

Болоцкая Анастасия Вадимовна

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

Специальность 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

Научный руководитель

Бажин Павел Михайлович
доктор технических наук,
заместитель директора по научной работе ИСМАН

Официальные оппоненты

Шляпин Сергей Дмитриевич
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры
материаловедения и технологии обработки материалов, Федеральное
государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования Московский авиационный институт (национальный
исследовательский университет), г. Москва

Севостьянов Михаил Анатольевич
кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории прочности и пластичности металлических и
композиционных материалов и наноматериалов, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук, г. Москва

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«**Федеральный исследовательский центр химической физики**
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук», г. Москва

Защита диссертации состоится « 29 » июня 2022 года в 10.00 на заседании диссертационного
совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН), по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
http://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/bolotskaia-a.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01.

Автореферат разослан «_____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

На сегодняшний день для увеличения ресурса работы металлорежущего инструмента и деталей машин, подвергающихся интенсивному износу, широко используется метод электроискрового легирования (ЭИЛ). К главным достоинствам метода ЭИЛ можно отнести малый расход упрочняющего электрода, возможность многократного 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.

Широкое применение ЭИЛ 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 возможности для получения керамических и металлокерамических электродных материалов открывает применение энергоэффективного метода - самораспространяющегося 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. До настоящей работы 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_a, 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–Fe наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния, полученных по азидной технологии СВС, на характеристики горения (температуру и скорость горения) в зависимости от массового соотношения исходных компонентов.

2. Установить методом времязрешающей 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 , AlN), 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 систем Ti – B – Fe, (Ti – B – Fe) + 5 масс.% AlN, Ti – B, (Ti – B) + 5 масс.% Si_3N_4 в режиме СВС в среде гелия. Установлена стадийность процессов фазо- и структурообразования в волне горения в режиме СВС. Показано, что добавление 5 масс.% Si_3N_4 в систему Ti – B приводит к изменению концентрационного соотношения в расплаве Ti – B, формирующегося в волне горения. Предполагается, что выделяющаяся в расплаве в виде дисперсных включений фаза TiN, становится центром

кристаллизации TiB, который наследует ее кубическую структуру. Добавление 5 масс.% AlN в систему (Ti – В – Fe) приводит к формированию интерметаллидной матрицы FeTi - Fe₃Ti₃O_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-электродами 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–В–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–В и Ti–В–Fe при горении в режиме СВС.

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 СВС для систем на основе Ti – В и Ti – В – 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 – В – Fe + (0-23 масс.%) AlN; Ti – В + (0-10 масс.%) Si₃N₄; Ti – В + (0-5 масс.%) AlN, в условиях, моделирующих метод СВС-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 материалобразующего 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 физико-механических 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ литературы, соответствующей тематике диссертационной работы. Литературный обзор включает в себя описание различных видов модифицирования материалов. Представлены современные методики управления физико-механическими характеристиками материалов, осуществляющиеся за счет введения наноразмерных частиц в объем материалов и(или) за счет модифицирования поверхности материалов путем нанесения защитных покрытий.

Во второй главе приведены объекты исследования и их характеристики, описано оборудование, используемое в работе и методики проведения экспериментов. Также приведены методики исследования получаемых образцов, включающих в себя - изучение микроструктуры, фазового состава и физико-механических характеристик полученных материалов и покрытий на их основе. Все исследования проводились при помощи стандартных взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик.

Объектами исследования являлись шихтовые смеси, обеспечивающие получение в режиме СВС-композиций, состоящих из основной износостойкой фазы – боридов и диборидов титана и матричной фазы (металлическая, либо интерметаллидная связка), с добавками в исходную шихту наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния, полученных по азидной технологии СВС. Составы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы, используемые в работе

Обозначение системы	Массовая доля компонентов, масс. %
Ti – B – Fe	0,57 Ti – 0,13 B – 0,3Fe
(Ti – B – Fe) + 3 масс. % AlN	0,55 Ti – 0,13 B – 0,29Fe – 0,03AlN
(Ti – B – Fe) + 5 масс. % AlN	0,55 Ti – 0,12 B – 0,28 Fe – 0,05AlN
(Ti – B – Fe) + 10 масс. % AlN	0,51 Ti – 0,12 B – 0,27 Fe – 0,1 AlN
(Ti – B – Fe) + 15 масс. % AlN	0,49 Ti – 0,11 B – 0,25 Fe – 0,15 AlN
(Ti – B – Fe) + 23 масс. % AlN	0,44 Ti – 0,1 B – 0,23 Fe – 0,23 AlN
Ti – B	0,87 Ti – 0,13 B
(Ti – B) + 5 масс. % Si ₃ N ₄	0,83 Ti – 0,12 B – 0,05 Si ₃ N ₄
(Ti – B) + 10 масс. % Si ₃ N ₄	0,78 Ti – 0,12 B – 0,1 Si ₃ N ₄
(Ti – B) + 3 масс. % AlN	0,84 Ti – 0,13 B – 0,03 AlN
(Ti – B) + 5 масс. % AlN	0,83 Ti – 0,12 B – 0,05 AlN

Третья глава посвящена изучению процессов фазообразования материалов на основе боридов титана в режиме СВС методом времяразрешающей рентгеновской дифракции TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction). Основной задачей являлось установление динамики изменения фазового состава систем: Ti – B – Fe, (Ti – B – Fe) + 5 масс. % AlN, Ti – B, (Ti – B) + 5 масс. % Si₃N₄ при горении в режиме СВС.

Существуют две группы металлокерамических материалов (МКМ) на основе боридов титана: TiB₂ – MB и TiB – MB (MB – металлическая связка, metal binder). Для использования боридных МКМ в качестве износостойких покрытий, эксплуатируемых в условиях повышенных температур, более предпочтительно упрочнение фазой TiB₂, твердость (HV~25-34 ГПа) и модуль упругости (E~540-570 ГПа) которой существенно превышают твердость (HV~18 ГПа) и модуль упругости TiB (E~370-425 ГПа). Преимуществом системы Ti–B–Fe является существование двухфазных областей TiB₂–Fe, TiB₂–Fe₂Ti и TiB₂–TiFe, т.е. фазы в псевдобинарных системах TiB₂–MB термодинамически стабильны при любом соотношении керамической и металлической фаз. На рисунке 1 представлена дифракционная картина горения системы Ti – B – Fe в среде гелия и дифрактограмма синтезированного материала.

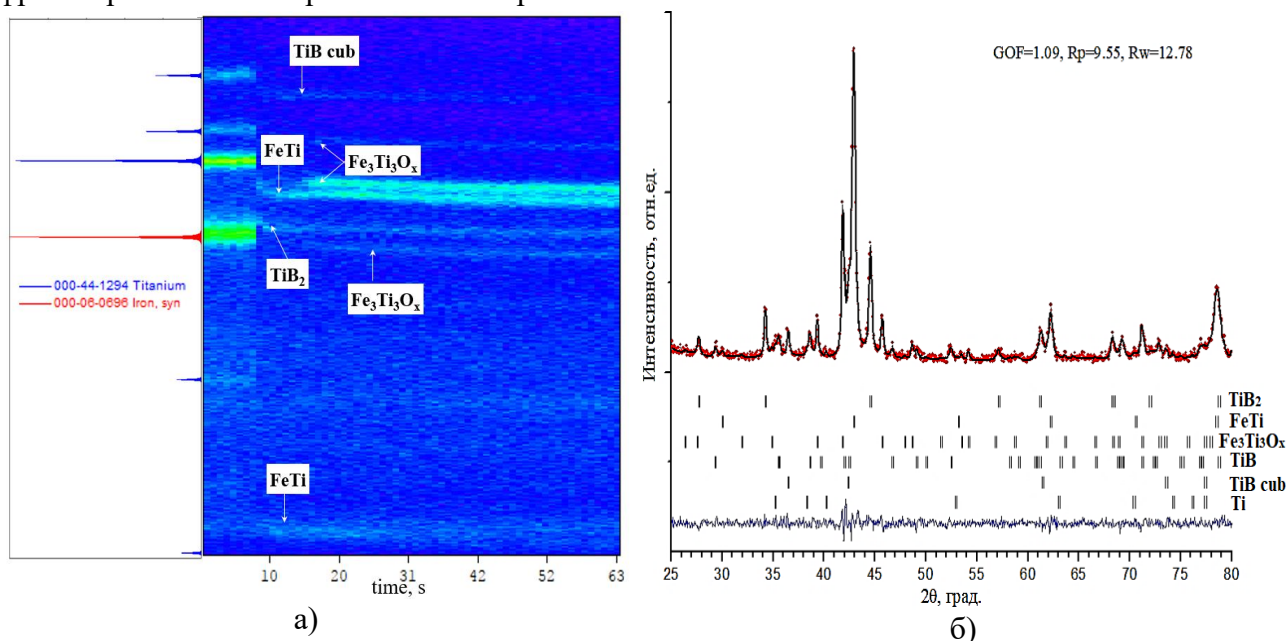


Рисунок 1 - а) Дифракционная картина горения системы Ti – B – Fe в среде гелия, б) дифрактограмма синтезированного материала

