытия, иными словами, в этих точках наступает порог хрупкого разрушения покрытия. После прохождения максимума происходит процесс обратной эрозии материала покрытия на электрод.

# **5.2** Исследование структуры и свойств покрытий, полученных СВСэлектродами

#### **5.2.1** Состав на основе системы Ti–B–Fe

На рисунке 51 приведены коэффициенты переноса СВС-электрода при ЭИЛ в зависимости от энергии разряда для состава Ti–B–Fe.

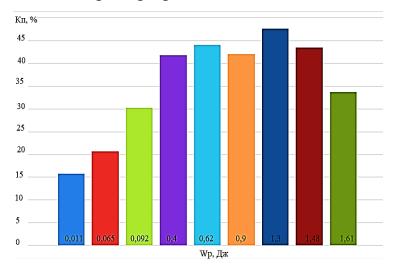


Рисунок 51– Коэффициент переноса СВС-электрода от энергии разряда

Как видно из рисунка 51 при превышении энергии разряда выше 1,3 Дж коэффициент переноса снижается. Из литературных данных известно, что методом ЭИЛ возможно нанесение нескольких слоев покрытия, после чего эффективность процесса падает и толщина покрытия сокращается [138-140]. Варьируя энергию разряда, возможно получение покрытий толщиной от 20 до 60 мкм и сплошностью до 100 %.

На рисунке 52 представлены результаты рентгенофазового анализа поверхностей покрытий, полученных при различных энергиях разряда. Стоит отметить, что в процессе ЭИЛ на подложку перенеслись основные фазы материала электрода TiB<sub>2</sub> и FeTi, а т.к. процесс нанесения производился на воздухе образовалась фаза TiN. Т.к. толщина нанесенного покрытия не превышает 40 мкм, а материал покрытия (TiB<sub>2</sub>, TiN) имеет меньшую плотность материала подложки (сталь P6M5), то интенсивность рефлексов

фаз материала покрытия значительно ниже, чем интенсивность пиков Fe. Показано, что при увеличении энергии разряда интенсивность пиков возрастает, это объясняется тем, что с увеличением энергии разряда происходит рост толщины покрытия.

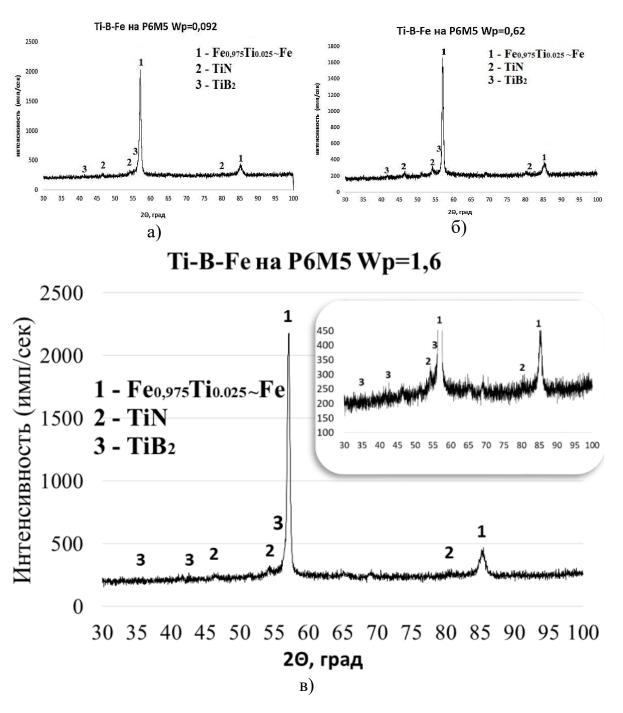


Рисунок 52 – Результаты РФА образцов с покрытием

Результаты сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа покрытия, полученного СВС-электродом

состава Ti-B-Fe нанесенного на подложку P6M5, представлены на рисунке 53.

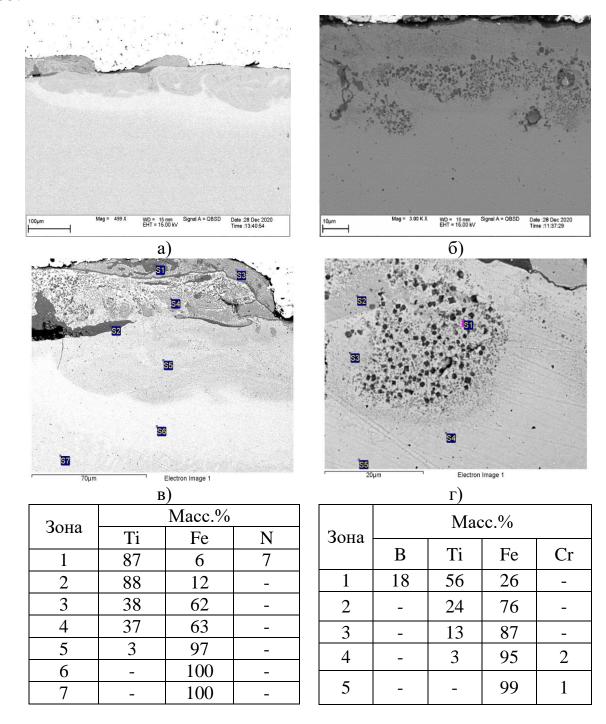


Рисунок 53 — Поперечное сечение покрытия, полученного электродом Ti–B–Fe a) и б) результаты СЭМ, в) и г) энергодисперсионный анализ

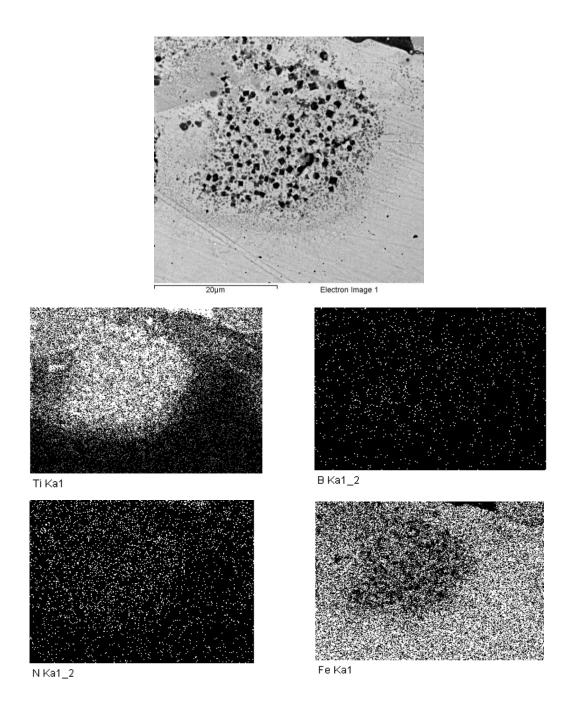


Рисунок 54 - СЭМ поперечного сечения покрытия, полученного электродом состава Ti–B–Fe, и результаты ЭДА в характеристическом изображении химических элементов

Из рисунков 53 и 54 можно сделать вывод, что материал покрытия включает в себя зерна  $TiB_2$  (квадратные включения черного цвета), небольшое количество образовавшегося на воздухе TiN (темно-серые области) и интерметаллидную связку FeTi, что подтверждается результатами  $P\Phi A$  рисунок 54. Толщина покрытия составляла около 40 мкм.

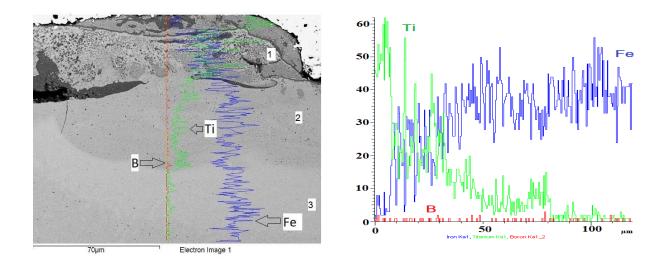
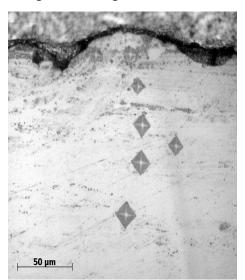


Рисунок 55 — Концентрационные кривые химических элементов по выделенной линии поперечного сечения покрытия, полученного электродом состава Ti—B—Fe

Как видно из рисунков 53, 54 и 55 материал покрытия диффундирует в материал подложки с образованием переходной зоны 40-50 мкм.

На рисунке 56 представлены результаты измерения микротвердости покрытия, переходного слоя и подлжки.



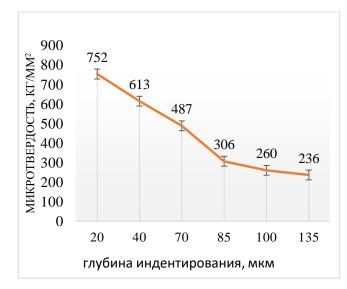


Рисунок 56 — Отпечатки индентора и результаты измерения микротвердости поперечного сечения покрытия, полученного электродом состава Ti–B–Fe

Из рисунка 56 видно, что поверхность покрытия имеет максимальное значение микротвердости 752 HV, которое снижается при приближении к

подложке. Данный факт и результаты СЭМ поперечного сечения подтверждают формирование переходного диффузионно-конвективного слоя. Тем самым можно сделать вывод, что при нанесении покрытия электродом состава Ti–B–Fe, методом ЭИЛ микротвердость материала с покрытием возрастает в 3-3,5 раза.

### 5.2.2 Cocтав на основе системы (Ti-B-Fe) + 5 масс.% AlN

На рисунке 57 представлены результаты рентгенофазового анализа материала с покрытием.

