

На правах рукописи

Чижиков Андрей Павлович

СВС-ЭКСТРУЗИЯ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ,
ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОЙ ЧАСТИЦАМИ БОРИДОВ
И КАРБИДОВ

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Черноголовка – 2019

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**
кандидат технических наук, заместитель директора 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

Панасюк Георгий Павлович
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка**

Защита диссертации состоится «29» мая 2019 года в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 002.092.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 8.

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

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации) просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет Д 002.092.02.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Перспективным технологическим направлением в СВС представляется получение компактных изделий из композитной керамики в результате сочетания СВС с высокотемпературным сдвиговым деформированием синтезированных продуктов горения, которое реализуется в условиях СВС-экструзии. Как технологическая операция СВС-экструзия имеет вполне однозначное и четкое назначение – уплотнить и придать продуктам горения определенную форму путем экструдирования их через формующую матрицу. В этом процессе под действием осевых и радиальных напряжений происходит объемное деформирование синтезированного материала, что обеспечивает высокую степень деформации и, как следствие, образование более плотного керамического композита. Высокие скорости охлаждения экструдированного материала препятствуют росту размера частиц. Информация, полученная при исследовании закономерностей СВС-экструзии имеет фундаментальный характер. Она способствует развитию физических представлений о механизмах высокотемпературного сдвигового деформирования твердых материалов, что является в настоящее время предметом детального изучения в силу их теоретического и прикладного значения.

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

Разработка новых энергоэффективных технологических приемов получения плотных изделий из композитной керамики на основе оксида алюминия с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами является актуальной задачей. Несмотря на большой объем исследований, выполненных в данном направлении, полной ясности закономерностей высокотемпературного деформирования композитной оксидной керамики до сих пор не достигнуто. Настоящая работа посвящена исследованию технологического процесса СВС-экструзии для получения новых материалов и изделий из композитной оксидной керамики.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением по проектам: Грант Президента МК-3213.2017.8, гранты РФФИ № 16-38-00937, № 17-48-500553, № 15-08-09137, № 14-48-03651, № 14.575.21.0004, хоз. договора № 9110R233 и № 9110R398/856 с ООО «РУСАЛ ИТЦ».

Цель и задачи работы

Исследовать физико-химические и материаловедческие аспекты процесса СВС-экструзии оксидной керамики, дисперсно-упрочненной частицами боридов и карбидов. Изучить влияние

технологических и конструктивных параметров процесса на закономерности формирования и структуру экструдированных стержней.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

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

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

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

- изучить особенности структуры и свойства защитных керамических покрытий.

Научная новизна работы:

- установлены закономерности влияния технологических (время задержки перед приложением давления, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса, время выдержки синтезированного материала под давлением, температура нагрева) и конструктивных (геометрические параметры формующей матрицы, наличие теплоизоляции) параметров процесса СВС-экструзии на формирование структуры и свойств керамических материалов с наноразмерной структурой на основе оксидной керамики системы $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$. Показано, что полученные наноструктурированные керамические материалы имеют равномерное распределение фаз по всему объему образца, низкую пористость (не более 5 %) и высокую микротвердость (до 2100 кг/мм²).

- впервые изучены особенности СВС-экструзии многофазного керамического материала на основе оксида алюминия, содержащего фазы износостойких составляющих диборида титана и карбида кремния: $Al_2O_3-TiB_2-SiC$. Исследованы микроструктура, фазовый состав и физико-механические свойства полученного материала. Установлено, что он имеет композиционную структуру: матрицу Al_2O_3 с распределенными в ней частицами диборида титана и карбида кремния;

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

- изучены закономерности формирования легированного слоя при ЭИЛ керамическими СВС-электродными материалами с наноразмерной структурой на металлической подложке (сталь Р18) в зависимости от энергетических параметров ЭИЛ. Показано, что легированный слой состоит из двух зон: покрытие (толщиной 1 – 6 мкм), состоящее практически из материала, используемого СВС-электрода и переходный слой (толщиной 20 – 70 мкм). Установлено, что на поверхности защитного покрытия образуются кристаллиты с наноразмерной структурой.

Практическая значимость полученных результатов:

- определены оптимальные технологические режимы и конструктивные параметры СВС-экструзии для получения СВС-электродов из материалов на основе $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$ с наноразмерной структурой для электроискрового легирования. Показано, что предварительный нагрев исходной шихтовой заготовки до 300 °С приводит к увеличению температурно-временного интервала способности материала к высокотемпературному деформированию при СВС-экструзии в 3 раза и полноты экструдированной части до 60 %, улучшению качества и длины экструдированных стержней до 250 мм;

- методом СВС-экструзии были созданы керамические материалы $Al_2O_3-TiB_2-SiC$, а также полые стержни на основе $Al_2O_3-(AlCr)_2O_3-CrB$, перспективные для использования в качестве тиглей, чехлов для термодарных высокотемпературных измерений и др. Определены оптимальные технологические параметры процесса СВС-экструзии для перечисленных составов;

- методом электроискрового легирования (ЭИЛ) с использованием полученных СВС-электродов с наноразмерной структурой на подложках из стали 45, Р18, Р6М5 и титана, были получены защитные покрытия с шероховатостью от Ra 6,0 до 16,7. Определены максимально возможная толщина покрытия и оптимальное количество проходов для каждого режима ЭИЛ.

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

Полученный в работе композитный керамический материал с наноразмерными элементами структуры на основе $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$ был применен в качестве защитного износостойкого покрытия при производстве снегоплавильного агрегата ОСА-20.15 на предприятии ООО «КБЭМ «Металлист-ОСА» для упрочнения металлорежущего инструмента. Опробование указанного материала в качестве износостойкого покрытий привело к увеличению срока службы металлорежущего инструмента в 3 раза. Получен акт испытаний.

На защиту выносятся следующие экспериментальные результаты и положения:

- результаты экспериментальных исследований технологических режимов метода СВС-экструзии при получении электродных материалов с наноразмерной структурой на основе оксидной керамики системы $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$ с целью обеспечения расширения температурно-временного интервала способности материала к высокотемпературному деформированию при СВС-экструзии;

- предварительный нагрев исходной шихтовой заготовки до 300 °С приводит к увеличению температурно-временного интервала способности материала на основе $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$ к высокотемпературному деформированию при СВС-экструзии в 3 раза и полноты экструдированной части до 60 %, улучшению качества и длины экструдированных стержней до 250 мм. Управляя механическими и тепловыми воздействиями на процесс СВС-экструзии, удается расширить временной интервал, при котором материал обладает способностью к высокотемпературному деформированию;

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

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

- результаты экспериментальных исследований процесса СВС-экструзии для получения керамических материалов следующих составов: $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$, $Al_2O_3-TiB_2-SiC$, $Al_2O_3-(AlCr)_2O_3-CrB$;

- результаты изучения фазового состава и микроструктуры, распределения структурных составляющих по длине полученных керамических стержней, а также результаты изучения их физико-механических свойств. Керамические материалы, полученные методом СВС-экструзии

имеют равномерное распределение фаз и структурных составляющих по всей длине выдавленной части;

- результаты экспериментальных исследований защитных покрытий и процесса электроискрового легирования СВС-электродами с наноразмерными структурными составляющими, результаты изучения фазового состава, структуры и свойств полученных покрытий.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на следующих конференциях:

69-е дни науки студентов НИТУ «МИСиС», Москва, 2013 г.; 6 Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», г. Тамбов, 29-31 октября 2014 г.; 12 Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, г. Черноголовка, 26-28 ноября 2014 г.; XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием), 16-19 октября 2014 г.; V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 14 -17 апреля 2015 г.; XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 13-16 октября 2015 г.; XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 13-16 октября 2015 г.; XXVII Симпозиум Современная химическая физика, Туапсе, 2015 г.; 8 Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», г. Тамбов, 27-28 октября 2016 г.; 14 Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, г. Черноголовка, 23-25 ноября 2016 г.; 28 Симпозиум по реологии, г. Москва, 28 сентября – 2 октября 2016 г.; VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 11 – 14 апреля 2017 г.; XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 17-20 октября, Москва, 2017 г.; IX Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 9-10 ноября 2017 г.; III Междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием “Новые материалы”, г. Москва 21-24 ноября 2017 г.

Обоснование и достоверность

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

Публикации

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

Личный вклад автора

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

Структура и объем работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, ставится цель и задачи исследования, приводятся положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость исследования.