Т.к. скорость горения высока (~15 мм/с), то фронт реакции проходит облучаемую область шириной ~2 мм за время около 130 мс. Сразу после исчезновения исходных рефлексов Ti и Fe на дифракционном поле появляется интенсивный рефлекс TiB₂. Через 1 с появляется рефлекс интерметаллида FeTi, интенсивность которого увеличивается в течение 5 с, при этом на термограмме наблюдается изотермический участок, свидетельствующий о выделении теплоты кристаллизации FeTi (T_{пл} = 1430 °С). Через 7 с после прохождения волны горения наблюдается рефлекс Fe₃Ti₃O_x (x=0÷1) (T_{пл}~1300°С). На дифракционном поле также наблюдается появление слабого рефлекса TiB sub. Его низкая интенсивность не позволяет достоверно определить момент его формирования в волне горения или после прохождения фронта. РФА продукта горения (рис. 1б) показал, что полученный материал содержит преимущественно интерметаллид FeTi и фазу TiB₂. В таблице 2 представлен фазовый состав продуктов горения (масс.%) системы Ti–B–Fe.

Таблица 2 - Результаты количественного фазового анализа для системы Ti – B – Fe

Исходный состав, массовые доли	Фазовый состав (масс.%)						
	TiB ₂	FeTi	Fe ₃ Ti ₃ O	TiB	TiB sub	Ti	(FeAl) ₂ Ti
	P6/mmm	Pm-3m	Fd-3m	Pmcn	Fm-3m	P6 ₃ /m mc	P6 ₃ /mmc
0,57Ti – 0,13B – 0,3Fe	24,5	42,7	22,5	1,4	7,4	1,5	0

Из литературного обзора установлено, что повышение эксплуатационных характеристик боридных МКМ возможно путем введения наноразмерных добавок. В исходную систему на основе Ti–B–Fe были введены наноразмерные частицы AlN. На рисунке 2 представлена дифракционная картина горения системы (Ti–B–Fe) + 5 масс.% AlN в среде гелия и дифрактограмма синтезированного материала.

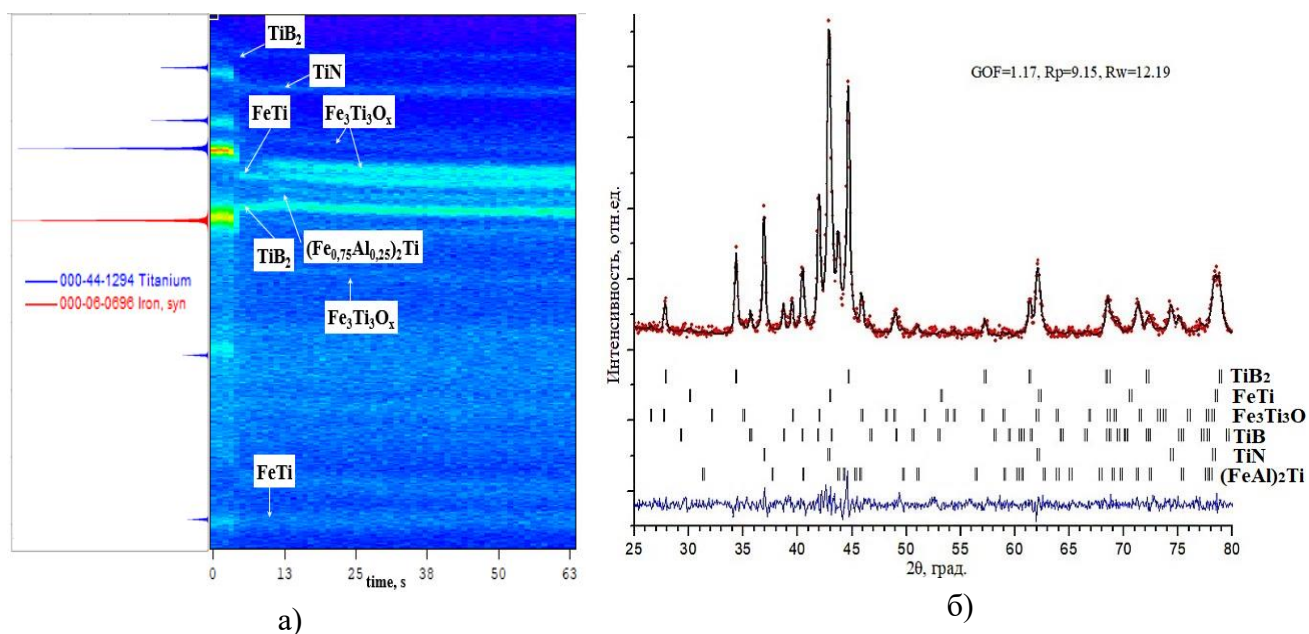


Рисунок 2 - а) Дифракционная картина горения системы (Ti – B – Fe) + 5 масс.% AlN в среде гелия, б) дифрактограмма синтезированного материала

Динамика фазообразования системы с добавкой наноразмерных частиц AlN близка к динамике горения смеси без AlN, однако 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 $(\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25})_2\text{Ti}$, наличие которого подтверждается в продукте горения после охлаждения. В таблице 3 представлен фазовый состав продуктов горения (масс.%) системы (Ti–B–Fe) + 5 масс.% AlN.

Таблица 3 – Результаты количественного фазового анализа для системы (Ti – B – Fe) + 5 масс.% AlN

Исходный состав, массовые доли	Фазы						
	TiB ₂	FeTi	Fe ₃ Ti ₃ O	TiB	TiN	Ti	(FeAl) ₂ Ti
	P6/mmm	Pm-3m	Fd-3m	Pmcn	Fm-3m	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mmc
0,55Ti – 0,12B – 0,28Fe – 0,05AlN	24,8	14,6	16,8	0,8	19,5	0	23,5

В случае композитов TiB – MB в качестве металлической связки преимущественно используется Ti или его сплавы. Достоинством двухфазной системы TiB – Ti является ее термодинамическая стабильность и близость коэффициентов термического расширения TiB и Ti – $7.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $8.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно. На рисунке 3 представлена дифракционная картина горения системы Ti – B в среде гелия и дифрактограмма синтезированного материала.

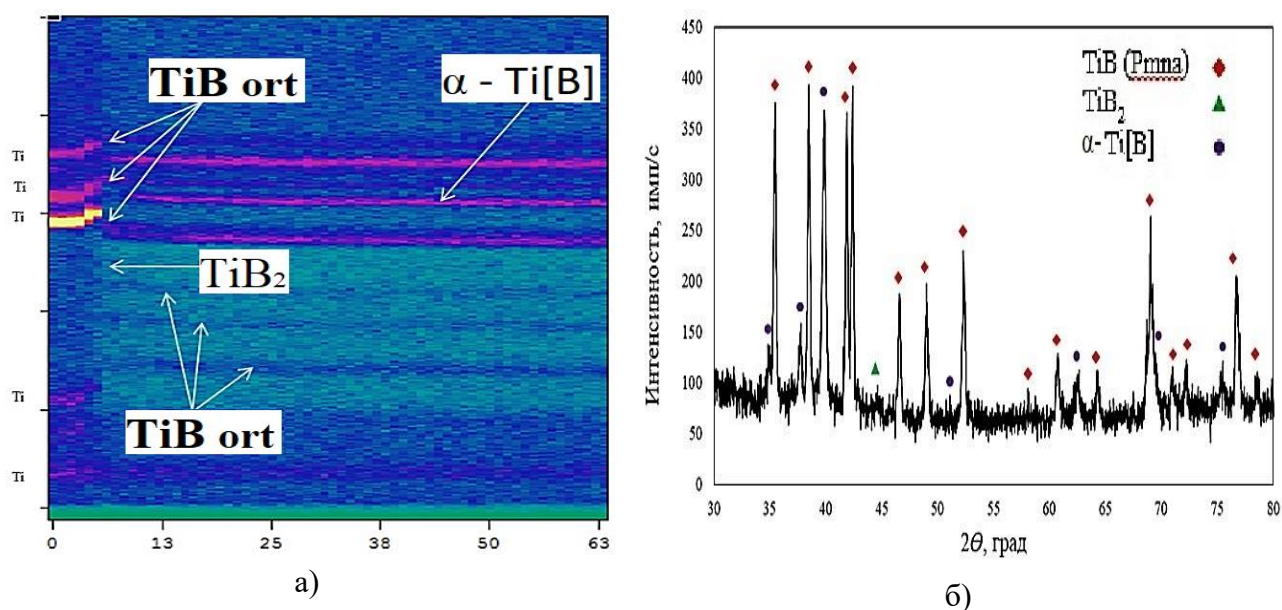


Рисунок 3 - а) Дифракционная картина горения системы Ti – B в среде гелия, б) дифрактограмма синтезированного материала