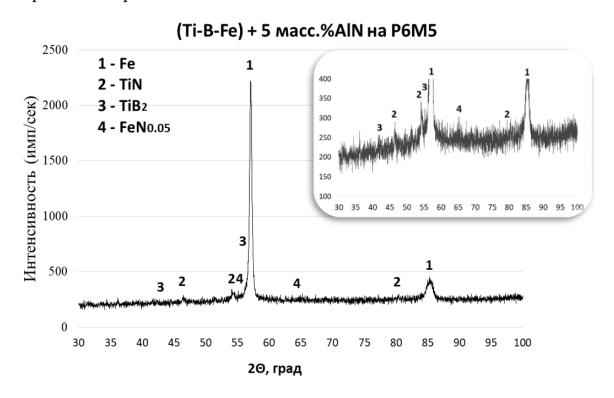


Рисунок 57 – Результаты РФА образца с покрытием

Из рисунка 58 видно, покрытие, полученное электродным материалом состава (Ti–B–Fe) + 5 масс.% AlN, состоит из четырех фаз. Основной пик принадлежит фазе Fe. Также можно сказать, что в процессе ЭИЛ на подложку перенеслись основные фазы материала электрода  $TiB_2$  и TiN, часть азота из воздуха и после разложения нитрида алюминия образовали твердый раствор с железом  $FeN_{0,5}$ .

На рисунке 58 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа подложки из стати P6M5 с покрытием, полученным CBC-электродом состава (Ti–B–Fe) + 5 масс.% AlN.

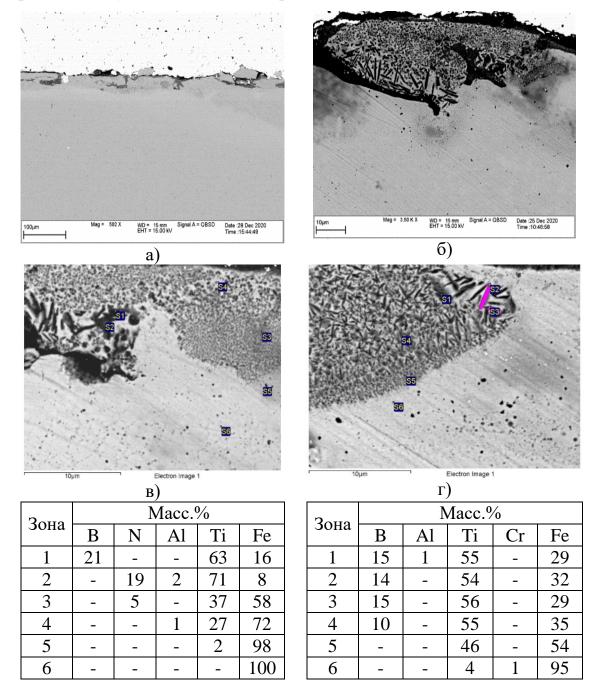


Рисунок 58 – Поперечное сечение покрытия, полученного СВС-электродом состава Ti–B–Fe + 5 масс. % AlN a) и б) результаты СЭМ, в) и г) энергодисперсионный анализ

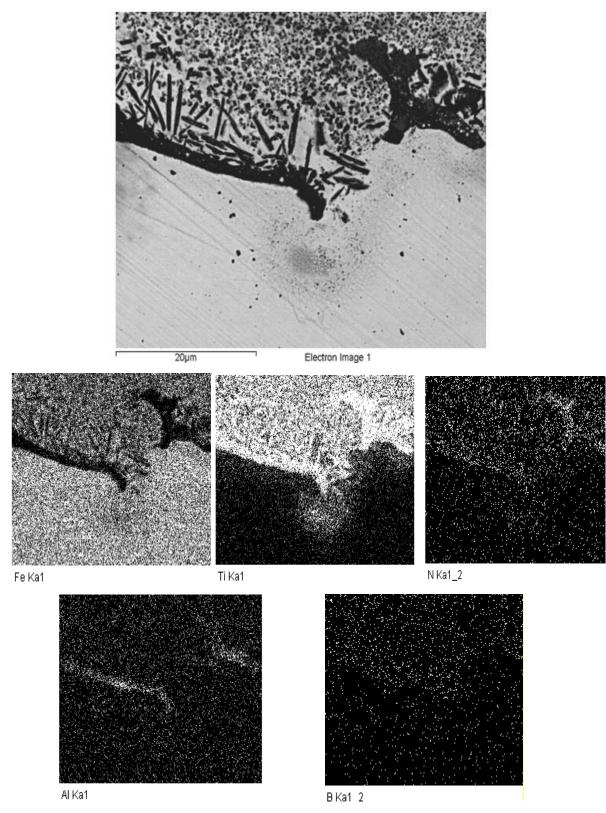


Рисунок 59 - СЭМ поперечного сечения покрытия, полученного СВСэлектродом состава (Ti–B–Fe) + 5 масс. % AlN и результаты ЭДА в характеристическом изображении химических элементов

Исходя из полученных результатов установлено, что в материал покрытия входит  $TiB_2$  (рисунок 58 г, зона S2, S3, S4), зёрна TiN (рисунок 58 зона S3), небольшого количества MAX-фазы TiAlN (рисунок 58 зона S2) распложённые в интерметаллидной матрице. Толщина покрытия составила 25-30 мкм.

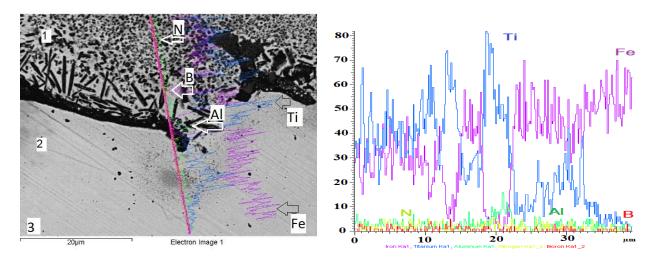


Рисунок 60 – Концентрационные кривые химических элементов по выделенной линии поперечного сечения покрытия, полученного СВСэлектродом состава (Ti–B–Fe) + 5 масс. % AlN

Аналогично прежнему составу материал покрытия, содержащий в исходном составе добавку AlN, также диффундирует в подложку с образованием переходного слоя толщиной 30-40 мкм. Протекание процесса диффузии материала покрытия в подложку обуславливает прочную адгезионную связь материала покрытия с подложкой.

Результаты измерения микротвердости от поверхности покрытия до подложки показали, что поверхность покрытия имеет максимальное значение 890 HV. Так же, как и на рисунке 56, рисунок 61 демонстрирует постепенное снижение микротвердости при приближении к подложке. Данный факт также подтверждает формирование переходного слоя в ходе легирования.

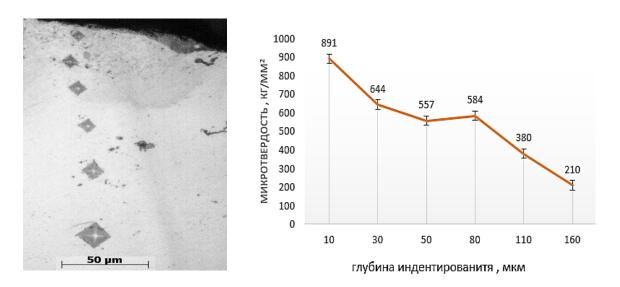


Рисунок 61 — Отпечатки индентора и результаты измерения микротвердости поперечное сечение покрытия, полученного CBC-электродом состава (Ti–B– Fe) + 5 масс. % AlN

# 5.2.3 Состав на основе системы (Ti-B-Fe) + 10 масс.% AlN

На рисунке 62 представлены результаты рентгенофазового анализа покрытия, полученного при энергии разряда Wp=0,9.

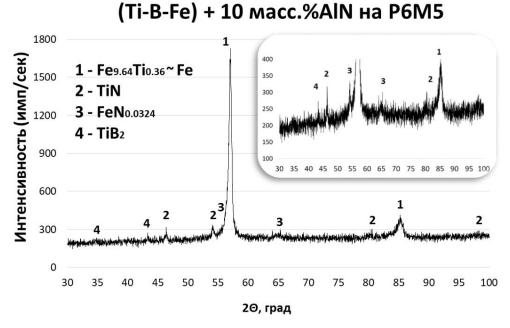


Рисунок 62 – Результаты РФА образца с покрытием

В результате проведённого РФА (рис. 62) было установлено, что покрытие состоит из 4 фаз: основной фазы Fe, являющейся материалом

подложки, образовавшегося интерметаллида FeTi и твердого раствора  $FeN_{0.0324}$ , а также фаз  $TiB_2$  и TiN.

На рисунке 63 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа образца с покрытием, полученным СВС-электродом состава (Ti–B–Fe) + 10 масс.% AlN.

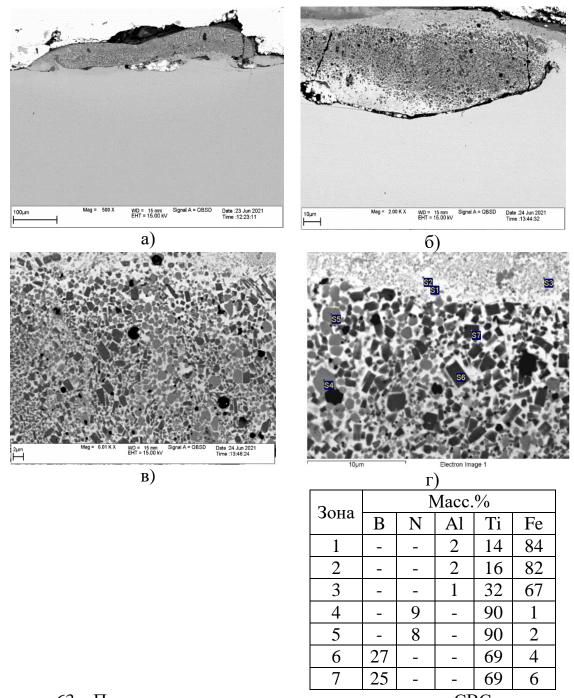


Рисунок 63 – Поперечное сечение покрытия, полученного СВС-электродом состава Ti–B–Fe + 10 масс. % AlN a), б), в) результаты СЭМ,

г) энергодисперсионный анализ

Из результатов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (рисунок 63) видно, что покрытие состоит из зерен  $TiB_2$  (зона S6, S7) и сферических частиц TiN (зона S4, S5). Исходя из ЭДА в характеристическом изображении химических элементов (рисунок 64), можно предположить, что формируется интерметаллидная матрица FeTi -  $(Fe_{0.75}Al_{0.25})_2Ti$  (зона S1, S2, S3). Так же можно отметить рост количества зерен TiN. Толщина покрытия составила 80-100 мкм.