В первой главе представлен литературный обзор по тематике работы. В литературном обзоре описаны различные химические и физические методы получения керамических порошков, в том числе с наноразмерными элементами структуры, получившие наибольшее распространение в последние годы, приведены их преимущества и недостатки. Также в первой главе описаны методы получения компактных керамических заготовок. Отмечается, что наибольшее распространение получили твердофазные методы консолидации, а именно различные виды спекания, сделан вывод о перспективности разработки энергоэффективных технологических методов СВС в условиях высокотемпературного деформирования для получения компактных изделий из композитной оксидной керамики. Эти методы (в отличие от интегральных) реализуют процессы получения готовых изделий в одну технологическую стадию и в одной установке. На основании литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты исследования и методики исследования. В качестве объектов исследования были выбраны исходные порошковые системы, позволяющие в качестве продуктов синтеза получить оксидную матрицу с распределенными в ней твердыми включениями. Состав исходных шихтовых заготовок приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Составы исходных шихтовых заготовок.

| Исходные компоненты | Весовая доля, % масс. |
|---|------------------------|
| SiO ₂ -Al-C-Ti-B | 38,9-23,3-7,8-20,7-9,3 |
| TiO ₂ -C-B-Zr-Al | 53,5-3,8-7,7-18,1-16,9 |
| B ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -Al | 27,8-40-32,2 |

Смешение указанных составов осуществлялось в шаровой мельнице в течении 12 часов, порошки были предварительно просушены. Полученные составы прессовались на гидравлическом прессе в исходные цилиндрические заготовки массой 30 - 50 г в зависимости от состава и размеров пресс-формы. Изучение характеристик горения проводилось при помощи установки «ТЕСТ», имитирующей реальные условия синтеза материала в пресс-форме. Температура горения регистрировалась при помощи термопар марки ВР5-ВР20 через АЦП.

Для получения изделий из указанных в таблице 1 составов в работе использовался метод СВС-экструзии.

Для нанесения защитных покрытий в работе использовался метод электроискрового легирования. Для нанесения покрытий применялась установка SE-5.01, позволяющая наносить покрытия толщиной до 0,2 мм, диапазон энергий разряда при нанесении покрытий составил 0,05 – 2,5 Дж, частота импульса 47 – 63 Гц.

В третьей главе речь идет о получении электродов на основе оксидной керамики методом СВС-экструзии, сущность которого заключается в следующем: заранее спрессованная заготовка помещается в пресс-форму, при помощи вольфрамовой спирали инициируется процесс горения в режиме СВС, происходит синтез материала, и через определенное время задержки прикладывается внешнее давление, под которым материал выдавливается через формующую матрицу в калибр, схема процесса, рисунок 1.

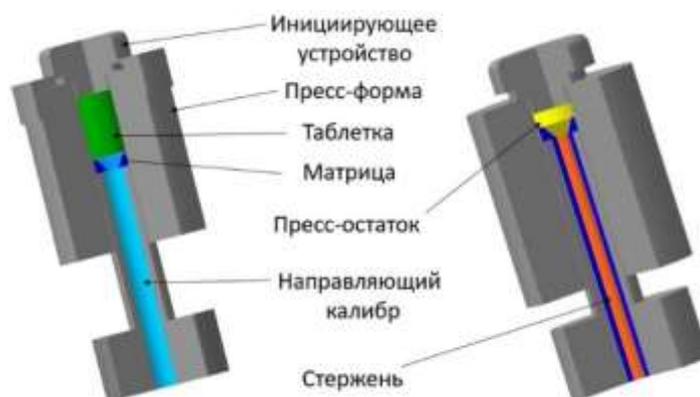


Рисунок 1 – Схема процесса СВС-экструзии

При анализе процесса СВС-экструзии можно выделить следующие стадии, рисунок 2а: 1) инициирование, 2) задержка прессования, 3) прессование без роста давления, 4) прессование, сопровождающееся ростом давления в пресс-форме, 5) выдержка под давлением, 6) сброс давления и подъем плунжера пресса. Этим технологическим стадиям соответствуют следующие физические процессы в исходной заготовке, рисунок 2б:

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

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

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

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

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

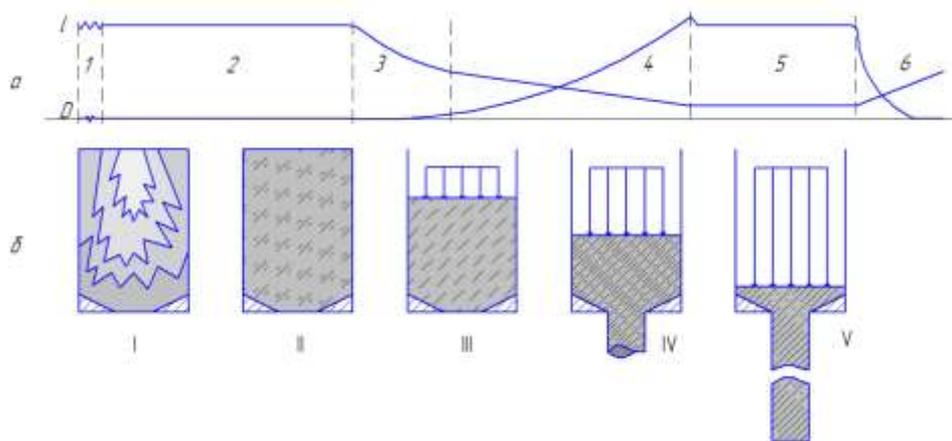


Рисунок 2 – Основные стадии процесса СВС-экструзии

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

В зависимости от соотношения между температурой горения, температурой плавления отдельных фаз и концентрацией металлической связки многофазная среда может иметь различную морфологию и находиться в жидком или твердом состояниях. В частности, для двухфазной системы можно выделить, согласно реологической классификации, три основных состояния: дисперсия двух жидких фаз с разной вязкостью ($T_r > T_{пл1,2}$); суспензия, состоящая из матрицы, наполненной жесткими твердыми частицами ($T_{пл} < T_r < T_{пл}$); металлокерамический композит (при более низких температурах: $T < T_{пл1,2}$).

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

В данной главе представлены результаты по оптимизации процесса СВС-экструзии для получения керамических электродов на основе системы $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$ с наноразмерными элементами структуры. Показано, что для СВС-материалов формование может осуществляться

лишь в характерном температурном диапазоне (интервале переработки) от температуры горения до температуры живучести, выше которой материал еще обладает способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает, рисунок 3. Если этот температурный интервал является узким, то процесс формования является «жестким», что означает низкую воспроизводимость процесса и жесткие технологические требования к оборудованию. Увеличение температурного интервала переработки создает благоприятные условия для выбора оптимальных технологических параметров. Сама способность к макроскопическому течению зависит как от уровня реологических свойств (предела текучести, сдвиговой и объемной вязкости), так и от влияния на них структурных процессов (рост и коагуляция зерен), отверждения и условий деформирования.



Рисунок 3 – Характерная зависимость полноты экструдированной части от времени задержки перед приложением давления

В работе было проведено экспериментальное изучение характеристик горения указанной системы при различных значениях относительной плотности и температуры исходного нагрева. Показано, что оптимальное значение относительной плотности заготовки – 0,67, при котором достигается максимальная температура и скорость горения: 1900 °С и 7,5 мм/с, соответственно. При нагреве исходной заготовки до 300 °С температура и скорость горения увеличиваются до 2200 °С и 13,2 мм/с, соответственно, рисунок 4. Дальнейший нагрев заготовки приводит к самопроизвольному инициированию химической реакции в заготовке. В работе было установлено, что при нагреве исходной заготовки до 300 °С, временной интервал способности материала к высокотемпературному деформированию при СВС-экструзии расширился в 3 раза, при этом полнота экструдированной части выросла до 60 %.