Из рисунка 3 видно, что в момент прохождения фронта горения через область съемки (4 – 5 с) 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. Далее на дифракционном поле возникают интенсивные линии, по значениям угла которых можно сделать вывод об образовании орторомбического TiB. Кроме того, заметна слабоинтенсивная линия фазы TiB₂, которая через 1 секунду исчезает с дифракционного поля. Отсюда можно сделать вывод о том, что кристаллизация моноборида титана происходит согласно фазовой диаграмме Ti – B. Состав расплава близок к

точке перитектики, что подтверждается наличием слабоинтенсивной линии, соответствующей фазе TiB_2 , 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 $\alpha-Ti$. Согласно фазовой диаграмме при температуре $1540\text{ }^{\circ}C$ начинает кристаллизоваться эвтектика $\beta-Ti - TiB$. Однако, на дифракционном поле отсутствуют линии фазы $\beta-Ti$. В таблице 4 представлен фазовый состав продуктов горения (масс.%) системы (Ti–B).

Таблица 4 - Результаты количественного фазового анализа для системы Ti–B

Исходный состав, массовые доли	TiB (Pmna)	TiB ₂	Ti[B] _x
0,87Ti – 0,13B поверхность	48	4	48
0,87Ti – 0,13B объём	64	4	32

На рисунке 4 представлена дифракционная картина горения системы (Ti – B) + 5 масс.% Si_3N_4 в среде гелия и дифрактограмма синтезированного материала. Установлено, что при прохождении фронта горения наблюдается смещение, а затем уменьшение до уровня фона интенсивности дифракционных линий титана. Далее возникают интенсивные рефлексы фазы TiB_2 , и фазы кубического TiB. Интенсивность рефлексов образовавшегося TiB_2 , в отличие от горения смеси без добавки, значительно превышает фон. В течение 3-4 с происходит снижение интенсивности рефлекса TiB_2 , однако он не исчезает с дифракционного поля. Одновременно наблюдается рост интенсивности линий кубического TiB. Необходимо отметить, что структуры TiN и TiB относятся к структурному типу B1 и имеют близкий параметр ячейки. Вследствие этого на дифракционном поле линии TiN и TiB накладываются друг на друга. На основе дифракционных данных невозможно судить о количественном соотношении фаз TiN и TiB.

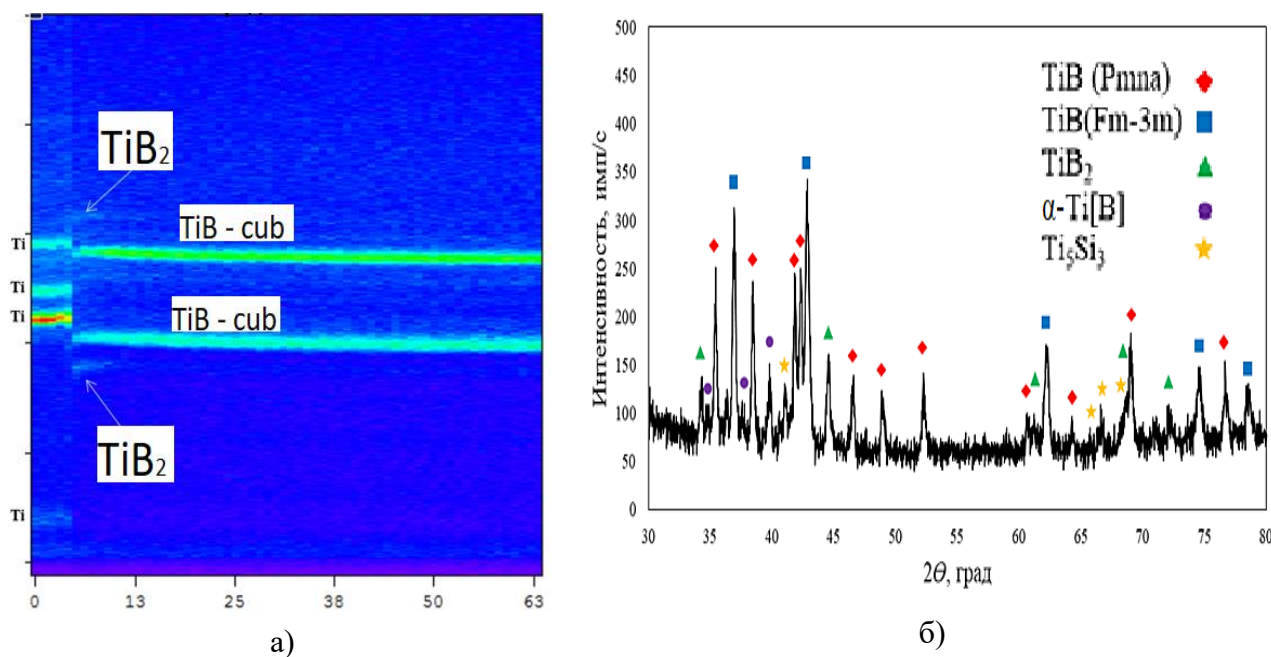


Рисунок 4 - а) Дифракционная картина горения системы (Ti – B) + 5 масс.% Si_3N_4 в среде гелия, б) дифрактограмма синтезированного материала

В таблице 5 представлен фазовый состав продуктов горения (масс.%) системы (Ti–B) + 5 масс.% AlN.

Таблица 5 - Результаты количественного фазового анализа для системы (Ti–B) + 5 масс.% Si₃N₄

Исходный состав, массовые доли	Фазы				
	TiB (Pmna)	TiB (Fm-3m)	TiB ₂	α-Ti[B]	Ti ₅ Si ₃
0,83Ti – 0,12B – 0,05Si ₃ N ₄ поверхность	20	63	3	5	9
0,83Ti – 0,12B – 0,05Si ₃ N ₄ объем	36	29	9	11	15

Четвертая глава посвящена изучению влияния добавления в исходную шихту наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния на структуру, фазовый состав и физико-механические свойства керамических материалов, полученных СВС-экструзией. В таблице 6 представлены экспериментально полученные характеристики горения изучаемых систем.

Таблица 6 - Характеристики горения исследуемых составов

Массовая доля компонентов	Масса заготовки, г	Высота, мм	Диаметр, мм	Относительная плотность	T _{гор} , °C	Скорость горения, мм/с
0,57Ti – 0,13B – 0,3Fe	29	21	25	0,63	1790-1900	16,5
0,55Ti – 0,13B – 0,29Fe – 0,03AlN	29	22	25		1760-1825	11,5
0,55Ti – 0,12B – 0,28Fe – 0,05AlN	29	21	25		1650-1780	9
0,51Ti – 0,12B – 0,27Fe – 0,1AlN	30	22	25		1625-1730	7,5
0,49Ti – 0,11B – 0,25Fe – 0,15AlN	29	22	25		1470-1585	2,5
0,44Ti – 0,1B – 0,23Fe – 0,23AlN	30	23	25		1425-1450	1,4
0,87Ti – 0,13B	25	23	25	0,55	1750-1800	12
0,86Ti – 0,13B – 0,01 Si ₃ N ₄	25	22	25		1665-1960	12
0,85Ti – 0,13B – 0,02 Si ₃ N ₄	25	23	25		1830-1960	12
0,84Ti – 0,13B – 0,03 Si ₃ N ₄	25	23	25		1850-1930	12,5
0,84Ti – 0,12B – 0,04 Si ₃ N ₄	25	23	25		1830-1980	12,5
0,83Ti – 0,12B – 0,05 Si ₃ N ₄	25	23	25		1910-2000	12,5
0,81 Ti – 0,12B – 0,07 Si ₃ N ₄	25	23	25		1760-1840	8
0,78 Ti – 0,12B – 0,1 Si ₃ N ₄	25	23,5	25	1630-1690	4,5	
0,86Ti – 0,13B – 0,01AlN	30	27	25	0,56	1730-1800	11,5
0,85Ti – 0,13B – 0,02AlN	30	27	25		1740-1790	11
0,84Ti – 0,13B – 0,03AlN	30	27	25		1750-1800	10
0,84Ti – 0,12B – 0,04AlN	30	27	25		1710-1780	8,5
0,83Ti – 0,12B – 0,05AlN	30	27	25		1680-1750	8

При горении в режиме СВС состава Ti–B–Fe предельно допустимым содержанием наноразмерных частиц нитрида алюминия является 23 масс.%, при превышении которого система

становится низкоэкзотермичной, фронт горения становится нестабильным, затухающим, и может не доходить до края шихтовой заготовки. Также стоит отметить, что для системы Ti–B введение наноразмерных частиц нитрида кремния до 5 масс.% приводит к повышению температуры горения на 100-150 °С, при этом скорость горения остается неизменной. Введение наноразмерных частиц нитрида алюминия в систему Ti–B, приводит к снижению скорости горения, при этом температура горения снижается на 50-100 °С. Благодаря полученным данным возможно спрогнозировать область оптимальных значений времени задержки – важного технологического параметра процесса СВС – экструзии.