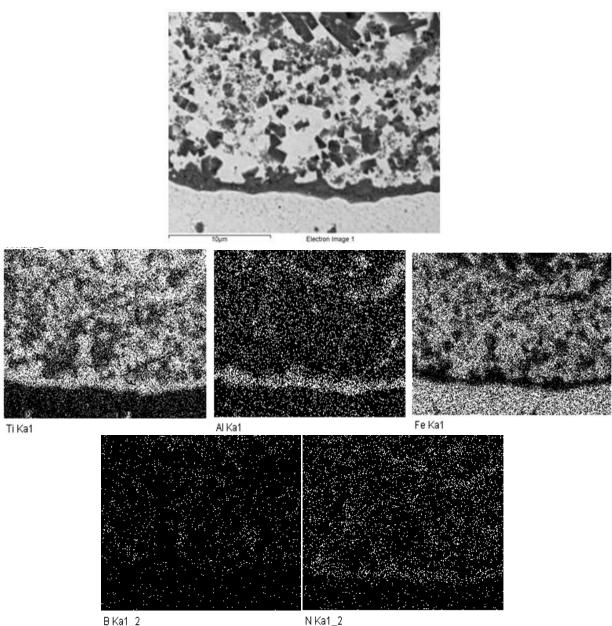


Рисунок 64 - СЭМ поперечного сечения покрытия, полученного СВСэлектродом состава (Ti–B–Fe) + 10 масс. % AlN и результаты ЭДА в характеристическом изображении химических элементов

Исходя из результатов ЭДА в характеристическом изображении химических элементов, можно предположить, что в приграничной зоне покрытия с подложкой образуется небольшое количество интерметаллидной матрицы, такая же зона наблюдалась и для состава с добавкой 5 масс. АIN (рисунок 60).

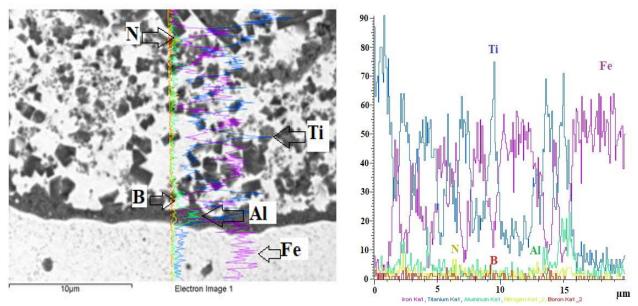


Рисунок 65 — Концентрационные кривые химических элементов по выделенной линии поперечного сечения покрытия, полученного СВСэлектродом состава (Ti–B–Fe) + 10 масс. % AlN

Материал покрытия, также диффундирует в подложку с образованием переходного слоя толщиной 30-40 мкм.

Результаты измерения значения микротвердости (рис. 66) показали, что поверхность покрытия имеет значение микротвердости 841 HV. Так же, наблюдается постепенное снижение микротвердости при приближении к подложке.

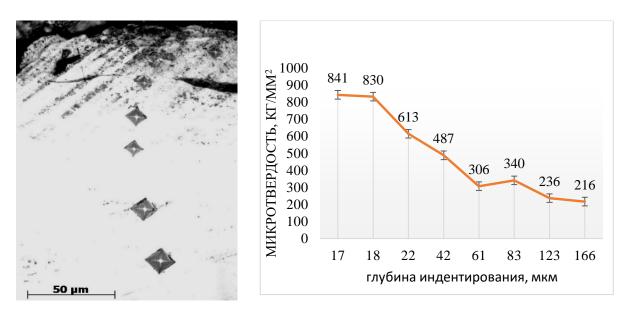


Рисунок 66 – Отпечатки индентора и результаты измерения микротвердости поперечного сечения покрытия, полученного СВС-электродом состава (Ti–B–Fe) + 10 масс. % AlN

# 5.2.4 Состав на основе системы (Ti-B-Fe) + 15 масс.% AIN

На рисунке 67 представлены результаты рентгенофазового анализа покрытия, полученного при энергии разряда Wp=0,6.

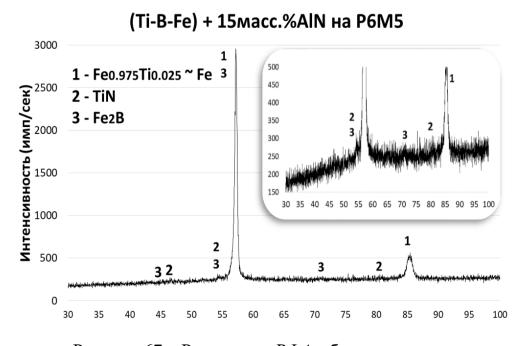


Рисунок 67 – Результаты РФА образца с покрытием

Результаты проведённого РФА (рис. 67) демонстрируют, что покрытие, полученное СВС-электродом состава (Ti–B–Fe) + 15 масс.% AlN состоит из 3 фаз: основной фазы Fe, TiN и  $Fe_2B$ , однако результаты СЭМ и ЭДА (рис. 68) свидетельствуют о наличии еще одной фазы —  $TiB_2$ .

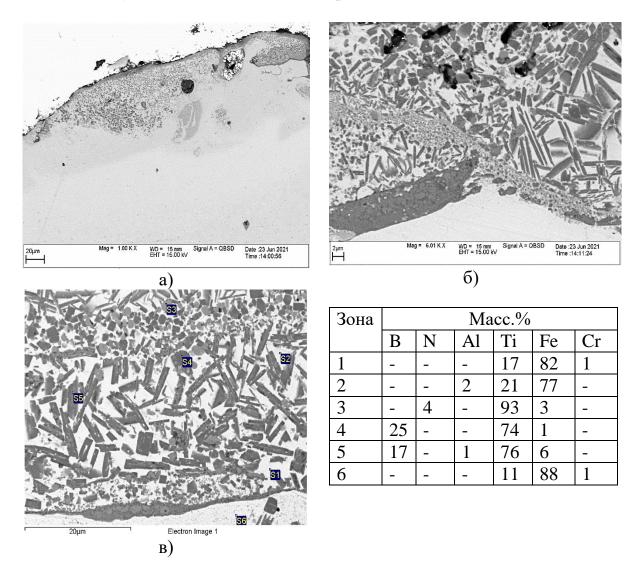


Рисунок 68 — Поперечное сечение покрытия, полученного CBC-электродом Ti–B–Fe + 15 масс. % AlN a), б) результаты СЭМ и в) энергодисперсионный анализ

Из результатов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (рис. 68) видно, что состав покрытия отличается от ранее полученных результатов. Материал покрытия включает в себя фазу  $TiB_2$  (зона S5) и сферических частиц TiN (зона S3), расположенных

в интерметаллидной матрице FeTi (зона S1) и ( $Fe_{0.75}Al_{0.25}$ )<sub>2</sub>Ti (зона S2). Так же можно судить о значительном увеличении количества зерен TiN. Толщина покрытия составила 70-90 мкм.

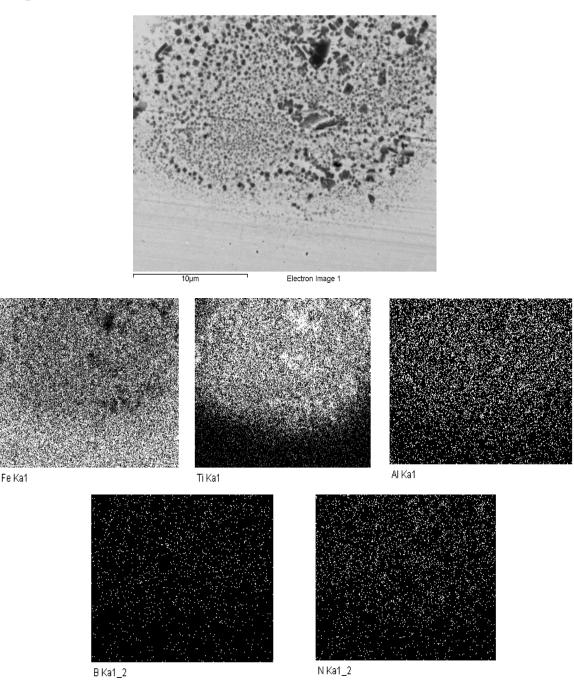


Рисунок 69 — СЭМ поперечного сечения покрытия, полученного СВСэлектродом состава (Ti–B–Fe) + 15 масс. % AlN и результаты ЭДА в характеристическом изображении химических элементов

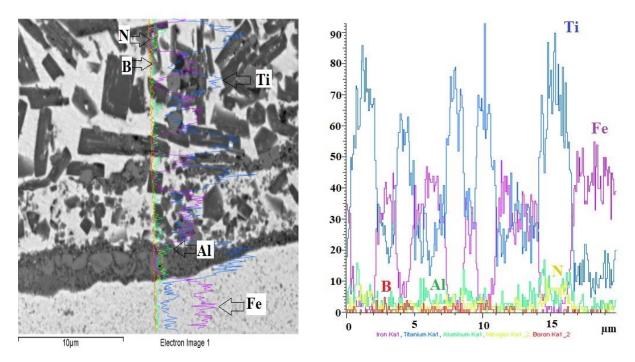


Рисунок 70 — Концентрационные кривые химических элементов по выделенной линии поперечного сечения покрытия, полученного СВСэлектродом состава (Ti–B–Fe) + 15 масс. % AlN

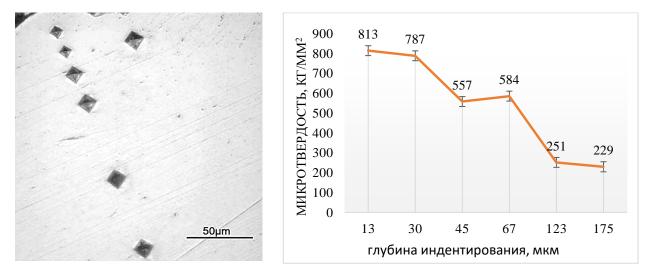


Рисунок 71 — Отпечатки индентора и результаты измерения микротвердости поперечного сечения покрытия, полученного СВС-электродом состава (Ti–B–Fe) + 15 масс. % AlN

Результаты измерения микротвердости показали, что поверхность покрытия имеет максимальное значение микротвердости равное 813 HV. Так

же наблюдается постепенное снижение микротвердости по мере приближения к подложке.