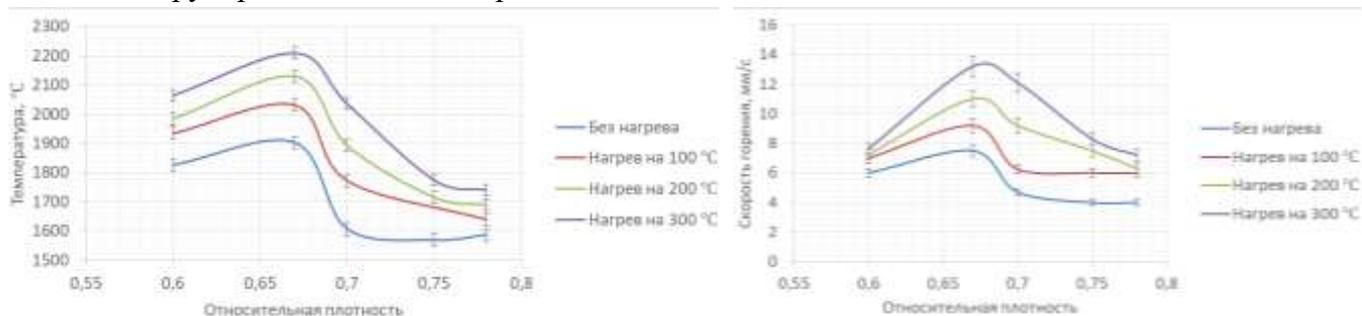


Рисунок 4 – Зависимости температуры и скорости горения от относительной плотности

Существенным образом на формование материала при СВС-экструзии и получение бездефектных стержней влияет длина формирующего пояска матрицы (L). Установлено, что при $L < 5$ мм течение материала через матрицу носит неустойчивый характер, материал практически не формуется и выдавливается в виде прореагировавшего порошка и плохо скомпактированных

частей. Увеличение длины формирующего пояса приводит к тому, что время нахождения синтезированного материала в зоне деформации становится достаточным для устойчивого режима компактирования и последующего экструдирования, улучшается качество поверхности и прямолинейность стержней, повышается воспроизводимость процесса. Как показали эксперименты по изучению формуемости наноструктурированных материалов, при нагреве исходной заготовки их способность к пластическому деформированию увеличивается. В связи с чем, для улучшения процесса компактирования необходимо увеличение длины формирующего пояса. Оптимальной длиной формирующего пояса для СВС-экструзии наноструктурированных керамических материалов с предварительным нагревом заготовки на 300 °С является величина 15 мм, для заготовок без нагрева 10 мм. Дальнейшее удлинение формирующего пояса перестает оказывать заметное влияние на длину экструдированных стержней, рисунок 5а. В результате проведенных исследований показано, что предварительный нагрев исходной заготовки повышает способность материала к высокотемпературному деформированию, за счет чего удастся снизить значения скорости движения плунжера пресса и давления прессования на 35-40 %, рисунок 5б, в.

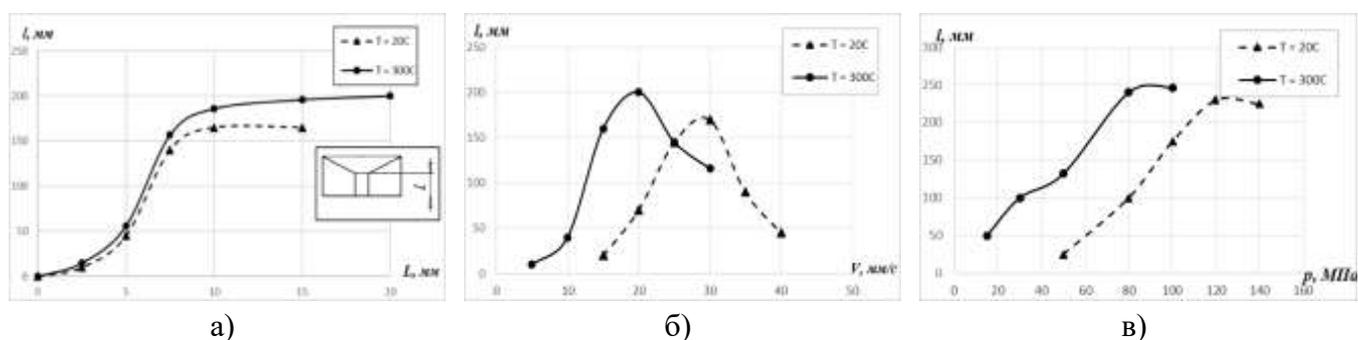


Рисунок 5 – Технологические режимы получения электродов на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC-TiB}_2$: а) зависимость длины экструдированной части от длины формирующего пояса (L); б) зависимость длины от скорости плунжера пресса; в) зависимость длины от давления прессования (p)

Согласно результатам РФА, рисунок 6а, показано, что полученные образцы электродов из материалов на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC-TiB}_2$ состоят из следующих фаз: оксидов Al_2O_3 и ZrO_2 , частиц TiC и TiB_2 , а также тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO_2 .

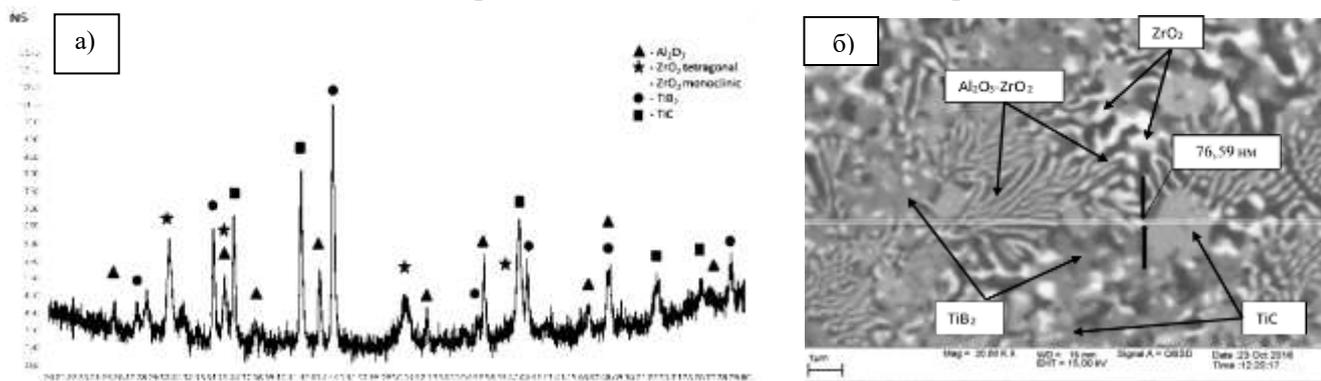


Рисунок 6 – Результаты РФА и СЭМ полученного материала на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiC-TiB}_2$

На основе результатов сканирующей электронной микроскопии и РФА установлено, что в исследуемых образцах присутствует пластинчатая эвтектика ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$), расположенная

колониально по всему объему материала, которая является матрицей, рисунок 6б. Толщина пластин эвтектики 20-100 нм, длина 1-4 мкм. По объему материала распределены тугоплавкие зерна TiC и TiB₂ размерами порядка 1-2 мкм. Встречающиеся хлопьевидные зерна оксида циркония тетрагональной модификации находятся на границе раздела между эвтектикой и твердосплавными зернами. Анализ микроструктуры проводился по всей длине получаемых образцов, показано, что получаемые электроды имеют однородное распределение структурных составляющих по всей длине. Методом гидростатического взвешивания было определено, что остаточная пористость полученных материалов не превышает 5 %. Была измерена микротвердость полученных материалов по Виккерсу при нагрузке 100 Н в разных точках по длине и сечению образца, которая составляет 1800-2100 кг/мм².

Также в третьей главе были получены керамические стержни на основе системы Al₂O₃-SiC-TiB₂. В качестве исходных компонентов использовались порошки SiO₂, алюминия, углерода, титана и аморфного бора. Данная реакция протекает в режиме СВС за счет восстановления оксида кремния алюминием, а также за счет образования диборида титана из элементарных порошков, обе эти реакции проходят с большим выделением тепла. Для инициирования горения в режиме СВС в указанного состава необходим предварительный нагрев исходной заготовки до 300 °С.



Процесс синтеза осуществлялся на спрессованных из полученной смеси цилиндрических заготовках массой 50 грамм, высотой 35 мм и относительной плотностью 0,7. По результатам термопарных измерений, рисунок 7, температура горения системы составила 1980 °С, скорость горения – 6,1 мм/сек. Температура горения системы превышает температуры плавления исходного алюминия и титана, что указывает на возможность образования продуктов горения с участием жидкой фазы.

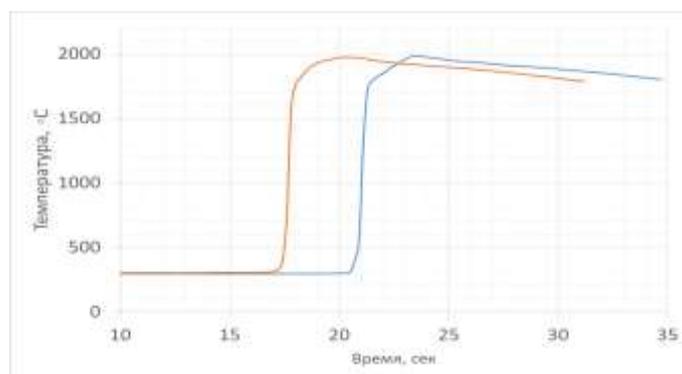


Рисунок 7 – Температурный профиль горения исследуемой системы

В работе изучено влияние времени задержки перед приложением давления на длину получаемых стержней, зависимость при этом имеет немонотонный характер, рисунок 8а. При малых временах задержки (левая ветвь) реакция образования конечного продукта во всем объеме не завершена и материал выдавливается в виде порошка. При больших временах времени задержки постепенно уменьшается полнота выдавливания (правая ветвь), поскольку остывание сформированного материала приводит к расширению потерявших способность к деформированию объемных зон образца. При больших временах задержки вследствие потери «живучести» приматричных областей, полностью закупоривается выходное сечение матрицы и прекращается выдавливание. Таким образом, существует оптимальный температурно-временной интервал для каждого из исследуемого состава. При полученном оптимальном значении времени задержки $t_z = 8,5$ секунд зависимость длины экструдированных стержней от давления прессования немонотонная, рисунок 8б. Это можно объяснить тем, что с повышением давления плотность

материала перед формирующей матрицей увеличивается, а, следовательно, возрастает сопротивление выдавливанию. Установлено, что рациональный интервал давления прессования составляют 100 – 110 МПа. На основе установленных рациональных технологических параметров методом СВС-экструзии были получены керамические стержни длиной до 465 мм и диаметром 5 мм.