Для всех систем были установлены оптимальные технологические режимы (время задержки, давление прессования, скорость плунжера пресса) и конструкционные параметры (угол конусной части формующей матрицы, длина формующего пояса, наличие кварцевого калибра) процесса СВС-экструзии. В результате были получены длинномерные стержни без видимых поверхностных микро- и макродефектов.

Для образцов всех составов проведена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА) и энергодисперсионный анализ (ЭДА), проведено исследование равномерности распределения структурных составляющих по длине и сечению полученных образцов. Установлено, что введение наноразмерных частиц нитрида алюминия в систему Ti–B–Fe, оказывает существенное влияние на структуру и фазовый состав получаемых материалов. На рисунке 5 представлены результаты рентгенофазового анализа состава (Ti–B–Fe) + n масс.% AlN, где n = 0-15.

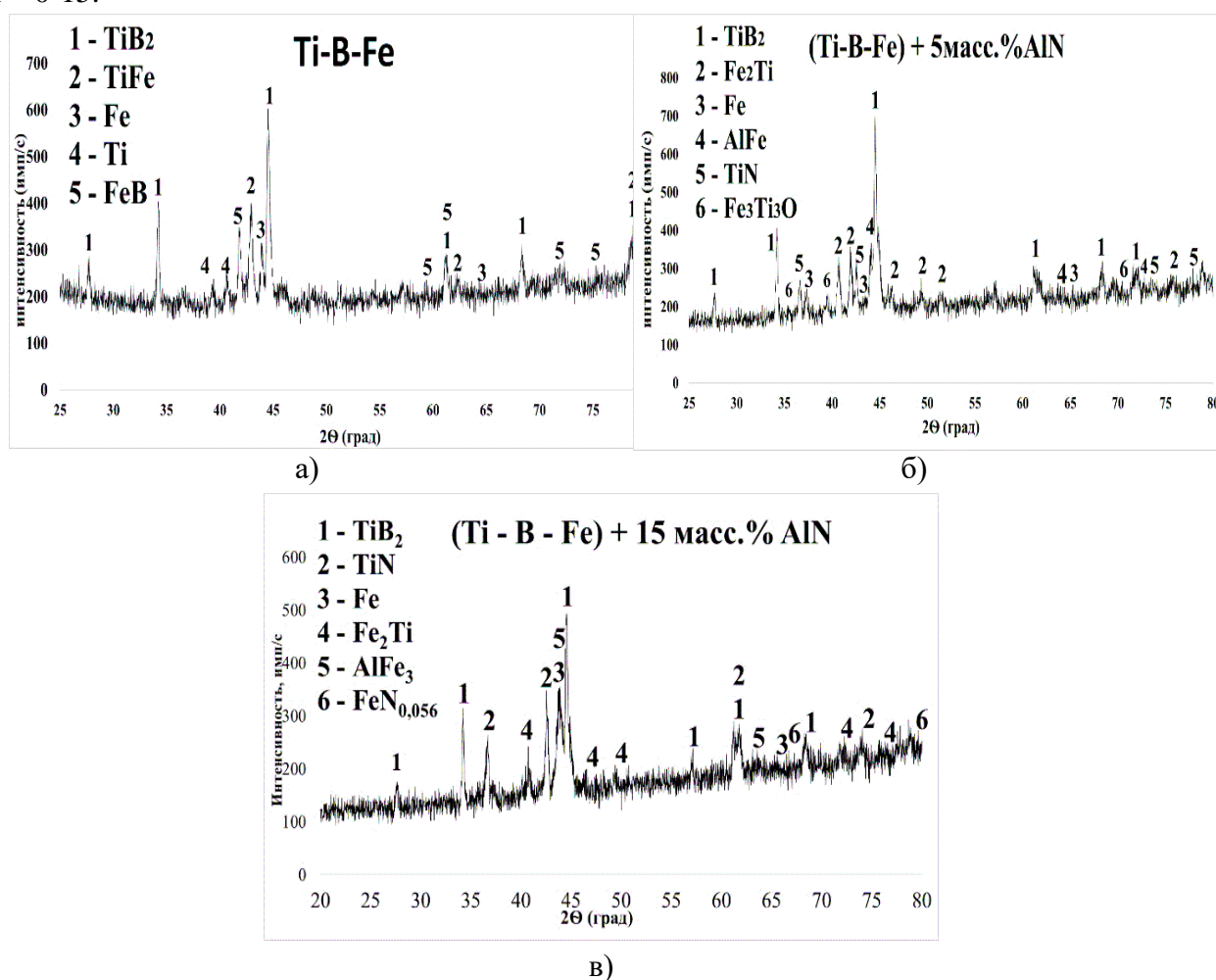


Рисунок 5 – Результаты РФА материала состава (Ti–B–Fe) + n масс.% AlN
а) без AlN, б) + 5 масс.% AlN, в) + 15 масс.% AlN

На рисунке 6 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии материала состава (Ti–B–Fe) + n масс.% AlN, где n = 0-15.

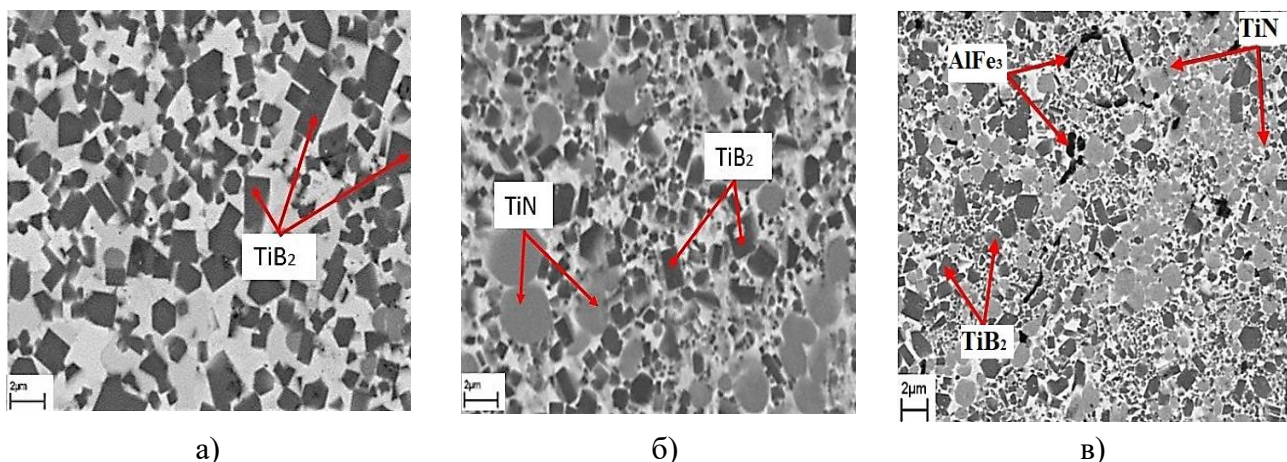
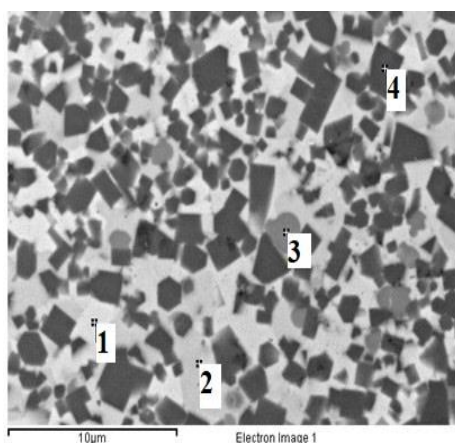
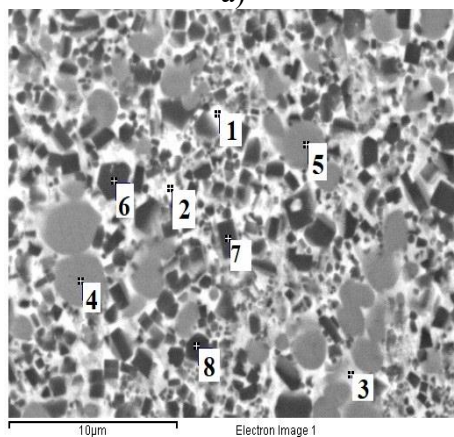