Как видно из полученных результатов, максимальная микротвердость покрытия достигается при использовании СВС-электродного материала системы (Ti–B–Fe) + 5 масс. % AlN, микротвердость превышает в 1,2 раза соответствующее значения для покрытия, нанесенного СВС-электродным материалом без добавления модификатора. Микротвердость образовавшегося переходного диффузионного слоя (толщиной 30-50 мкм) повышается в 2-3 раза по сравнению с материалом подложки.

## 5.3 Изучение трибологических характеристик материалов

Установка для проведения трибологических испытаний представлена на рисунке 72.





Рисунок 72 – Образцы после трибологических испытаний а) подложка без покрытия, б) подложка с покрытием

Трибологические испытания материалов с покрытиями проводились для определения коэффициента трения и приведенного износа образцов с электроискровыми покрытиями и без них. Для проведения испытаний подготавливались образцы путем нанесения методом ЭИЛ покрытий на

подложки из стали P6M5 с использованием полученных электродных материалов, различных составов, при энергии разряда Wp=0,1 Дж. Условия проведения испытаний, а также исходные параметры контртел приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Условия трибологических испытаний

Прикладываемая нагрузка	200 H
Частота вращения	400 об/мин
Время	5 мин
Материал контртела	Сталь 45, 40 HRC
Контртело	d=3 мм

На рисунке 73 приведены коэффициенты трения от времени истирания.

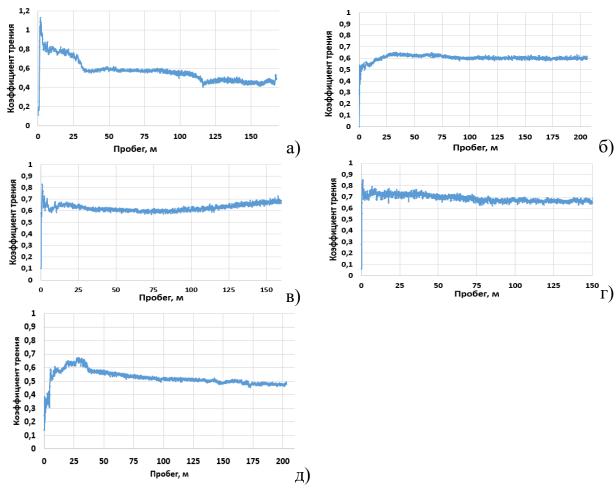


Рисунок 73 — Экспериментальные зависимости коэффициента трения от времени испытания а) без покрытия, б) Ti–B–Fe, в) + 5 масс.% AlN, г) + 10 масс.% AlN, д) + 15 масс.% AlN

Полученные зависимости свидетельствуют о том, что кривые зависимости коэффициента трения подложки от пробега контртела имеют характерный вид с участком приработки. Для подложки без покрытия участок приработки составил 35 м, после чего коэффициент трения становится относительно постоянным (до 110 м пробега контртел). Далее происходит скачок значения коэффициента трения вниз, после чего он снова стабилизируется. При использовании электродного материала на основе системы Ti–B–Fe участок приработки покрытия сокращается до 30 м. При использовании электродного материала на основе системы Ti–B–Fe модифицированного 5, 10, 15 масс. % наноразмерных частиц AlN участок приработки сокращается до 15-25 м.

Износ образцов подложки с покрытиями и без них, а также контртел представлен на рисунке 74.

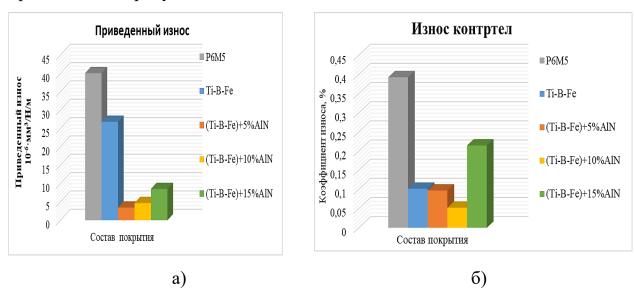


Рисунок 74 – a) Приведенный износ образцов с покрытиями и без них, б) износ контртел

Как видно из рисунка 74, наименьший износ продемонстрировали образцы с покрытиями, полученные СВС-электродами, модифицированными наноразмерными частицами нитрида алюминия. Минимальный износ был зафиксирован у образцов с покрытием, полученным СВС-электродом состава (Ti–B–Fe) + 5 масс. % AlN и составил в 8 раз ниже, чем для покрытия,

полученного СВС-электродом состава (Ti–B–Fe). Такое повышение износостойкости можно объяснить тем, что модифицрованные электродные материалы обладают более высокими показателями твердости, по сравнению с материалом без добавления наноразмерных частиц нитрида алюминия, что повышает твердость самого покрытия, а также имеют дополнительные износостойкие фазы.

На рисунке 75 приведены фотографии бороздок износа после трибологических испытаний.

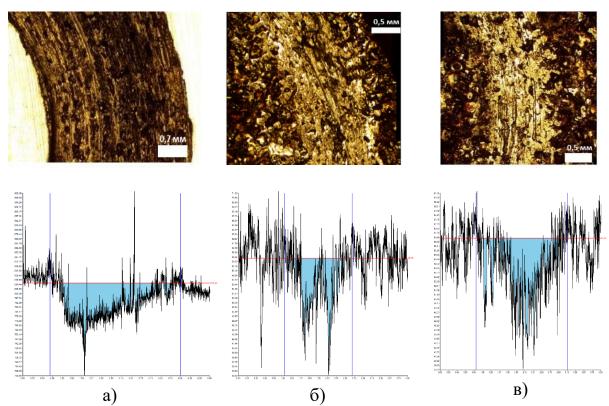


Рисунок 75 — Фото бороздки износа и профиля поперечного сечения образцов после трибологических испытаний, а) подложка P6M5 без покрытия, б) подложка P6M5 с покрытием (Ti–B–Fe) + 5 масс. % AlN, в) подложка P6M5 с покрытием (Ti–B–Fe) + 15 масс. % AlN

#### Выводы по главе 5:

- 1. Изучены закономерности формирования легированного слоя методом электроискрового легирования на металлических подложках из стали Р6М5 при нанесении покрытий керамическими СВС—электродными материалами, модифицированными наноразмерными частицами нитрида алюминия, в зависимости от энергетических параметров ЭИЛ. Установлено, что кривые привеса катода и эрозии анода изменяются симбатно.
- 2. На основании проведения СЭМ установлено, что легированный слой состоит из двух зон: покрытия (толщиной до 100 мкм), состоящего практически из материала используемого СВС-электрода, и переходного слоя толщиной 30 50 мкм, сформированного по диффузионно-конвективному механизму.
- 3. Установлено, что ЭИЛ модифицированными СВС-электродами приводит к повышению микротвердости металлической подложки в 2 3,5 раза. На основе проведенных исследований можно говорить о перспективности использования модифицированных СВС-электродных материалов для нанесения защитных ЭИЛ покрытий.
- 4. По результатам трибологических испытаний, установлено, что участок приработки покрытия, нанесенного модифицированными СВС-электродами, сокращается в 2,3 раза в сравнении с покрытием, нанесенным немодифицированным электродом и в 3 раза по сравнению с подложкой без покрытия. Применение модифицированных СВС-электродных материалов приводит к повышению износостойкости до 8 раз по сравнению с покрытием, полученным СВС-электродом состава (Ti–B–Fe).

#### Общие результаты и выводы по работе

- Исследованы закономерности фазообразования систем Ті В 1. Fe, (Ti - B - Fe) + 5 масс.% AlN, Ti - B, (Ti - B) + 5 масс.%  $Si_3N_4$  в режиме CBC B среде гелия. Установлена стадийность процессов фазо- и CBC. структурообразования В режиме Показано, добавление ЧТО 5 масс. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> к системе Ti–В приводит к изменению концентрационного соотношения в расплаве Ті-В, формирующегося в волне горения. Образование фазы TiN при взаимодействии Ti с Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ведет к обеднению расплава титаном. При добавлении 5 масс. « AlN в систему (Ti – B – Fe) основной фазой в конечном продукте является TiB<sub>2</sub>. Диссоциация AlN в волне горения приводит к формированию интерметаллидной матрицы FeTi - $Fe_3Ti_3O_x - (Fe_{0.75}Al_{0.25})_2Ti$ .
- 2. Впервые изучено влияние добавления в исходную шихту наноразмерных частиц нитридов (AlN,  $Si_3N_4$ ) на характеристики горения систем: Ti B Fe и Ti B. Определены концентрационные пределы содержания наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния в исходной шихте исследуемых систем при горении в режиме CBC.
- 3. Отработаны режимы СВС экструзии, позволяющие получать керамические длинномерные стержни диаметром 3-5 мм длинной до 270 мм с использованием наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния. Установлено, что введение в исходную шихту состава Ті В наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния при СВС-экструзии приводит к измельчению структурных составляющих в экструдированных материалах до 10 раз, повышению их микротвердости до 2,5 раз, твердости до 1,5 раза по сравнению с материалами, полученными без введения наночастиц.
- 4. Изучен фазовый состав и микроструктура материалов, полученных методом СВС-экструзии. Показана равномерность распределения структурных и фазовых составляющих по всей длине и объему материалов. Общей чертой характерной для полученных материалов

является образование фазы TiN, содержание которой растет с увеличением количества модифицирующей добавки. Установлено, что при введении 15 масс.% в систему Ti – B – Fe, содержание фазы TiN возрастает до 27 %.