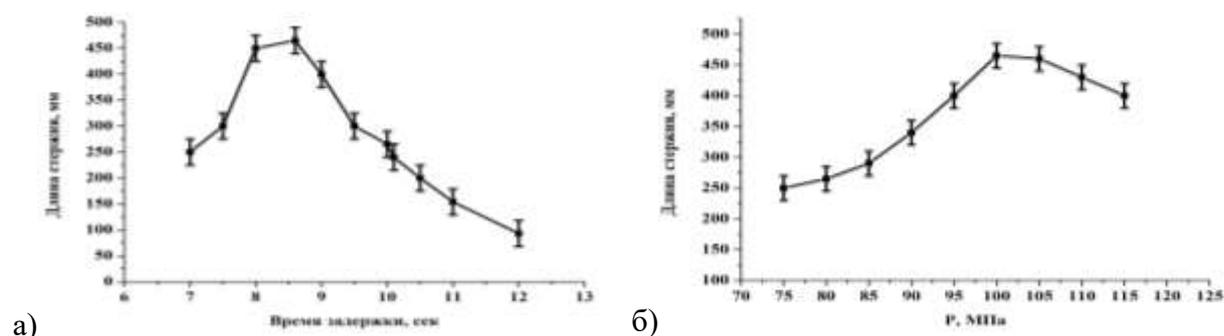


Рисунок 8 – Зависимость длины экструдированного стержня от времени задержки (а) и от давления прессования (б)

Согласно результатам РФА, рисунок 9а, полученные стержни состоят из нескольких фаз: оксида алюминия Al_2O_3 , диборида титана TiB_2 и карбида кремния SiC , а также присутствуют следы восстановленного, но непрореагировавшего кремния. Согласно результатам СЭМ, полученные стержни имеют композитную структуру, рисунок 9б: темная область соответствует фазе оксида алюминия, который является матрицей; серые области – диборид титана; белая фаза – карбид кремния. Согласно результатам РФА и СЭМ полученные керамические стержни имеют равномерное распределение фаз и структурных составляющих по всей длине.

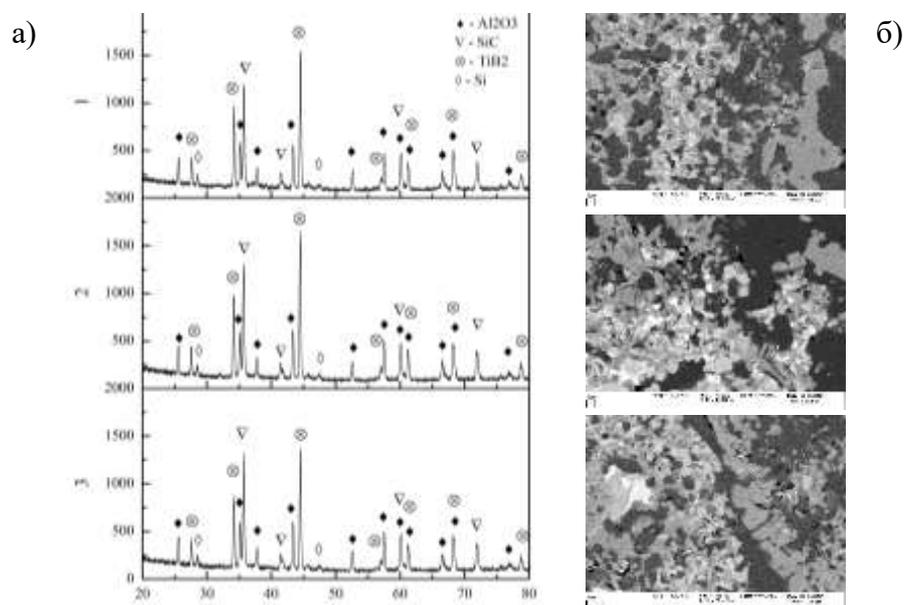


Рисунок 9 – Результаты рентгенофазового анализа (а) и изучения микроструктуры (б) полученных стержней: 1 – верхняя часть, 2 – середина, 3 – нижняя часть

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

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

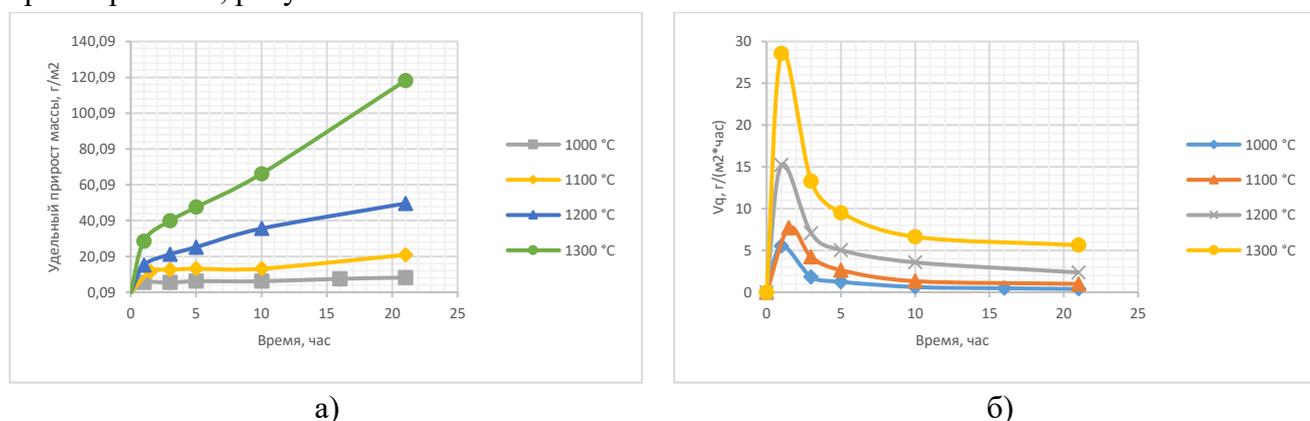


Рисунок 10 – Зависимость удельного прироста массы исследуемых образцов от времени (а); зависимость истинной скорости прироста масс образцов от времени (б)

При температурах 1000 °С и 1100 °С кривые удельного прироста массы имеют вид, характерный для окисления жаропрочных сплавов. В первые часы происходит образование оксидной пленки на поверхности образцов, и наблюдается наибольший прирост их массы. Затем кривые прироста массы выходят на плато, т.к. доступ кислорода к поверхности образцов затруднен. Были посчитаны удельные скорости их окисления как удельные значения прироста массы, приведенные по времени выдержки, зависимости истинных скоростей прироста массы окисляемых образцов (V_q) от времени испытаний, рисунок 10б. На начальном этапе испытаний происходит резкое увеличение скорости окисления, которое сопровождается интенсивным ростом оксидной пленки. После образования пленки, достаточной для ограничения доступа кислорода к поверхности образцов, происходит резкий спад скорости окисления, и кривые выходят на плато.

Четвертая глава посвящена получению керамических полых стержней на основе Al_2O_3 . При проведении экспериментов по СВС-экструзии было обнаружено явление неустойчивости процесса выдавливания, которая проявляется в виде осевых искривлений изделий, рисунок 11а. Установлено, что неустойчивость возникает при малых временах задержки, когда материал имеет высокую пластичность. Как показывает анализ экспериментальных данных, исключить этот режим можно либо увеличением времени задержки, либо применением специальных направляющих калибров, препятствующих искривлению образца.

Часто наблюдается режим полной или частичной закупорки выходного сечения матрицы, рисунок 11б. По всей вероятности, механизм этого явления определяется в основном тепловыми факторами: интенсивным теплоотводом со стенок матрицы, приводящим к образованию на них слоя материала, потерявшего живучесть, и градиентом температуры по высоте образца, который способствует образованию холодных масс у крышки пресс-форм.