Рисунок 6 – Результаты СЭМ материала состава (Ti–B–Fe) + n масс.% AlN
а) без AlN, б) + 5 масс.% AlN, в) + 15 масс.% AlN

Добавление 5 масс.% AlN снижает размер зерна основной фазы TiB₂ от 0,9-2 µm до 0,6-1 µm и приводит к образованию фазы TiN с размером зёрен ~ 2 µm. Добавление 15 масс.% AlN снижает размер зёрен TiB до 0,1-1,8 µm, а средний размер зёрен фазы TiN возрастает до 1,5-3 µm. На рисунке 7 представлены результаты энергодисперсионного анализа состава (Ti–B–Fe) + 0 (10) масс.% AlN.



Зона	Масс.%			
	B	N	Ti	Fe
1	-	-	40	60
2	-	-	52	48
3	-	6	93	1
4	30	-	70	-



Зона	Масс.%				
	B	N	Al	Ti	Fe
1	-	-	2	40	58
2	-	-	2	41	57
3	-	-	1	56	43
4	-	8	-	79	13
5	-	5	-	78	17
6	19	-	-	79	2
7	17	-	-	80	3
8	19	-	-	77	4

Рисунок 7 – Результаты СЭМ и ЭДА состава (Ti–B–Fe) + n масс.% AlN
а) без AlN, б) + 10 масс.% AlN

Из результатов РФА, СЭМ и ЭДА видно, что добавление наноразмерных частиц нитрида алюминия в количестве 3-5 масс.% приводит к образованию новых фаз: TiN и небольшого количества Fe₂B. Все упрочняющие фазы расположены в интерметаллидной матрице Fe₂Ti – Fe₃Ti₃O – AlFe. Увеличение содержания до 10-15 масс.% AlN приводит к образованию AlFe₃ и твердого раствора азота в железе FeN_{0,056}. У полученных образцов были измерены физико-механические свойства, представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Физико-механические характеристики полученных материалов

Система	Свойства							
	Микротвердость, кГ/мм ²	Твердость по Виккерсу (HV10/30)	Твердость по Роквеллу (HRC)	Удельное сопротивление ρ, Ом*мм*10 ⁻⁷	Проводимость σ, См/мм*10 ⁶	Плотность ρ ₁ , г/см ³	Теоретическая плотность ρ _т , г/см ³	Закрытая пористость, % ±0,5
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

Аналогичные результаты были получены для системы Ti – B, модифицированной наноразмерными частицами нитрида алюминия и кремния. Установлено, что введение наноразмерных частиц нитридов приводит к образованию новых упрочняющих фаз, вследствие чего происходит повышение физико-механических характеристик материалов, полученные результаты приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-механические характеристики полученных материалов

Система	Свойства							
	Микротвердость, кГ/мм ²	Твердость по Виккерсу (HV10/30)	Твердость по Роквеллу (HRC)	Удельное сопротивление ρ, Ом*мм*10 ⁻⁷	Проводимость σ, См/мм*10 ⁶	Плотность ρ ₁ , г/см ³	Теоретическая плотность ρ _т , г/см ³	Закрытая пористость, % ±0,5
Ti–B	760-1114	907	67	2,2	4,5	4,52	4,71	4
(Ti–B) + 5масс.% Si ₃ N ₄	1288-1682	1097	75	7,4	1,4	4,64	4,79	3
(Ti–B) + 10 масс.% Si ₃ N ₄	1426-1782	1452	80	11,2	0,9	4,68	4,83	3
(Ti–B) + 3 масс.% AlN	1288-1682	1322	72	4,5	2,4	4,73	4,9	4
(Ti–B) + 5 масс.% AlN	1354-2144	1651	77	5,3	1,9	4,5	4,76	5

В пятой главе исследован процесс нанесения покрытий методом электроискрового легирования. В качестве электродов использовались полученные керамические материалы на основе (Ti-B-Fe) + n масс.% AlN, где n = 0; 5; 10; 15. В качестве модельного образца были использованы подложки размерами 18x18x5 из стали P6M5 рисунок 8.



Рисунок 8 - Подложки с покрытием после ЭИЛ

Кинетические зависимости эрозии анода (m_a) и привеса катода (m_k) наиболее полно демонстрируют возможность переноса материала электрода. На основе этих зависимостей задаются параметры технологического процесса электроискрового упрочнения инструмента или деталей машин. На рисунке 9 представлены кинетические зависимости суммарной удельной эрозии анода и суммарного удельного привеса катода, от времени легирования, при различных диапазонах энергии разряда для 4 составов.

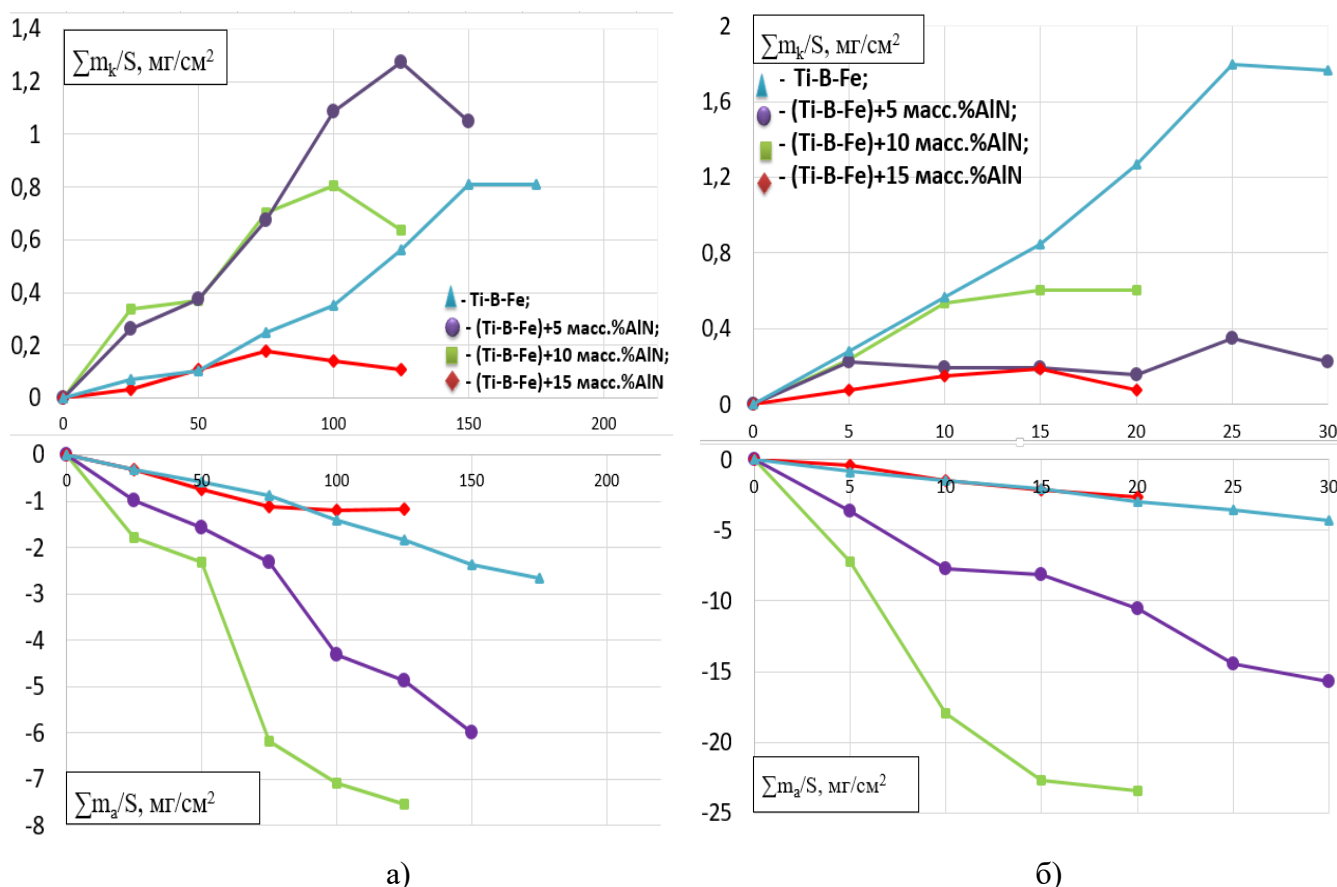


Рисунок 9 – Зависимости суммарной эрозии анода и суммарного привеса катода от удельного времени легирования и энергии разряда: а) $W_p = 0,1$ Дж, б) $W_p = 0,6$ Дж

Как видно из полученных зависимостей, 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.