- 5. Впервые изучены закономерности формирования легированного слоя в процессе ЭИЛ полученными СВС-электродными материалами, а также оптимизированы технологические режимы ЭИЛ. Установлено, что легированный слой состоит из двух зон: покрытия (толщиной до 100 мкм), состоящего практически из материала, используемого СВС-электрода и переходного слоя (толщиной 25 50 мкм).
- 6. Установлено, что у покрытий, полученных СВС-электродами состава Ті–В–Fе с 5 масс. % AlN, повышается микротвердость поверхности подложки в 3,5 4 раза (до 900 HV), что в 1,5 раза выше, чем для покрытий, полученных немодифицированными электродами той же системы, а также повышается их износостойкость до 8 раз. Установлено, что участок приработки покрытий, нанесенных модифицированными СВС-электродами, сокращается в 2,3 раза в сравнении с покрытиями, нанесенными немодифицированным СВС-электродом и сокращается в 3 раза по сравнению с подложкой без покрытия.

### Список литературы

- 1. Ушаков, Д. Н., Даль В. И. Большой энциклопедический словарь / Д.Н. Ушаков // М.: Изд-во: dicView. 2000.
- 2. Liu, C. Review on the research progress of cement-based and geopolymer materials modified by graphene and graphene oxide / C. Liu, X. Huang, Y. Y.Wu, X. Deng, J. Liu, Z. Zheng, D. Hui // Nanotechnology Reviews. − 2020. − T. 9. − № 1. − C. 155-169.
- 3. Mozetič, M. Surface Modification to Improve Properties of Materials / M. Mozetič // Materials. 2019. T. 12. №. 3. C. 441
- 4. Feng, W. Improving the performance of Li-rich Mn-based cathode materials via combined surface modification with glacial acetic acid and Li3PO4 / W. Feng, Z. Huang, W. Li // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2022. C. 116250.
- Рябчиков, И. В. Модифицирование и микролегирование стали комплексными сплавами с химически активными элементами-эффективный метод повышения качества металлопродукции / И. В. Рябчиков, И. В. Бакин, В. Г. Мизин, В. А. Голубцов // Сталь. 2018. № 12. С. 18-21.
- 6. Вольфсон, С. И. Модификация битумов, как способ повышения их эксплуатационных свойств / С. И. Вольфсон, Ю. Н. Хакимуллин, Л. Ю. Закирова, А. Д. Хусаинов, И. С. Вольфсон, Д. Б. Макаров, В. Г. Хозин // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. №. 17.
- 7. Li, B. An environment-friendly chemical modification method for thiol groups on polypeptide macromolecules to improve the performance of regenerated keratin materials / B. Li, Y Sun., J. Yao, H. Wu, Y. Shen, C. Zhi, J. Li // Materials & Design. 2022. C. 110611.
- 8. Ilinykh, S. A. Modification of the Surface of Structural Materials by Concentrated Energy Flows in Order to Improve their Performance Properties / S. A. Ilinykh, V. A. Krashaninin, N. I. Ilinykh, L. I. Leontiev // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2022. T. 910. C. 507-513.

- 9. Skrzetuska, E. Assessment of the Impact of the Surface Modification Processes of Cotton and Polyester Fabrics with Various Techniques on Their Structural, Biophysical, Sensory, and Mechanical Properties / E. Skrzetuska, A. K. Puszkarz, J. Nosal //Polymers. -2022. T. 14. No. 4. C. 796.
- 10. Pudov, V. Physical Modification of Products Made of Soft Magnetic Materials under Texturing Effects / V. Pudov, Y. N. Dragoshanskii // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2022. T. 910. C. 1014-1019.
- 11. Иванов, В. Н. Словарь справочник по литейному производству. "Машиностроение" / В. Н. Иванов // М.: Машиностроение. 1990. Т. 384. С. 113.
- 12. Гольдштейн, Я. Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали / Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин// М.: Металлургия. 1986. С. 272.
- 13. Задиранов, А. Н. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов: учеб. пособие: [для вузов по направлению подгот. 65140" Машиностроит. технологии и оборудование" специальности 120300" Машины и технология литейн. пр-ва"]. МГИУ, 2008.
- 14. Зернин, Е. А. Способы модифицирования наплавленного металла наноструктурированными порошками для увеличения механических свойств сварных соединений / Е. А. Зернин, М. А. Кузнецов // Современные проблемы науки и образования. 2014. №. 5. С. 206-206.
- 15. Марукович, Е. И. Модифицирование сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Минск: Беларуская навука. 2009.
- 16. Богомолов, Р. А. Разработака таблетированных препаратов для модифицирования алюминиевых сплавов // Международная научнотехническая конференция молодых ученых БГТУ им. ВГ Шухова. 2017. С. 2857-2861.
- 17. Smith, C. S. A class of complex modifiers in English // Language. 1961. T. 37. №. 3. C. 342-365.

- 18. Рязанов, С. Г. Влияние металлургических факторов на структуру и свойства силуминов / С. Г. Рязанов, А. А. Митяев, И. П. Волчок // Литье и металлургия. -2003. -№. 1. C. 101-105.
- 19. Borodianskiy, K. Metallurgical processes in AlSi alloy improved by WC nanoparticles //arXiv preprint arXiv:1810.10463. 2018.
- 20. Рожихина, И. Д. Модифицирование стали барием и стронцием / И. Д. Рожихина, О. И. Нохрина, В. И. Дмитриенко, М. А. Платонов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Т. 58. №. 12. С. 871-876.
- 21. Moustafa, E. B. Effect of (Ti–B) modifier elements and FSP on 5052 aluminum alloy / E. B. Moustafa, A. O. Mosleh //Journal of Alloys and Compounds. 2020. T. 823. C. 153745.
- 22. Амосов, А. П. О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов / А. П. Амосов, Ю. В. Титова, Д. А Майдан, А. А. Ермошкин, И. В. Тимошкин // Известия вузов. Цветная металлургия. − 2015. − №. 1. − С. 68-74. 23. Nguyen, V. M. Enhancement of structural and mechanical properties of Fe+ 0.5% C steel powder alloy via incorporation of Ni and Co nanoparticles / V. M. Nguyen, G. Karunakaran, T. H. Nguyen, E. A. Kolesnikov, M. I. Alymov, V. V. Levina, Y. V. Konyukhov // Письма о материалах. − 2020. − Т. 10. − №. 2. − С. 174-178.
- 24. Возняковский, А. А. Триботехнические композиционные материалы, модифицированные нанодисперсными углеродными частицами / А. А. Возняковский // Порошковая металлургия. 2017. С. 18-22.
- 25. Zhang, N. Microstructure evolution and mechanical properties of LaB6-modified Ti2AlNb alloy fabricated by blended elemental powder metallurgy / N. Zhang, X. Han., D. Sun, S. Liu, H. Liu, W. Yang, G. Wu // Powder Technology. 2020. T. 369. C. 334-344.

- 26. Serna, S. A. Synthesis and Characterization of a Ni3Al Intermetallic Modified with Copper Atoms via Powder Metallurgy / S. A. Serna, J. A. Verduzco, B. F. Campillo, A. Molina, R. Guardian, A. del Pozo, A. Sedano, H. Villanueva // Journal of Materials Engineering and Performance. 2021. C. 1-8.
- 27. Zou, J. W. Characterization of interfacial bonding mechanism for graphene-modified powder metallurgy nickle-based superalloy / J. W. Zou, X. F. Wang, J. Yang, C. B. Ji, X. Q. Wang // Acta Metallurgica Sinica (English Letters).  $-2018. T. 31. N_{\odot}$ . 7. -C. 753-760.
- 28. Бурков, А. А. Модифицирование интерметаллидных Ti3Al электроискровых покрытий карбидами бора, титана и вольфрама / А. А. Бурков, С. А. Пячин, Т. Б. Ершова, Н. М. Власова, Е. А Кириченко, Е. Р. Зайкова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2017. Т. 14. № 2. С. 159-164.
- 29. Суминов, И. В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов /И. В. Суминов, П. Н. Белкин, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, Б. Л. Крит, А. М. Борисов // М: Техносфера. 2011. С. 512.
- 30. Besinis, A. Antibacterial activity and biofilm inhibition by surface modified titanium alloy medical implants following application of silver, titanium dioxide and hydroxyapatite nanocoatings / A. Besinis, S. D. Hadi, H. R. Le, C. Tredwin, R. D. Handy // Nanotoxicology. -2017. -T. 11. No. 3. -C. 327-338.
- 31. Jin, X. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites / X. Jin, X. Fan, C. Lu, T. Wang //Journal of the European ceramic Society. 2018. T. 38. N0. 1. C. 1-28.
- 32. Bose, S. Surface modification of biomaterials and biomedical devices using additive manufacturing / S. Bose, S. F. Robertson, A. Bandyopadhyay // Acta biomaterialia. -2018.-T.66.-C.6-22.