Наблюдается и противоположный режим - режим раскупорки, когда материал, потерявший живучесть на стенках матрицы, разогревается и вовлекается в движение, рисунок 11в. При этом диаметр получаемого образца увеличивается в процессе выдавливания. Этот режим возникает в том случае, если уже к началу выдавливания вблизи выходного сечения матрицы температура материала упала ниже температуры живучести. Это происходит, например, при малых углах конической части матрицы, а также при достаточно больших временах задержки.

Неустойчивые режимы выдавливания наблюдались также в виде появления шероховатости на микроскопическом уровне; в отдельных случаях это сопровождается образованием на поверхности крупномасштабных нерегулярных дефектов в виде елочки или чешуек, рисунок 11г. Для преодоления этого вредного эффекта, в практике СВС-экструзии обычно используется направляющий калибр, диаметр которого несколько меньше, чем диаметр отверстия матрицы. В этих условиях материал сам себя обжимает, не увеличиваясь по сечению, что обеспечивает сохранение формы стержня и поверхность получаемого стержня становится качественной, рисунок 11д.

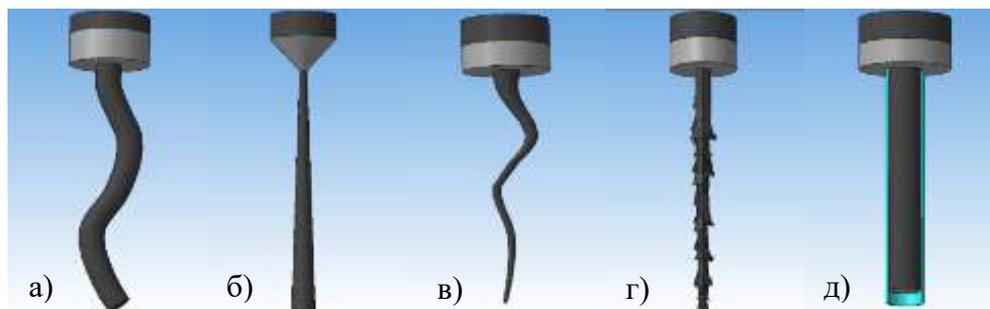


Рисунок 11 – Различные режимы выдавливания: а – неустойчивый с объемной закупоркой, б – постепенная закупорка с поверхности, в – постепенная раскупорка, г – макроскопические дефекты поверхности; д – режим устойчивого выдавливания стержня в калибр

Объектом исследования являлась исходная порошковая система $2\text{B}_2\text{O}_3\text{-}6\text{Al-}2\text{Cr}_2\text{O}_3$. В данной системе в результате термитного восстановления оксида бора и частичного восстановления оксида хрома алюминием образуется керамическая композиция на основе оксидов указанных металлов.

В результате проведенных исследований при СВС-экструзии выбранного материала был обнаружен эффект «разбухания» струи. Суть эффекта заключается в увеличении диаметра струи материала в 3-4 раза по отношению к диаметру выходного отверстия при его выдавливании через узкий канал небольшой длины. В условиях СВС-экструзии при выдавливании материала из матрицы в воздух диаметр образующегося компактного стержня, как правило, больше диаметра отверстия матрицы, рисунок 12а. Можно предположить, что продукты синтеза к моменту выхода из матрицы экструзионной пресс-формы обладают вязкоупругими свойствами, что приводит к проявлению эффекта «разбухания» выдавленного стержня. Связано это с тем, что температура горения системы составляет $2010\text{ }^\circ\text{C}$. Это значение значительно превосходит температуры плавления некоторых исходных компонентов, а именно алюминия ($660,3\text{ }^\circ\text{C}$) и оксида бора ($480\text{ }^\circ\text{C}$), но в тоже время ниже температуры плавления оксида хрома ($2435\text{ }^\circ\text{C}$) и образующихся в ходе реакции оксида алюминия ($2072\text{ }^\circ\text{C}$) и борида хрома ($2100\text{ }^\circ\text{C}$). Таким образом в зоне реакции и прилегающей зоне прогрева одновременно идут процессы плавления исходных компонентов и кристаллизации продуктов синтеза. За зоной горения образуется суспензия расплава с распределенными по нему закристаллизовавшимися твердыми частицами. Для преодоления эффекта «разбухания» в практике СВС-экструзии обычно используется направляющий калибр, диаметр которого несколько меньше, чем диаметр отверстия матрицы. В этих условиях материал сам себя обжимает, не увеличиваясь по сечению, что обеспечивает сохранение формы стержня и поверхность получаемого стержня становится качественной.

Исследование макроструктуры полученных стержней выявило, что в случае использования калибра, диаметр которого больше диаметра выходного сечения матрицы, после выхода материала из отверстия формующей матрицы за счет накопившихся упругих напряжений происходит

формирование полых стержней. Это можно объяснить тем, что под действием поперечных нормальных напряжений материал прижимается к стенкам калибра. При этом количество материала недостаточно для того, чтобы заполнить весь объем калибра, а также вследствие выделения в камере пресс-формы газообразного оксида бора, температура кипения которого составляет 1860 °С, образуется полость внутри стержня.

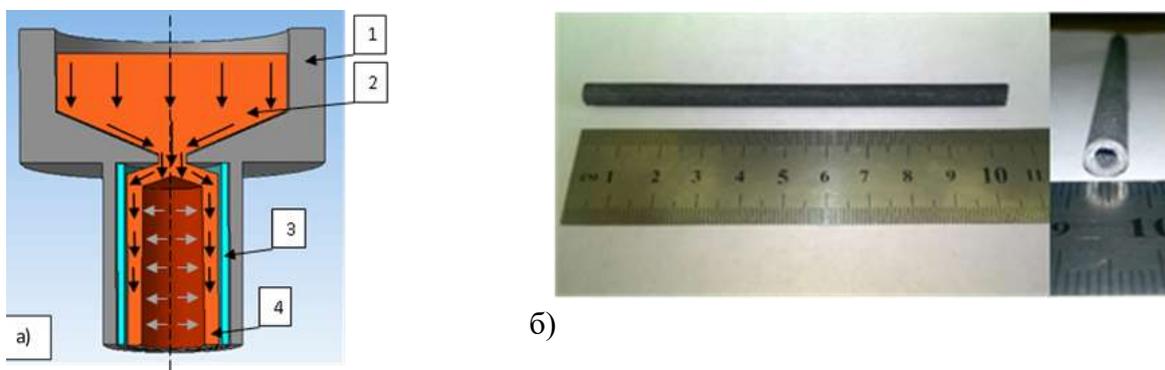


Рисунок 12 – а: схема процесса образования полого стержня в ходе СВС-экструзии: 1 – пресс-форма, 2 – горячий синтезированный материал, 3 – кварцевый калибр, 4 – формирующийся полый стержень; б: пример внешнего вида полученных полых стержней диаметром

В работе были получены керамические полые стержни диаметром 6 мм и длиной более 100 мм с внутренним диаметром 3 мм при использовании формующего калибра с внутренним диаметром 6 мм, а также стержни с внешним диаметром 4 мм и диаметром отверстия 2 мм, рисунок 12б.

Установлено, что структура полученных стержней имеет три характерные области, рисунок 13. У внешнего края образца область с наименьшим размером частиц, т.к. в этом месте происходит контакт с кварцевым калибром, и из-за интенсивного теплоотвода не успевает пройти рекристаллизация. Далее при перемещении к центру образца находится область с наиболее крупными частицами, т.к. в ней самый низкий отвод тепла. У внутреннего диаметра образцов размер частиц средний между центом и внешним краем образца из-за того, что на начальных этапах экструзии внутренняя поверхность образца подогревается потоком горячих газов, а затем условия теплоотвода приближаются к тем, что и на внешней части образца.

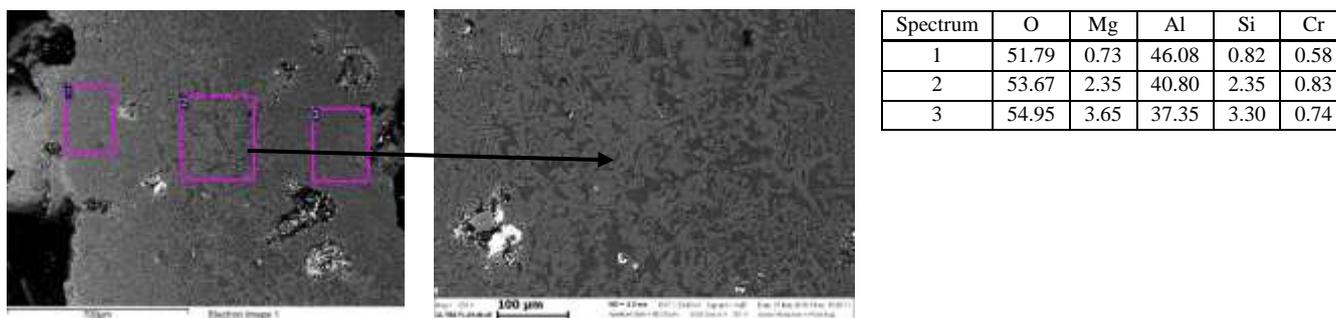


Рисунок 13 – Результаты изучения микроструктуры полученных стержней, спектр № 1 – внешний край образца

Согласно результатам РФА, рисунок 14а, полученные стержни состоят из трех фаз, а именно оксида алюминия, твердого раствора оксидов алюминия и хрома и моноборида хрома. Образование моноборида хрома вместо диборида, а также его малое количество можно объяснить испарением

оксида бора в ходе процесса горения.