На рисунках 10 и 11 представлены характерные структуры покрытий на сталь Р6М5, полученные с поперечного шлифа.

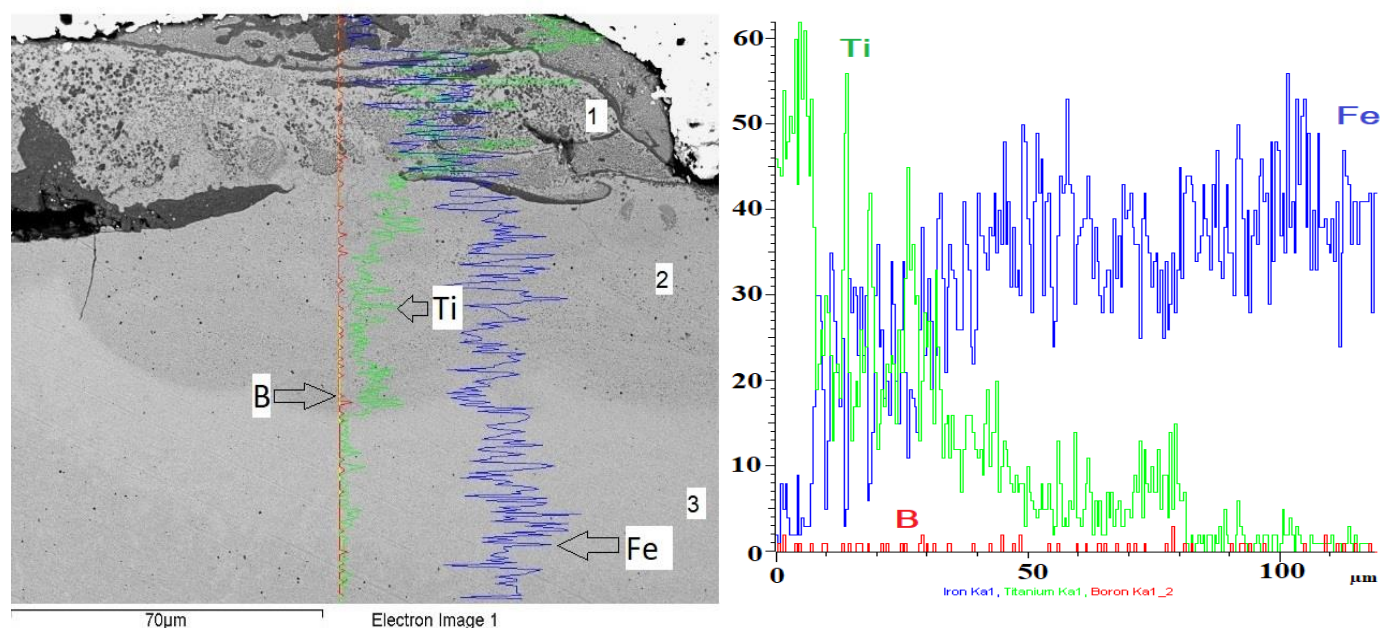


Рисунок 10 – Концентрационные кривые химических элементов по выделенной линии поперечного сечения покрытия, полученного электродом состава Ti–B–Fe

Из рисунков 10 и 11 видно, что образец с покрытием в поперечном сечении имеет три зоны: покрытие, переходный слой, материал подложки. На границе покрытия и подложки происходит диффузионно-конвекционное смешение расплавленных электрода и поверхности подложки, за счет чего происходит образование переходной зоны толщиной порядка 40–50 мкм (рисунок 10 и 11, зона 2), при этом покрытие имеет толщину ~ 40 мкм.

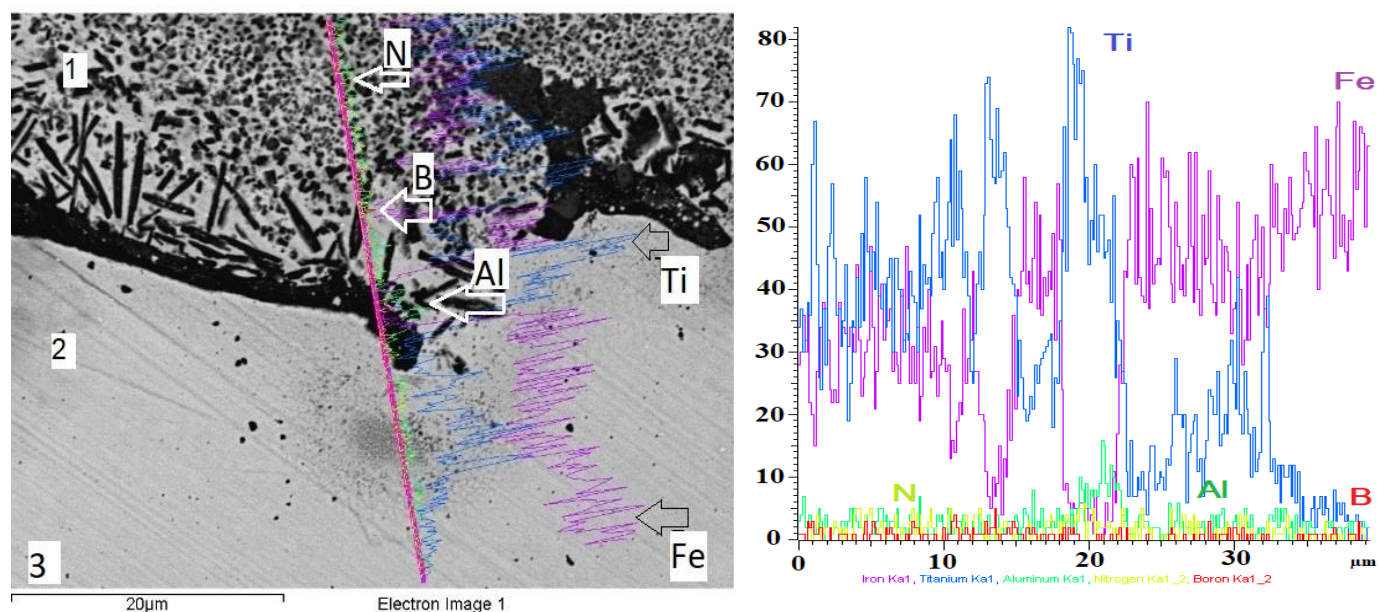


Рисунок 11 – Концентрационные кривые химических элементов по выделенной линии поперечного сечения покрытия, полученного СВС-электродом состава (Ti–B–Fe) + 5 масс.% AlN

Для обоих составов, рисунки 10 и 11, на поверхности наблюдается практически схожий состав материала с составом исходного электрода (зона 1), что подтверждается результатами РФА образца с покрытием. На рисунке 12 представлен РФА образца с покрытием, полученным электродом состава (Ti-B-Fe) + 5 масс.% AlN.

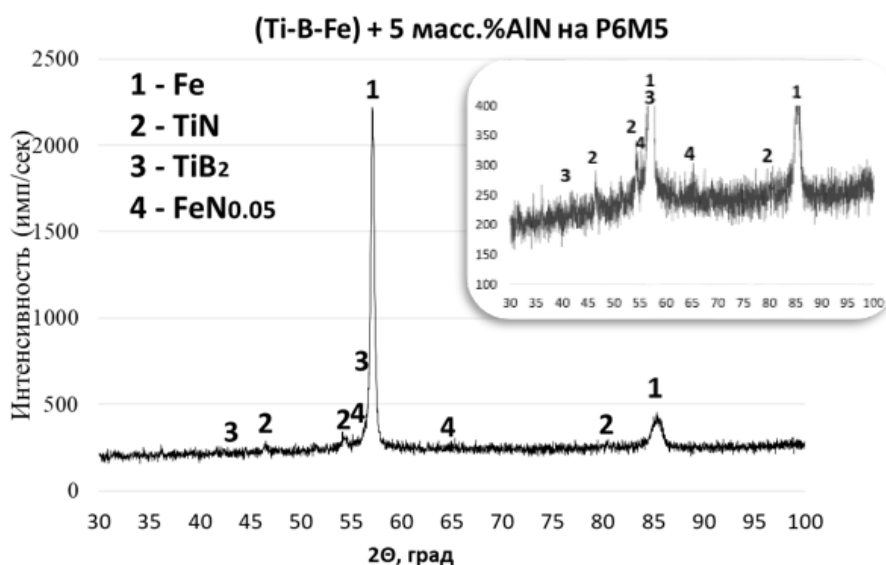


Рисунок 12 – Результаты РФА образца с покрытием, полученным электродом состава (Ti-B-Fe) + 5 масс.% AlN

Результаты измерения микротвердости по толщине покрытия при величине нагрузки 50 грамм показали, что подложка имеет микротвердость 210 кг/мм², поверхность покрытия состава (Ti-B-Fe) имеет микротвердость до 760 HV, при использовании электрода состава (Ti-B-Fe) + 5 масс.% AlN микротвёрдость повышается до 900 HV (рисунок 13), что приводит к повышению микротвердости поверхности подложки до 3,5-4 раза.