- 33. Afshar, A. Corrosion resistance evaluation of rebars with various primers and coatings in concrete modified with different additives / A. Afshar, S. Jahandari, H. Rasekh, M. Shariati, A. Afshar, A. Shokrgozar // Construction and Building Materials. 2020. T. 262. C. 120034.
- 34. Liew, P. J. Surface modification and functionalization by electrical discharge coating: a comprehensive review / P. J. Liew, C. Y. Yap, J. Wang, T. Zhou, J. Yan // International Journal of Extreme Manufacturing.  $-2020.-T.\ 2.-N$ .  $1.-C.\ 012004.$
- 35. Saha, D. Tuning the Chemical and Mechanical Properties of Conductive MoS2 Thin Films by Surface Modification with Aryl Diazonium Salts / D. Saha, S. Angizi, M. Darestani-Farahani, J. Dalmieda, P. R. Selvaganapathy, P. Kruse // Langmuir. 2022.
- 36. Fotovvati, B. Laser-Assisted coating techniques and surface modifications: A short review / B. Fotovvati, A. Dehghanghadikolaei, N. Namdari // Particulate Science and Technology. 2021. T. 39. №. 6. C. 738-747.
- 37. Ling, M. F. C. Modification of TiO2 with clam-shell powder for photodegradation of methylene blue / M. F. C. Ling, K. C. Hui, N. S. Sambudi // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2022. C. 1-10.
- 38. Xu, J. Surface Modification of Biomedical Ti and Ti Alloys: A Review on Current Advances / J. Xu, J. Zhang, Y. Shi, J. Tang, D. Huang, M. Yan, M. S. Dargusch // Materials. 2022. T. 15. № 5. C. 1749.
- 39. Patowari, P. K. An experimental investigation of surface modification of C-40 steel using W–Cu powder metallurgy sintered compact tools in EDM / P. K. Patowari, P. Saha, P. K. Mishra // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. − 2015. − T. 80. − №. 1. − C. 343-360.
- 40. Самохин, А. В. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама / А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Ю. В. Цветков // Физика. 2009. №. 6. С. 18-25.

- 41. Трошков, А. С. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама / А. С. Трошков // Ползуновский альманах. 2009. №. 2. C. 72-75.
- 42. Sharma, A. Surface modification of Al6061 by graphene impregnation through a powder metallurgy assisted friction surfacing / A. Sharm, S. Sagar, R. P. Mahto, B. Sahoo, S. K. Pal, J. Paul // Surface and Coatings Technology. 2018. T. 337. C.12-23.
- 43. Иванова, И. В. Влияние ультрадисперсных модификаторов на антифрикционные свойства композиционных покрытий / И. В. Иванова, Н. В. Шишка // Инженерный вестник Дона. 2017. Т. 47. №. 4 (47).
- 44. Ali, I. Advances in carbon nanomaterials as lubricants modifiers / I. Ali, A. Kucherova, N. Memetov, T. Pasko, K. Ovchinnikov, V. Pershin, A. Tkachev // Journal of molecular liquids. 2019. T. 279. C. 251-266.
- 45. Левашов, Е. А. Дисперсно-упрочненные наночастицами композиционные материалы на основе TiC-Ni для электроискрового легирования / Е. А. Левашов, Ю. С. Погожев, А. Е. Кудряшов, С. И. Рупасов, В. В. Левина // Известия высших учебных заведений. Порошковая
- 46. Levashov, E. A. Tic-Ni-based composite materials dispersion-strengthened by nanoparticles for electrospark deposition / E. A. Levashov, Y. S. Pogozhe, A. E. Kudryashov, S. I. Rupasov, V. V. Levina // Russian journal of non-ferrous metals. -2008. T. 49. No. 5. C. 397-403.

металлургия и функциональные покрытия. -2008. - №. 2. - С. 17-24.

- 47. Levashov, E. A. Disperse-strengthening by nanoparticles advanced tribological coatings and electrode materials for their deposition / E.A. Levashova, P. V. Vakaeva, E. I. Zamulaevaa, A. E. Kudryashova, V. V. Kurbatkinaa, D. V. Shtanskya, A. A. Voevodinb, A. Sanzc //Surface and Coatings Technology. − 2007. − T. 201. − №. 13. − C. 6176-6181.
- 48. Levashov, E. A. Nanoparticle dispersion-strengthened coatings and electrode materials for electrospark deposition / E. A. Levashov, P. V. Vakaev, E. I.

- Zamulaeva, A. E. Kudryashov, Yu. S. Pogozheva, D. V. Shtanskya, A. A. Voevodin, A. Sanzc // Thin Solid Films. 2006. T. 515. №. 3. C. 1161-1165.
- 49. Мержанов, А. Г. Процессы горения и синтез материалов: Монография / А. Г. Мержанов. Черноголовка: ИСМАН, 1999. 512 с.
- 50. Мержанов, А. Г. 40 лет CBC: счастливая судьба научного открытия / А. Г. Мержанов. Черноголовка: ИСМАН, 2007. 211 с. ISBN 978-5-901675-72-4.
- Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений / А. Г. Мержанов,
  И. П. Боровинская // ВХО, 1979. Т. ХХІV. № 3. С. 223-227.
- 52. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Сборник статей // Под ред. А.Е. Сычева. Черноголовка: Территория, 2001. 432 с.
- 53. Fehlhammer, W. P.Azide chemistry–an inorganic perspective, Part I metal azides: overview, general trends and recent developments / W. P.Fehlhammer, W. Beck // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. − 2013. − T. 639. − № 7. − C. 1053-1082.
- 54. Seok, W. K. Inorganic and Transition Metal Azides / W. K. Seok, T. M. Klapotke //Bulletin of the Korean Chemical Society. 2010. T. 31. №. 4. C. 781-788.
- 55. Evans, B. L. Physics and chemistry of the inorganic azides / B. L Evans., A. D. Yoffe, P. Gray //Chemical Reviews. 1959. T. 59. №. 4. C. 515-568.
- 56. Бирюков, А. С. Элементарные процессы при термическом разложении азида натрия / А. С. Бирюков, Е. Д. Булатов, С. А. Гридин // Химическая физика. 1985. Т. 4. №. 1. С. 79-87.
- 57. Nakamura, H. et Thermal analysis of sodium azide / H. Nakamura, K. Sakumoto, Y. Hara, K. Ochi //Journal of hazardous materials. − 1994. − T. 38. − №. 1. − C. 1-12.

- 58. Бичуров, Г. В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: Монография / Г. В. Бичуров, Л. А. Шиганова, Ю. В. Титова. М.: Машиностроение, 2012. 519 с. ISBN 978-5-94275-658-1.
- 59. Амосов, А. П. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристальных зерен до наноразмерных частиц / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов, А. Е. Сычев // Цветная металлургия, 2006. № 5. С. 9-22.
- 60. Titova, Y. V. Preparation of silicon-carbide nanopowder and compositions based on it using SHS azide technology / Y. V. Titova, A. P. Amosov, A. A. Ermoshkin, Y. M. Markov, T. N. Khusainova, A. V. Popova // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. − 2014. − T. 55. − №. 6. − C. 620-626.
- 61. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. Учеб. Пособ./ Под науч. ред. В. Н. Анциферова // М.: Машиностроение, 2007. 567с.
- 62. Amosov, A. P. Azide-based technologies / A. P. Amosov, G. V. Bichurov // Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Elsevier, 2017. C. 24-26.
- 63. Kerson, I. Obtaining the Nanostructured Nitride Composition TiN-BN Powder by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis from the Azide KBF4-NaN3-Na2TiF6 and" NH4BF4-NaN3-Na2TiF6 Systems / I. Kerson, L. Shiganova // Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2015. T. 698. C. 507-512.
- 64. Amosov, A. P. Azide SHS of highly dispersed powder of titanium carbonitride with intermediate partial nitriding or partial carburizing titanium powder / A. P. Amosov, Y. M. Markov //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019. T. 558. № 1. C. 012002.

- 65. Амосов, А. П. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошков нитридов / А. П. Амосов, Г. В Бичуров, Л. А. Шиганова, Ю. В Титова, П. Г. Бичурова, // Металлофизика, механика материалов, наноструктур и процессов деформирования. Металлдеформ-2009. 2009. С. 191-195.
- 66. Amosov, A. P. Self-propagating high-temperature synthesis of an aluminum nitride nanopowder from a Na3AlF6 + 3NaN3 + nAl powder mixture / A. P. Amosov, Y. V. Titova, D. A. Maidan, A. V. Sholomova // Russian journal of inorganic chemistry. − 2016. − T. 61. − №. 10. − C. 1225-1234.
- 67. Titova, Y. V. Self-propagating high-temperature synthesis of nanostructured aluminum nitride powder with the use of aluminum fluoride and sodium azide / Y. V. Titova, L. A. Shiganova, D. A. Maidan, G. V. Bichurov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. − 2014. − T. 55. − №. 2. − C. 177-181.
- 68. Titova, Y. V. Development of SHS azide technology of silicon carbide nanopowder / Y. V. Titova, A. Y. Illarionov, A. P. Amosov, D. A Maidan, K. S. Smetanin, // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. − IOP Publishing, 2017. − T. 177. − №. 1. − C. 012115.
- 69. Kondratieva, L. A. Chemical stages formation compositions nitride Si3N4-TiN, Si3N4-Bn и Si3N4-AlN in the mode of SHS-az / L. A. Kondratieva, G. V. Bichurov // Vestnik of Samara State Technical University. Technical Sciences Series.  $-2016. N_{\odot}. 3. C. 130-135.$
- 70. Titova, Y. V. Preparation of silicon-carbide nanopowder and compositions based on it using SHS azide technology / Y. V. Titova, A. P. Amosov, A. A. Ermoshkin, Y. M. Markov, T. N. Khusainova, A. V. Popova // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2014. T. 55. №. 6. C. 620-626.
- 71. Titova, Y. V. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide and silicon nitride nanopowders composition using sodium azide and halides / Y. V., Titova, A. P. Amosov, G. V. Bichurov, D. A. Maidan //Eurasian chemicotechnological Journal. 2014. T. 16. N0. 1. C. 41-48.