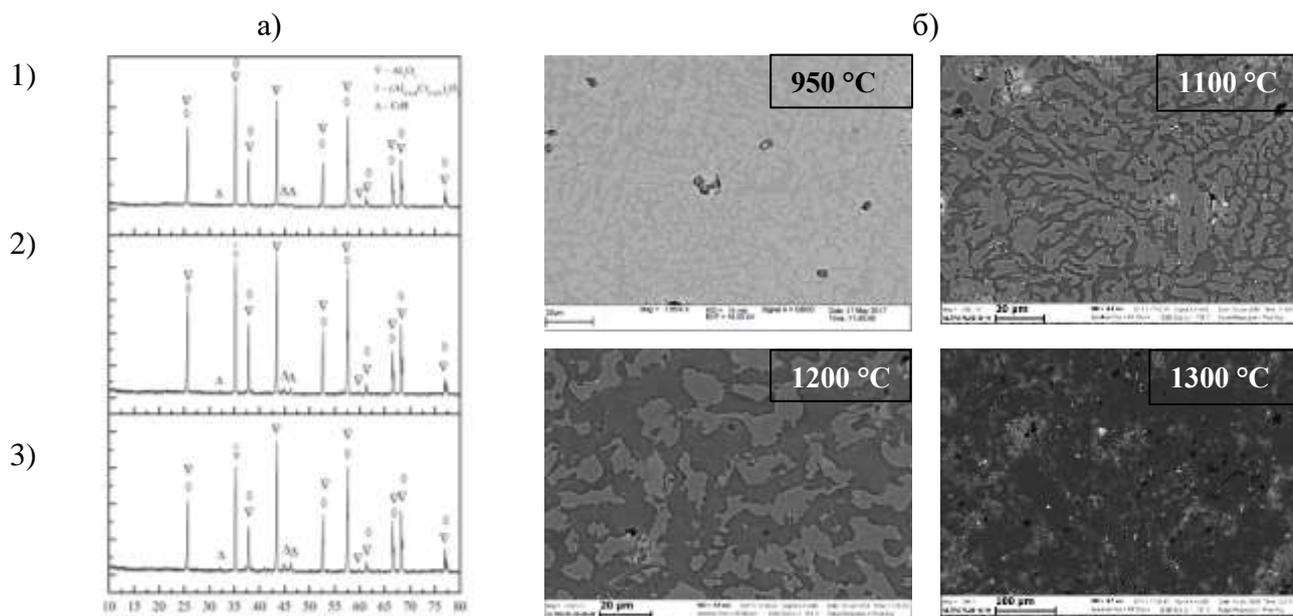


Рисунок 14 – а: результаты рентгенофазового анализа полученных стержней: 1) верх; 2) середина; 3) низ; б: результаты изучения микроструктуры полых стержней после термообработки при различных температурах

Полученные полые стержни были испытаны на жаростойкость в интервале температур 950 – 1400 °C в течении 10 часов. При анализе микроструктуры, рисунок 14б, образцов после термообработки можно увидеть, что при отжиге образцов при температуре 950 °C внешний вид структуры не меняется, однако при увеличении температуры обработки происходит гомогенизация структуры за счет растворения элементов и образования соединений. При температурах отжига 1300 – 1400 °C дендриты больше не наблюдаются, происходит полная гомогенизации матрицы из оксида алюминия и растворенных в ней примесей марганца и хрома.

В ходе испытаний измерялась масса образцов через 1, 3, 5 и 10 часов термообработки. Результаты измерений показали, что во всех образцах наблюдалось уменьшение массы, рисунок 15а, что связано с испарением оксида бора, которое начинается уже при 900 – 1000 °C. Зависимость истинной скорости убыли массы образцов от времени при этом в первые часы достигала максимума, а затем резко снижалась, практически выходя на плато, рисунок 15б.

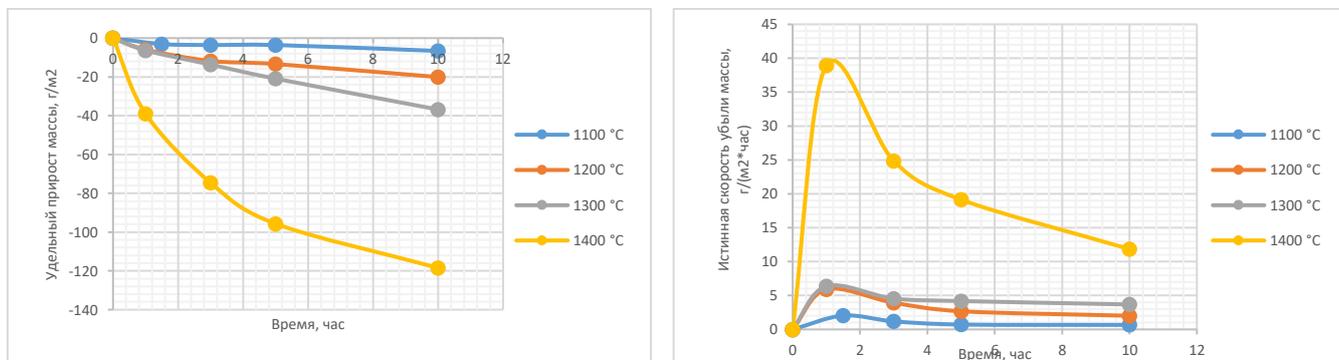


Рисунок 15 – Результаты измерения удельного прироста массы исследуемых образцов (а); результаты измерения истинной скорости убыли массы испытываемых образцов (б)

В пятой главе исследовался процесс нанесения покрытий методом электроискрового легирования полученными керамическими электродными материалами на основе $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$. В качестве модельных образцов были использованы подложки размерами 20x8x2 из стали P18.

В работе были получены кинетические зависимости удельной эрозии керамического СВС-электрода (анода) $\left(\sum \frac{m_a}{S} = f(t)\right)$ и удельного привеса катода $\left(\sum \frac{m_k}{S} = f(t)\right)$ в диапазоне значений энергий разряда W_p от 0,05 до 2,5 Дж. Нижняя граница указанного диапазона соответствует минимуму энергии, при которой начинается эрозия анода, верхняя – максимальному, после которого на поверхности подложки начинают образовываться прижоги, рисунок 16.

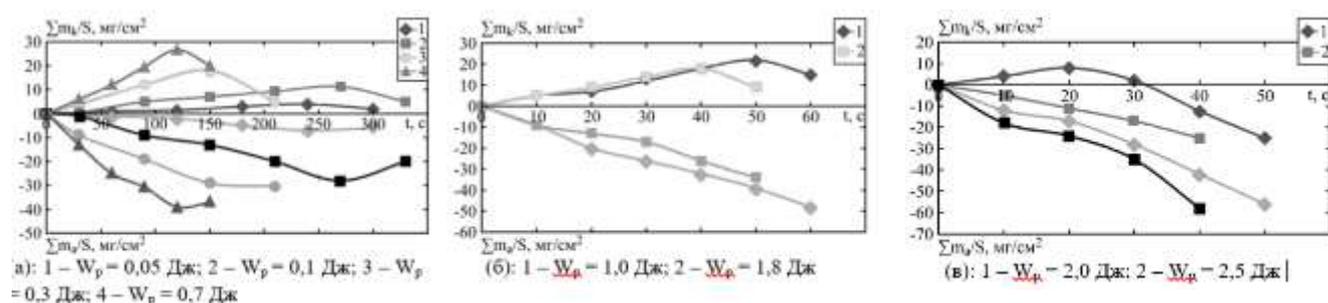


Рисунок 16 – Кинетические зависимости удельной эрозии керамического СВС-электрода (анода) и удельного привеса катода от времени в диапазоне значений энергий разряда W_p от 0,05 до 2,5 Дж

Установлено, что процесс нанесения покрытий происходит в трех различных режимах в зависимости от величины энергии разряда. При низких энергиях разряда ($W_p = 0,05 - 0,7$ Дж) кривые $\left(\sum \frac{m_a}{S} = f(t)\right)$, $\left(\sum \frac{m_k}{S} = f(t)\right)$ изменяются симбатно, как показано на рисунке 16а. Из рисунка видно, что на кривых зависимости суммарного привеса катода и эрозии анода от времени обработки наблюдается максимум и минимум соответственно. Указанные точки перегиба кривых соответствуют порогу хрупкого разрушения покрытия, что объясняет ограничение толщины наносимого покрытия. При повышении энергии разряда W_p до значений 1,0 – 1,8 Дж, рисунок 16б, в отличие от предыдущего случая, на кривых эрозии анода отсутствует минимум, и после преодоления порога хрупкого разрушения покрытия происходит снижение привеса как катода, так и анода. При дальнейшем повышении значений энергии разряда W_p до 2 – 2,5 Дж помимо увеличения напряженного состояния в покрытии и электроде начинается процесс интенсивного испарения материала электрода и подложки, рисунок 16в. Это приводит к снижению на аноде и катоде количества жидкой фазы, участвующей в образовании в формировании покрытия при контакте электрода с подложкой.