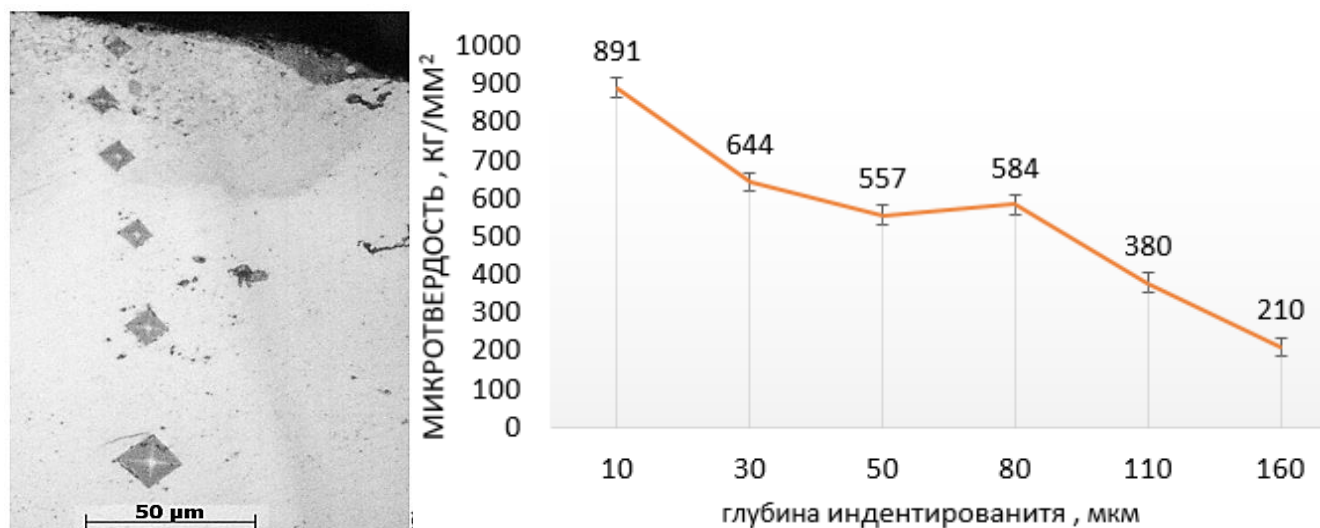


Рисунок 13 – Отпечатки индентора и результаты измерения микротвердости поперечного сечения покрытия, полученного СВС-электродом состава (Ti-B-Fe) + 5 масс. % AlN

Были проведены трибологические испытания разработанных покрытий для определения коэффициента трения и приведенного износа по схеме палец-диск. Испытания проводились на покрытиях, полученных при энергии разряда $W_p = 0,1$ Дж. Исследовались покрытия, полученные

СВС-электродами немодифицированными наноразмерными частицами нитрида алюминия и с их добавкой в количестве 5; 10; 15 масс.%, нанесенные на подложку из стали Р6М5.

Представленные на рисунке 14 результаты 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 спад значения коэффициента, 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 15-30 м.

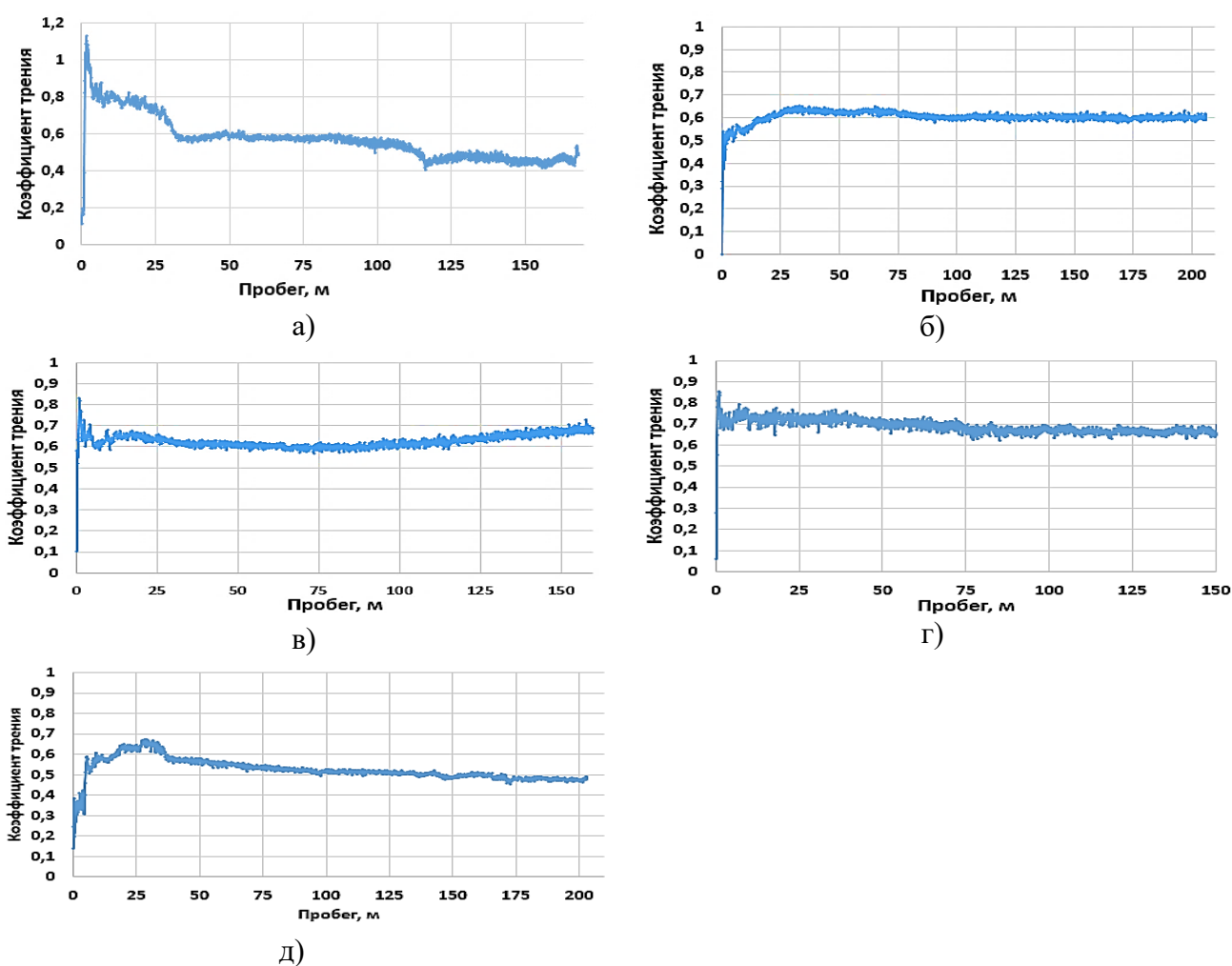


Рисунок 14 – Экспериментальные зависимости коэффициента трения от времени испытания
а) без покрытия, б) Ti–B–Fe, в) + 5 масс.% AlN, г) + 10 масс.% AlN, д) + 15 масс.% AlN

Приведенный износ образцов подложки с покрытиями и без них, а также износ контртел представлен на рисунке 15.