- 72. Amosov, A. P. Application of the nanopowder production of azide SHS technology for the reinforcement and modification of aluminum alloys / A. P. Amosov, Y. V. Titova, D. A. Maidan, A. A. Ermoshkin, I. Y. Timoshkin //Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2015. T. 56. № 2. C. 222-228.
- 73. Кузина, А.А. Применение нанопорошковых псевдолигатур Cu-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> для армирования алюминиевых сплавов / А.А. Кузина, А.П. Амосов, Ю.В. Титова // Современные материалы, техника и технологии. − 2019. − №. 4 (25).
- 74. Титова, Ю. В. Исследование ввода нанопорошка нитрида алюминия марки СВС-Аз в расплав алюминия для приготовления ex-situ композитов Al-(1-10%) AlN / Ю. В. Титова, Д. А. Майдан, И. Ю. Тимошкин //Современные материалы, техника и технологии. 2017. №. 6 (14).
- 75. Titova, Y. V. Azide SHS of aluminium nitride nanopowder and its application for obtaining Al-Cu-AlN cast nanocomposite / Y. V. Titova, A. V. Sholomova, A. A. Kuzina, D. A. Maidan, A. P. Amosov //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2016. T. 156. №. 1. C. 012037.
- 76. Иванов, В. Развитие электроискрового легирования как элемента науки о материалах / В. Иванов, Л Коневцов //Электронная обработка материалов. 2020. Т. 56. №. 5. С. 75-86.
- 77. Perla, V. R. Micromachining / V. R. Perla, K. J. Rathanraj //Advanced Manufacturing and Processing Technology. CRC Press, 2020. C. 67-110.
- 78. Ставицкий, Б. И. Из истории электроискровой обработки материалов /И. Б. Ставицкий // Электронная обработка материалов. 2010. №. 4 (264).
- 79. Самсонов,  $\Gamma$ .В. Электроискровое легирование металлических поверхностей / А. Д. Верхотуров,  $\Gamma$ . А. Бовкун, В. С. Сычев // Киев: Наукова думка, 1976, -219 с.
- 80. Сафронов, И. И. Электроэрозионные процессы на электродах и микроструктурно-фазовый состав легированного слоя. / И. И. Сафронов, И. В. Цуркан, В. В. Фатеев, А. В. Семенчук // Кишинев: Штиинца, 1999, 591 с.

- 81. Машков, Ю. К. Сущность метода электроискрового легирования / Ю. К. Машков, Д. Н. Коротаев, А. Е. Казанцева // Омский научный вестник. 2007. №. 2 (56).
- 82. Иванов, В. И. Основы универсальности и эффективности электроискрового легирования и перспективы его развития / В. И. Иванов, А. Е. Гитлевич, А. Ю. Костюков, Л. А. Коневцов // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. №. 2-2.
- 83. Игнатенко, Э. П. Формирование поверхностного слоя при электроискровом легировании легкоплавкими металлами / Э. П. Игнатенко, А. Д. Верхотуров, М. З. Маркман // Электронная обработка материалов. 1979. №. 3. С. 18-20.
- 84. Погожев, Ю. С. Дисперсноупрочненные наночастицами электродные материалы и покрытия на основе карбида титана: дис. канд. техн. наук: 05.16.06 / Погожев Юрий Сергеевич. М., 2006.
- 85. Агеев, Е. В. Использование отходов производства для повышения надёжности и ресурса режущего инструмента электроискровым легированием / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Д. Н. Романенко, А. А. Давыдов, В. И. Шкодкин, А. И. Фомин // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. №. 3-1. С. 82-88.
- 86. Гадалов, В. Н. Электроискровое легирование поверхности сплавов на основе никеля и титана / В. Н. Гадалов, С. Г. Емельянов, Н. М. Игнатенко, И. В. Ворначева, В. И. Савельев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2016. №. 1. С. 9-20.
- 87. 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. − 2013. − Т. 111. − № 2. − С. 155-159.
- 88. Кудряшов, А. Е. Перспективы применения технологии электроискрового легирования и СВС-электродных материалов для повышения стойкости

- прокатных валков / А. Е Кудряшов, Е. А. Левашов, Н. И. Репников, А. В. Макаров //Нанотехнологии: наука и производство. 2018. №. 2. С. 63-66.
- 89. Верхотуров, А. Д. Влияние природы электродных материалов на эрозию и свойства легированного слоя. Критерии оценки эффективности электроискрового легирования / А. Д. Верхотуров, В. И. Иванов, А. С. Дорохов, Л. А. Коневцов // Инженерные технологии и системы. 2018. Т. 28. № 3.
- 90. Kuznetsov, I. S. Analytical study of the appearance of heat sources on the surface of a part during electrospark alloying / I. S. Kuznetsov, Y. A. Kuznetsov, I. N. Kravchenko, A. V. Kolomeichenko, T. A. Labusova //Russian Metallurgy (Metally). − 2020. − T. 2020. − №. 13. − C. 1507-1512.
- 91. Koshuro, V. Metal oxide (Ti, Ta)-(TiO2, TaO) coatings produced on titanium using electrospark alloying and modified by induction heat treatment / V. Koshuro, M. Fomina, A. Fomin, I. Rodionov //Composite structures. 2018. T. 196. C. 1-7.
- 92. Padgurskas, J. Tribological properties of coatings obtained by electro-spark alloying C45 steel surfaces / J. Padgurskas, R. Kreivaitis, R. Rukuiža, V. Mihailov, V. Agafii, R. Kriūkienė, A. Baltušnikas //Surface and Coatings Technology. 2017. T. 311. C. 90-97.
- 93. Chang-bin, T. Electro-spark alloying using graphite electrode on titanium alloy surface for biomedical applications / T. Chang-bin, L, Dao-Xin, W. Zhan, G. Yang, //Applied Surface Science. − 2011. − T. 257. − №. 15. − C. 6364-6371.
- 94. Prakash, C. Potential of silicon powder-mixed electro spark alloying for surface modification of  $\beta$ -phase titanium alloy for orthopedic applications / C. Prakash, H. K. Kansal, B. S. Pabla, S. Puri //Materials Today: Proceedings. 2017. T. 4.  $\mathbb{N}$  9. C. 10080-10083.
- 95. Подлесов, В. В. Технологические основы СВС-экструзии / В. В. Подлесов, А. В. Радугин, А. М. Столин, А. Г. Мержанов // Инж.-физ. журнал. 1992. Т. 63. №. 5. С. 525-537.

- 96. Стельмах, Л. С. Математическое моделирование СВС-экструзии. Ч. 1. Тепловые модели / Л. С. Стельмах, А. М. Столин, А. Г. Мержанов // Инженерно-физический журнал. 1993. Т. 64. №. 3. С. 83.
- 97. Стельмах, Л. С. Реодинамика и теплообмен горячего компактирования порошковых материалов / Л. С. Стельмах, Н. Н. Жиляева, А. М. Столин // Инж. физ. журн. 1992. Т. 63. №. 5. С. 612.
- 98. Подлесов, В. В. СВС-экструзия электродных материалов и их применение для электроискрового легирования стальных поверхностей / В. В. Подлесов, А. М. Столин, А. Г. Мержанов //Инж.-физ. ж. − 1992. − Т. 63. − № 5. − С. 636-652.
- 99. Бучацкий, Л. М. Высокотемпературная реология СВС-материалов / Л. М. Бучацкий, А. М. Столин // Инженерно-физический журнал. 1992. Т. 63. №. 5. С. 593-612.
- 100. Шишкина, Т. Н. Микроструктура и свойства экструдированных СВС-материалов / Т. Н. Шишкина, В. В. Подлесов, А. М. Столин //Инженернофизический журнал. 1992. Т. 63. №. 5. С. 547-557.
- 101. Бажин, П.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования для получения композиционных материалов и изделий на основе тугоплавких соединений: дисс. док. техн. наук: 05.16.06. / Бажин Павел Михайлович. ИМЕТ, Москва, 2019. 380 с.
- 102. Homma, T. Fabrication of extraordinary high-strength magnesium alloy by hot extrusion / T. Homma, N. Kunito, S. Kamado // Scripta Materialia. -2009. T. 61. No. 6. C. 644-647.
- 103. Shao, P. Effect of hot extrusion temperature on graphene nanoplatelets reinforced Al6061 composite fabricated by pressure infiltration method / P. Shao, G. Chen, B. Ju, , W. Yang, , Q. Zhang, Z. Wang, G. Wu //Carbon. 2020. T. 162. C. 455-464.