В работе были получены значения коэффициента переноса электродного материала для различных значений энергии разряда. Показано, что максимальное значение коэффициента переноса достигается при энергии разряда $W_p = 0,7$ Дж, оно составляет 65 – 70 %.

Установлено, что, управляя параметрами процесса легирования керамическими электродами возможно получение покрытий толщиной от 20 до 70 мкм и сплошностью до 100 %, а также получение шероховатости поверхности в диапазоне от 6,0 до 16,7 Ra. Исходное значение шероховатости используемых в работе подложек составляло Ra 9,1. Таким образом в ходе легирования удалось достичь значения шероховатости поверхности ниже исходного, используя при этом низкие энергии нанесения W_p от 0,05 до 0,3 Дж.

В работе были получены зависимости толщины покрытия от энергии разряда и количества проходов электрода по участку легирования, а также определены оптимальные значения этих параметров для различных подложек: стали 45, P18, P6M5 и титана.

Характерная структура электроискрового покрытия на стали P18, полученная с поперечного шлифа, имеет две зоны: покрытие и переходный слой, рисунок 17. На поверхности наблюдается практически схожий состав материала с составом исходного электрода (спектры S1, S3, S4). Имеются места, где в покрытие диффундирует железо из подложки (спектр S2). Толщина покрытия составляет 1–3 мкм и увеличивается при повышении энергии разряда до 5–6 мкм. Характерной особенностью использования керамических электродов является наличие достаточно большого переходного слоя в сравнении с основным покрытием (спектры S5, S6, S7) – порядка 20–30 мкм, который при увеличении энергии разряда растет до 60–70 мкм. Наблюдается, что частицы вольфрама (спектр S9) частично при ЭИЛ расплавляются и проникают в переходный слой на границе с подложкой.

Полученное покрытие, согласно результатам изучения микроструктуры, формируется из капель расплавленного СВС-электрода и стальной подложки после каждого импульсного разряда, рисунок 18а, при этом капли состоят из кристаллитов размерами менее 100 нм.

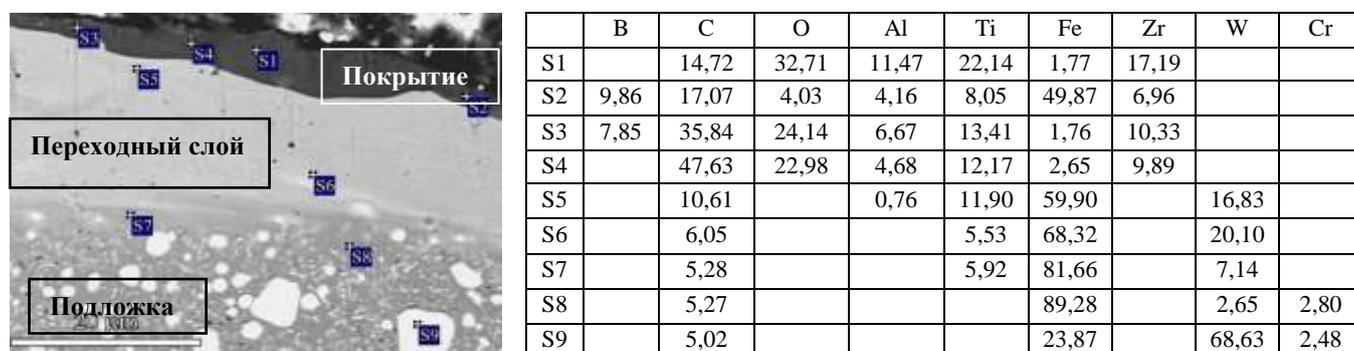


Рисунок 17 - Микроструктура и рентгеноспектральный анализ поперечного сечения легированного слоя

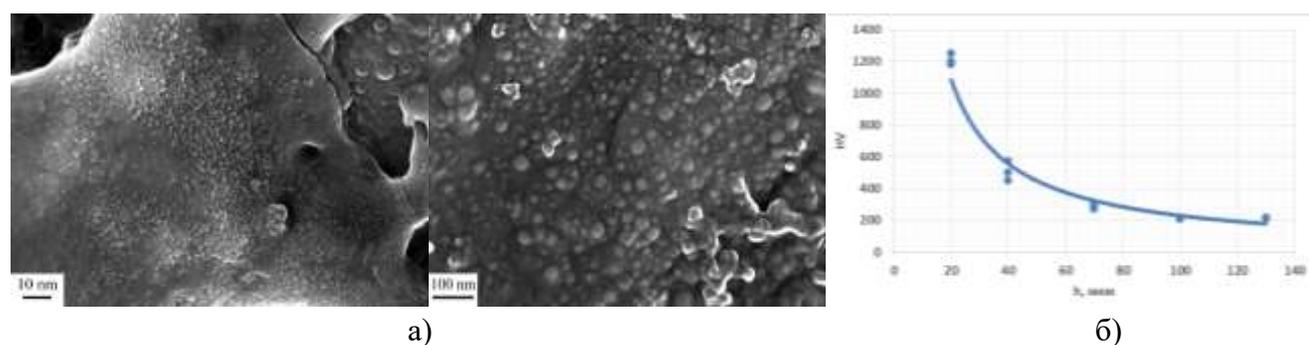


Рисунок 18 – а: результаты изучения микроструктуры поверхности покрытия из керамического СВС-электрода с наноразмерной структурой; б: зависимость микротвердости по глубине легированного слоя

Результаты измерения изменения значения микротвердости от поверхности покрытия до подложки при величине нагрузки 50 грамм показали, что поверхность покрытия имеет микротвердость до 1250 HV, при этом микротвердость поверхности подложки возросла в 4,5-5 раз, рисунок 18б.

Были проведены трибологические испытания наносимых покрытий для определения коэффициента трения и приведенного износа. Испытания проводились на покрытиях, полученных при различных энергиях разряда, а также на покрытии, нанесенном промышленным электродом из сплава ВК6 и подложке без покрытия. Усредненные значения коэффициента трения и приведенного износа исследованных образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты трибологических испытаний

| № | Состав | Приведенный износ, 10^{-5} мм ³ /Н/м | | Коэффициент трения (к.т.) | | | |
|---|--|---|-------------------------------|---------------------------|--------------|---------|----------|
| | | образца | контртела | Начальный | Максимальный | Средний | Конечный |
| 1 | Подложка | 1,359 | 0,062 | 0,17 | 0,53 | 0,43 | 0,47 |
| 2 | ВК6 (E = 0,2 Дж) | - | 0,019 | 0,46 | 0,21 | 0,140 | 0,17 |
| 3 | Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -TiC-TiB ₂ (E = 0,2 Дж) | 0,967 | Налипание продуктов износа | 0,08 | 0,12 | 0,09 | 0,09 |
| 4 | Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -TiC-TiB ₂ (E = 0,5 Дж) | 1,133 | Налипание продуктов износа | 0,10 | 0,10 | 0,09 | 0,08 |
| 5 | Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -TiC-TiB ₂ (E = 1 Дж) | 3,448 | Налипание продуктов износа | 0,17 | 0,12 | 0,10 | 0,10 |

Экспериментальные зависимости коэффициента трения (к.т.) от пробега приведены на рисунке 19. Как видно из рисунка, кривая зависимости коэффициента трения подложки без покрытия от пробега контртела имеет характерный вид, на начальном этапе происходит приработка пары трения с увеличением значение к.т., после чего к.т. становится относительно постоянным и начинается износ подложки. При испытании электроискрового покрытия из материала сплава ВК6, как видно из таблицы 2 и рисунка 19, значение коэффициента трения монотонно возрастает в ходе всего испытания. Покрытия, нанесенные полученными в работе керамическими электродами, имеют низкий коэффициент трения, и его значение остается постоянным в ходе всего испытания.