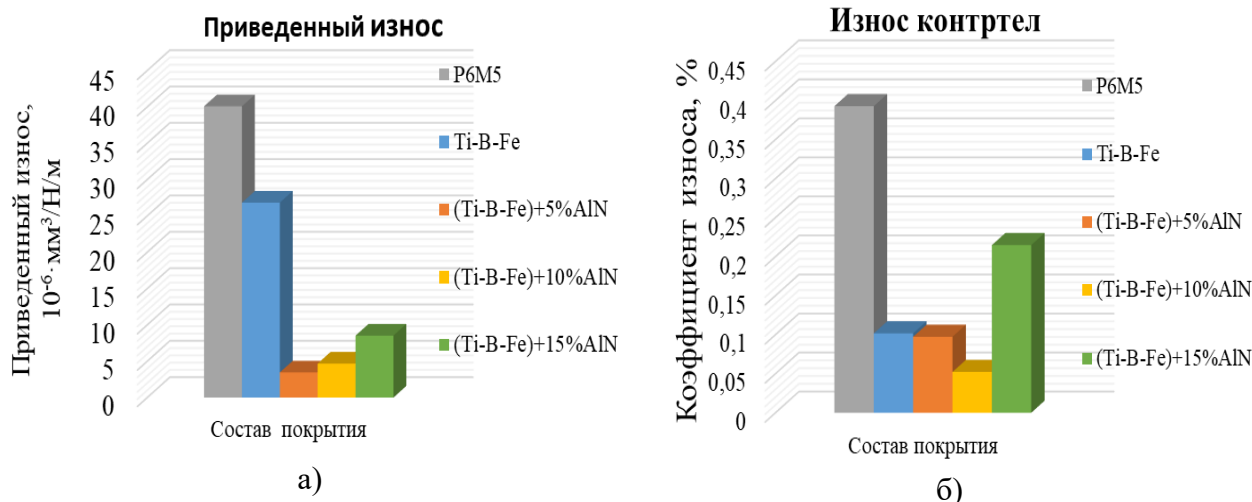


Рисунок 15 – а) Приведенный износ образцов с покрытиями и без них, б) износ контртел

Как видно из рисунка 15, наименьший износ продемонстрировали образцы с покрытиями, полученными СВС-электродами, модифицированными наноразмерными частицами нитрида алюминия. Минимальный износ зафиксирован у образцов с покрытием, полученным СВС-электродом состава (Ti-B-Fe) + 5 масс. % AlN, что в 8 раз ниже, чем для покрытия, полученного СВС-электродом состава (Ti-B-Fe). Такое повышение износостойкости можно объяснить тем, что модифицированные электродные материалы обладают более высокими показателями твердости, по сравнению с материалом без добавления наноразмерных частиц нитрида алюминия, что повышает твердость самого покрытия, а также образует дополнительные износостойкие фазы. На рисунке 16 приведены фотографии бороздки износа после трибологических испытаний.

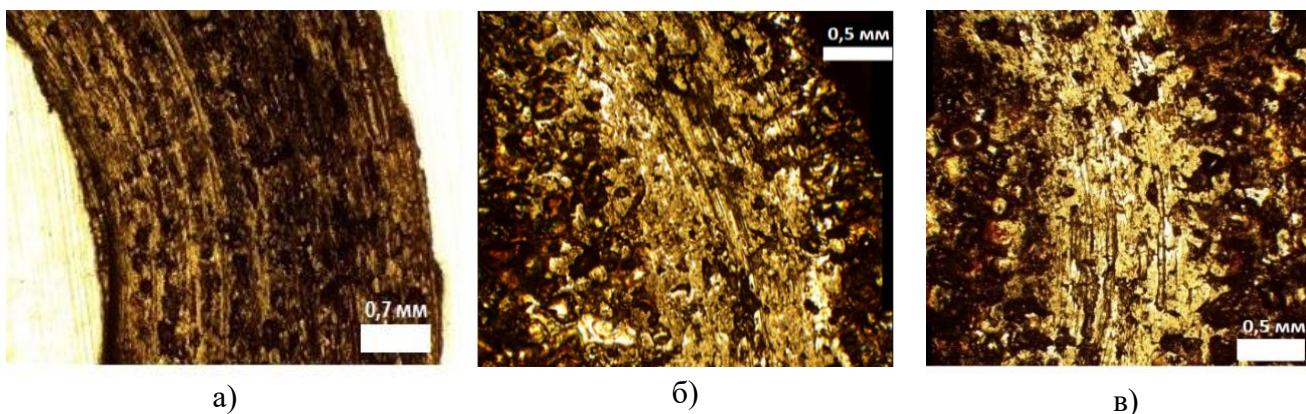


Рисунок 16 - Фото бороздки износа после трибологических испытаний: а) подложка P6M5 без покрытия, б) подложка P6M5 с покрытием (Ti-B-Fe) + 5 масс. % AlN, в) подложка P6M5 с покрытием (Ti-B-Fe) + 15 масс. % AlN

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РАБОТЕ:

1. Исследованы закономерности фазообразования систем Ti – В – Fe, (Ti – В – Fe) + 5 масс.% AlN, Ti – В, (Ti – В) + 5 масс.% Si₃N₄ в режиме СВС в среде гелия. Установлена стадийность процессов фазо- и структурообразования в режиме СВС. Показано, что добавление 5 масс.% Si₃N₄ к системе Ti–В приводит к изменению концентрационного соотношения в расплаве Ti–В, формирующегося в волне горения. Образование фазы TiN при взаимодействии Ti с Si₃N₄ ведет к обеднению расплава титаном. При добавлении 5 масс.% AlN в систему Ti – В – Fe основной фазой в конечном продукте является TiB₂. Диссоциация AlN в волне горения приводит к формированию интерметаллидной матрицы FeTi - Fe₃Ti₃O_x - (Fe_{0,75}Al_{0,25})₂Ti.

2. Впервые изучено влияние добавления в исходную шихту наноразмерных частиц нитридов (AlN, Si₃N₄) на характеристики горения систем: Ti – В – Fe и Ti – В. Определены концентрационные пределы содержания наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния в исходной шихте исследуемых систем при горении в режиме СВС.

3. Отработаны режимы СВС – экструзии, позволяющие получать керамические длинномерные стержни диаметром 3-5 мм длиной до 270 мм с использованием наноразмерных частиц нитридов алюминия и кремния. Установлено, что введение в исходную шихту состава Ti – 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.% AlN в систему Ti – В – Fe, содержание фазы TiN возрастает до 27 масс.%.

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 Ti–В–Fe 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 до 2,3 раза в сравнении с покрытиями, нанесенными немодифицированным СВС-электродом и сокращается до 3 раз по сравнению с подложкой без покрытия.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. **Болоцкая, А.В.** Получение методом СВС-экструзии компактных керамических материалов на основе системы Ti–B, 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. DOI: 10.17073/1683-4518-2021-5-132-135.

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, Yu.V. Titova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2021. – Т. 62. – №. 3. – С. 305-308. DOI: 10.1007/s11148-021-00598-1.

2. Ковалев, Д.Ю. Фазообразование при СВС смеси Ti–B с добавкой Si₃N₄ / Д.Ю. Ковалев, А.С. Константинов, С.В. Коновалихин, **А.В. Болоцкая** // Физика горения и взрыва. – 2020. – Т. 56. – №. 6. – С. 33-39. DOI: 10.15372/FGV20200604.

Kovalev, D.Yu. Phase Formation in the SHS of a Ti–B Mixture with the Addition of Si₃N₄ / D.Yu Kovalev, A.S. Konstantinov, S.V. Konovalikhin, **A.V. Bolotskaya** // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2020. – Т. 56. – №. 6. – С. 648-654. DOI: 10.1134/S0010508220060040.

3. **Болоцкая, А.В.** Получение методом СВС-экструзии компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B–Fe, модифицированных наноразмерными частицами AlN / А.В. Болоцкая, М.В. Михеев // Новые огнеупоры. – 2020. – №. 6. – С. 51-55. DOI: 10.17073/1683-4518-2020-6-51-55.

Bolotskaia, 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. – Т. 61. – №. 3. – С. 336-340. DOI: 10.1007/s11148-020-00483-3.

4. **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. – Т. 10. – №. 1. – С. 43-47. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-1-43-47.

5. **Болоцкая, А.В.** Влияние наночастиц нитрида алюминия на структуру, фазовый состав и свойства материалов на основе TiB/Ti, полученных методом СВС-экструзии / А.В. Болоцкая, М.В. Михеев, П.М. Бажин, А.М. Столин, Ю.В. Титова // Перспективные материалы. – 2019. – №. 1. – С. 73-80. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-1-73-80.

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 Bolotskaia, M.V. Mikheev, P.M. Bazhin, A.M. Stolin, Yu.V Titova. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Т. 10. – №. 5. – С. 1191-1195. DOI: 10.1134/S2075113319050046.

Патент:

Болоцкая А.В., Михеев М.В., Бажин П.М., Столин А.М. «Способ изготовления композиционных материалов на основе Ti – B – Fe, модифицированных наноразмерными частицами AlN», патент РФ на изобретение № 2737185 от 20.02.2020 г.