- 104. Wang, B. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Ca-Zr alloy fabricated by hot extrusion-shearing process / B. Wang, F. Wang, Z. Wang, L. Zhou, Z. Liu, P. Mao //Materials Science and Engineering: A. 2020. T. 795. C. 139937.
- 105. Баженов, В. Е. Исследование свойств бронзы БрО10С2Н3, полученной наполнительным литьем, непрерывным литьем вверх и горячей экструзией / В.Е. Баженов, А.Ю. Титов, И.В. Шкалей, А.В. Санников, С.А. Таволжанский, А.М. Мезрин, А.В. Колтыгин, А.А. Никитина, И.В. Плисецкая, В.Д. Белов, В.А. Юдин //Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. №. 3. С. 24-36.
- 106. Столин, А. М. Получение наноструктурных композиционных керамических материалов и изделий в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А. М. Столин, П. М. Бажин, М. И. Алымов // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 9-10. С. 6-18.
- 107. Bazhin, P. M. Preparation of nanostructured composite ceramic materials and products under conditions of a combination of combustion and high-temperature deformation (SHS extrusion) / P. M. Bazhin, A. M. Stolin, M. I. Alymov // Nanotechnologies in Russia. -2014. T. 9. No. 11. C. 583-600.
- 108. Bazhin, P. M. Peculiarities of the production of elongated items from a ceramic material with nanoscale structure by the SHS extrusion method / P. M. Bazhin, A. M. Stolin, M. I. Alymov, A. P. Chizhikov // Inorganic Materials: Applied Research. -2015. -T. 6. -N. 2. -C. 187-192.
- 109. Konstantinov, A.S. Regularities of the Effect of Process Parametrs of SHS-Extrusion on the Structure and Properties of LongDimensional Rods from TiB/30 wt. % Ti Materials / A.S. Konstantinov, M. S. Antipov, P. M. Bazhin, A. M. Stolin // Advanced Materials and Technologies. − 2020. − V. 19. − № 3. − P. 64-67. DOI: 10.17277/amt.2020.03.pp.064-067

- 110. Константинов, А. С.СВС-экструзия длинномерных стержней на основе ТіВ/Ті / А. С. Константинов, А. В. Болоцкая, П. М. Бажин, А. М. Столин // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2017. № 4 (56).
- 111. Бажин, П. М. Получение керамических материалов на основе  $TiC-W_2C-$  Со методом СВС-экструзии / П. М. Бажин, А. С. Савельев, А. М. Столин, А. В Аборкин // Новые огнеупоры. 2017. № 1. С. 21-24.
- 112. Кошкин, Г. А.Металлокерамические электроды для электроискрового легирования, полученные с помощью технологии СВС-экструзии / Г. А. Кошкин, Ч. Г. Пак // Инновации технических решений в машиностроении и транспорте. 2016. С. 284-287.
- 113. Титов, Н. В. Использование СВС-электродов на основе TiC-W<sub>2</sub>C для повышения ресурса рабочих органов плугов / Н. В. Титов, А. М. Столин, П. М. Бажин // Сборник научных материалов Всероссийской с международным участием Школы-семинара по структурной макрокинетике для молодого ученого имени академика А.Г. Мержанова. − 2018. − №. 16. − С. 72-74.
- 114. Бажин, П. М. Структура, свойства и применение защитных металлокерамических покрытий, полученных электроискровым легированием и электродуговой наплавкой / П. М. Бажин, А. М. Столин, А. П. Чижиков, М. И. Алымов, Д. В. Кузнецов //Новые огнеупоры. 2017. №. 8. С. 31-36.
- 115. Ranjan, A. Investigation on Wear Characteristics of TiBFe Composites Containing 10 at.% Boron and 10-30 at.% Iron / A. Ranjan, R. Tyagi, V. Jindal, K. S. R. Chandran //Journal of Materials Engineering and Performance. − 2020. − T. 29. − №. 10. − C. 6333-6342.
- 116. Andrievski, R. A. Temperature dependence of the Young's modulus of the composite TiB2-Fe / R. A. Andrievski, B. U. Asanov //Journal of materials science letters. 1991. T. 10. №. 3. C. 147-178.

- 117. Tanaka, K. Phase equilibria in TiB 2-reinforced high modulus steel / K. Tanaka, T. Saito //Journal of phase equilibria. − 1999. − T. 20. − №. 3. − C. 207-214.
- 118. Andrievski, R. A. Short-time creep investigation of TiB2-Fe composite / R. A. Andrievski, I. F. Baiman //Journal of materials science letters. − 1992. − T. 11. − №. 24. − C. 1661-1662.
- 119. Cha, L. Interface structure and chemistry in a novel steel-based composite Fe–TiB2 obtained by eutectic solidification / L. Cha, S. Lartigue-Korinek, M. Walls, L. Mazerolles //Acta materialia. 2012. T. 60. №. 18. C. 6382-6389.
- 120. Wang, G. Thermodynamic Study on Self-propagating High Temperature Synthesis of TiB 2/Fe Composites / G. Wang, Y. Li, Y. Gao, L. Niu.//Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. − 2019. − T. 34. − №. 4. − C. 769-773.
- 121. Kawazoe, Y. 3 References for 2 / Y. Kawazoe // Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys. Springer, Berlin, Heidelberg. –1997. C. 269-296.
- 122. Yan, X. Site preference, thermodynamic, and magnetic properties of the ternary Laves phase Ti (Fe1–xAlx) 2 with the crystal structure of the MgZn2-type / X. Yan, X. Chen, A. Grytsiv, V. T. Witusiewicz, P. Rogl, R. Podloucky, V. Pomjakushin, G. Giester // International journal of materials research. 2006. T.  $97. N_{\odot}$ . 4. C. 450-460.
- 123. Merzhanov, A.G. Dynamic X-RAY diffraction of phase formation during self-propagation high-temperature synthesis / A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, V.I. Ponomarev, I.O. Khomeko, Y.V. Zanevskii, S.P. Chernenko, L.P. Smykov, G.A. Cheremukhina // Dokl. Akad. Nauk. 1992. vol. 328. P. 72.
- 124. Decker, B. F. The crystal structure of TiB / B. F. Decker, J. S. Kasper //Acta Crystallographica. 1954. T. 7. №. 1. C. 77-80.

- 125. Madtha, S. Physical and mechanical properties of nanostructured titanium boride (TiB) ceramic / S. Madtha, C. Lee, K. S. Ravi-Chandran. // Journal of the American Ceramic Society. 2008. T. 91. №. 4. C. 1319-1321.
- 126. Cao, G. Elastic properties of titanium monoboride measured by nanoindentation / G. Cao, L. Geng, M. Naka //Journal of the American Ceramic Society. 2006. T. 89. №. 12. C. 3836-3838.
- 127. Hu, J. Microstructure of face centered cubic (fcc) TiB powder synthesized by boronizing of Ti powder / J. Hu, X. Dong, S. Tosto //Journal of the American Ceramic Society. 2012. T. 95. №. 7. C. 2089-2092.
- 128. Post, B. Borides of some transition metals/ B. Post, F. W. Glaser // The Journal of Chemical Physics.  $-1952. T. 20. N_{\odot}. 6. C. 1050-1051.$
- 129. Kovalev, D. Y. Phase Formation in the SHS of a Ti–B Mixture with the Addition of Si3N4 / D. Y. Kovalev, A. S. Konstantinov, S. V. Konovalikhin, A. V Bolotskaya //Combustion, Explosion, and Shock Waves. − 2020. − T. 56. − №. 6. − C. 648-654.
- 130. Ковалев, Д. Ю. и др. Фазообразование при СВС смеси Ті-В с добавкой  $Si_3N_4$  / Д. Ю. Ковалёв, А. С. Константинов, С. В. Коновалихин, А. В. Болоцкая // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. №. 6. С. 33-39.
- 131. Bolotskaia, A. V. The effect of aluminum nitride nanoparticles on the structure, phase composition and properties of materials of the Ti-B-Fe system obtained by SHS-extrusion / A. V. Bolotskaia, M. V. Mikheev, P. M. Bazhin, A. M. Stolin, // Letters on Materials. − 2020. − T. 10. − № 1. − C. 43-47.
- 132. Болоцкая, А. В. Получение методом СВС-экструзии компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B–Fe, модифицированных наноразмерными частицами AlN / A. В. Болоцкая, М. В. Михеев // Новые огнеупоры. 2020. N6. C. 51-55.
- 133. Bolotskaya, A. V. Preparation by SHS-Extrusion Method of Compact Ceramic Electrode Materials Based on Ti-B-Fe System Modified with Nanosized

- AlN Particles / A. V. Bolotskaya, M. V. Mikheev //Refractories and Industrial Ceramics.  $-2020. T. 61. N_{\odot}. 3. C. 336-340.$
- 134. Болоцкая, А. В. Получение методом СВС-экструзии компактных керамических материалов на основе системы Ті–В, модифицированных наноразмерными частицами Si3N4 / А. В. Болоцкая, М. В. Михеев, П. М. Бажин, А. М. Столин, Ю. В. Титова, // Новые огнеупоры. 2021. №. 5. С. 123-135.
- 135. Bolotskaya, A. V. Preparation by SHS-Extrusion Method of Compact Ceramic Materials Based on the Ti–B System Modified with Nanosize Si3N4 Particles / A. V. Bolotskaya, M. V. Mikheev, P. M. Bazhin, A. M. Stolin, Y. V. Titova //Refractories and Industrial Ceramics. 2021. T. 62. № 3. C. 305-308.
- 136. Болоцкая, А. В. Влияние наночастиц нитрида алюминия на структуру, фазовый состав и свойства материалов на основе TiB/Ti, полученных методом CBC-экструзии / А. В. Болоцкая, М. В. Михеев, П. М. Бажин, А. М. Столин, Ю. В. Титова, // Перспективные материалы. 2019. №. 1. С. 73-80.
- 137. Bolotskaia, A. V. The influence of aluminum nitride nanoparticles on the structure, phase composition, and properties of TiB/Ti-based materials obtained by SHS extrusion / A. V. Bolotskaya, M. V. Mikheev, P. M. Bazhin, A. M. Stolin, Y. V. Titova // Inorganic Materials: Applied Research. − 2019. − T. 10. − №. 5. − C. 1191-1195.
- 138. Верхотуров, А.Д. Технология электроискрового легирования металлических поверхностей / А.Д. Верхотуров, И.М. Муха // Киев: Техника, 1982. С. 182.
- 139. Чижиков, А. П. СВС-экструзия оксидной керамики, дисперсноупрочненной частицами боридов и карбидов: дисс. канд. техн. наук: 01.04.17. / Чижиков Андрей Павлович. – ИСМАН, Черноголовка, 2019. – 138 с.

140. Бажин, П. М. Керамические электроискровые покрытия, полученные СВС-электродами на основе МАХ-фазы Ті-АІ-С / П. М. Бажин, П. А. Столин, А. М. Столин, С. Н. Галышев, Н. Г. Зарипов, А. Д. Прокопец, И. Р. Аверичева // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2018. — Т. 14. — №. 8. — С. 359-362.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