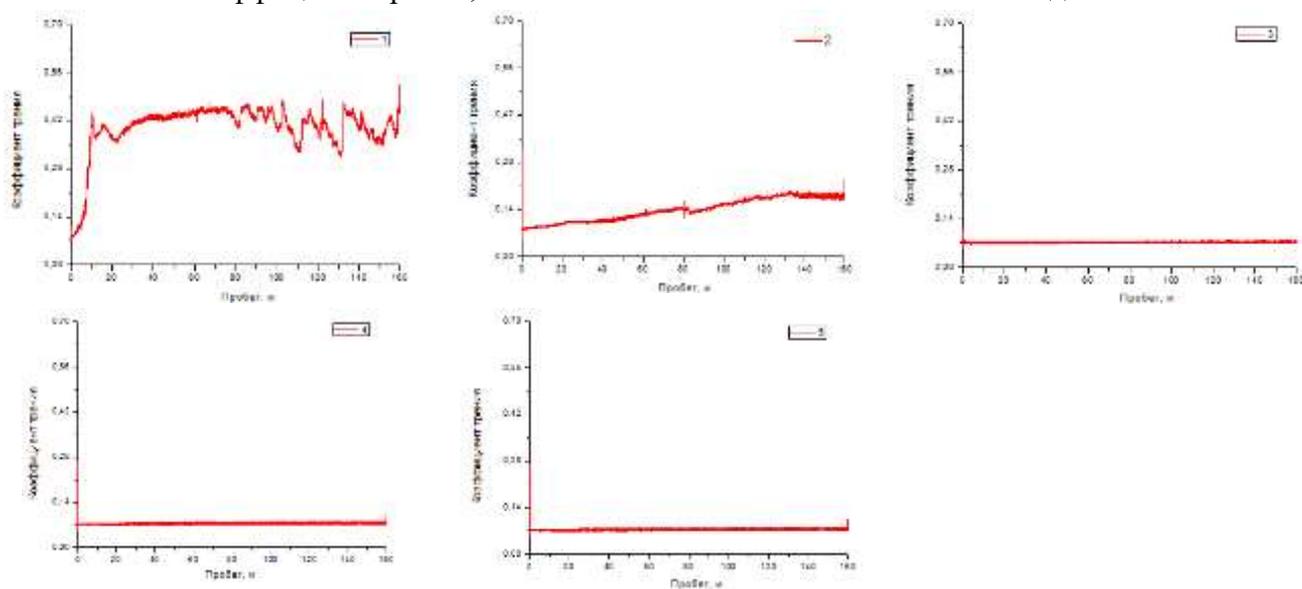


Рисунок 19 – Экспериментальные зависимости коэффициента трения от пробега

Выводы по работе:

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

- Впервые методом СВС-экструзии получены керамические стержни длиной до 465 мм и диаметром до 5 мм из композитной оксидной керамики на основе системы $Al_2O_3-TiB_2-SiC$. Проведены испытания на жаростойкость стержней на основе $Al_2O_3-TiB_2-SiC$, получены зависимости удельного прироста массы опытных образцов и истинной скорости прироста массы от времени. Показано, что эти зависимости ведут себя аналогично зависимостям жаростойких сплавов за счет образования оксидной пленки в первые часы термообработки. Показано, что фазовый состав и микроструктура полученных стержней не менялись после отжига при температурах 1100 – 1300 °С в течении 21 часа.

- Показано, что получение наноразмерных элементов структуры композитного керамического материала $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$ регулируется процессом горения экзотермической смеси исходных компонентов в сочетании со сдвиговым деформированием в условиях СВС-экструзии. Установлено, что в ходе экструзии под действием осевых и радиальных напряжений происходит объемное деформирование синтезированного материала, что обеспечивает высокую степень деформации (до 98 %) и, как следствие, образование более плотного керамического композита и наноразмерных элементов структуры. Высокие скорости охлаждения экструдированного материала препятствуют росту размера частиц.

- Впервые методом СВС-экструзии получены полые керамические стержни на основе оксида алюминия диаметром до 6 и длиной более 100 мм. Предложен механизм образования таких стержней, основанный на эффекте «разбухания» струи. Проведены испытания на жаростойкость полученных полых стержней. Получены зависимости удельного изменения массы и истинной скорости убыли массы образцов от времени. Показано, что полученные стержни в процессе термообработки при температурах 950 – 1400 °С в течении 10 часов теряют массу за счет испарения оксида бора.

- Оптимизирован технологический процесс СВС-экструзии для получения керамических электродов на основе системы $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$ с наноразмерной структурой, расширен температурно-временной интервал способности материала к высокотемпературному деформированию. Показано, что нагрев исходной заготовки до 300 °С позволяет увеличить полноту экструдированной части до 60 %.

- Изучена микроструктура и фазовый состав полученных стержней из материалов на основе: $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$, $Al_2O_3-TiB_2-SiC$, $Al_2O_3-(AlCr)_2O_3-CrB$. Показано, что они имеют равномерное распределение структурных составляющих по всей длине стержня. Изучены физико-механические свойства полученных стержней.

- Нарботана опытная партия СВС-электродов на основе $Al_2O_3-ZrO_2-TiC-TiB_2$, которые были применены для нанесения защитных покрытий методом электроискрового легирования на подложки из стали 45, P18, P6M5 и титана. Получены зависимости эрозии анода и привеса катода от энергии разряда, установлены различные режимы нанесения. Исследовано влияние параметров процесса ЭИЛ на качество полученных покрытий. Изучены особенности структуры и свойств полученных покрытий.

Публикации по теме работы:

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

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

3. Stolin, A.M. Synthesis and characterization of Al_2O_3 - ZrO_2 -based eutectic ceramic powder material dispersion-hardened with ZrB_2 and WB particles prepared by SHS / A.M. Stolin, P.M. Bazhin, A.S. Konstantinov, **A.P. Chizhikov**, E.V. Kostitsyna, M.Ya. Bychkova // *Ceramics International*. - 2018. - Vol. 44. - Issue 12. - P. 13815-13819. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.225;

4. Бажин, П.М. СВС-экструзия высокотвердой наноструктурированной керамики на основе Al_2O_3 - ZrO_2 - TiC - TiB_2 / П.М. Бажин, **А.П. Чижиков**, А.М. Столин, А.С. Константинов // *Композиты и наноструктуры*. - 2018. - Т. 10. - № 4 (40). - С. 145-150;

5. Bajin, P.M. The research of structure and mechanical properties of superhard electro-spark coatings for hardwearing mining tools / P.M. Bajin, **A.P. Chizhikov**, D.V. Leybo, K.O. Chuprunov, A.G. Yudin, M.A. Alymov, D.V. Kuznetsov // *Journal "IOP Conference Series: Materials Science and Engineering"*. - 2016. - Vol. 112. - No. 1. DOI:10.1088/1757-899X/112/1/012021;

6. 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*. - 2016. - №8. - С.31-36;

Bazhin, P.M. Structure, Properties, and Use of Protective Cermet Coatings Prepared By Electric-Spark Alloying and Electric-Arc Hardfacing / P.M. Bazhin, A.M. Stolin, **A.P. Chizhikov**, M.I. Alymov, D.V. Kuznetsov // *Refractories and Industrial Ceramics*. - 2016. - Vol. 57. - No. 4. - P. 1–6. DOI: 10.1007/s11148-016-9992-8;

7. Бажин, П.М. Электроискровые покрытия, полученные керамическими СВС-электродными материалами с наноразмерной структурой / П.М. Бажин, А.М. Столин, Н.Г. Зарипов, **А.П. Чижиков** // *Электронная обработка металлов*. - 2016. - № 3. - С. 1-8;

Bazhin, P.M. Electrospark Coatings Produced by Ceramic Nanostructured SHS Electrode Materials / P.M. Bazhin, A.M. Stolin, N.G. Zaripov, **A.P. Chizhikov** // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. - 2016. - Vol. 52. - No. 3. - P. 217–224. DOI: 10.3103/S1068375516030030;

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

Патенты:

• Патент № 2663514 «Способ изготовления керамических полых стержней» **Чижиков А.П.**, Бажин П.М., Столин А.М. Дата регистрации: 7 августа 2018 г.

• Патент № 2657894 «Способ изготовления плит из керамических и композиционных материалов». Бажин П.М., Столин А.М., **Чижиков А.П.**, Стельмах Л.С. Дата регистрации: 18 июня 2018 г.