

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Чесноков

Чесноков Антон Евгеньевич
**Влияние высокоэнергетических воздействий
на микроструктуру СВС металлокерамических
порошков и газотермических покрытий
«карбид титана – нихром»**

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н., профессор О.П. Солоненко

Новосибирск – 2016

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА МИКРОСТРУКТУРУ СВС МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ «КАРБИД ТИТАНА – НИХРОМ»

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ ИХ ПРИМЕНЕНИЕ, СВОЙСТВА.	15
1.1. Введение.....	15
1.2. Металлокерамические покрытия составом WC- металлическое связующее	17
1.2.1. Карбид вольфрама. Физические свойства.....	17
1.2.2. Способы получения композиционных порошковых частиц составом WC – металлическая матрица	18
1.2.3. Свойства металлокерамических покрытий на основе карбида вольфрама	21
1.3. Способы получения металлокерамических материалов на основе карбида хрома.....	22
1.3.1. Карбид хрома. Физические свойства.....	22
1.3.2. Способы получения композиционных порошковых частиц составом Cr ₃ C ₂ – металлическая матрица.	23
1.4. Методы напыления металлокерамических покрытий. Свойства металлокерамических покрытий. Высокоэнергетическое воздействие на металлокерамические покрытия.	26
1.4.1. HVOF покрытия: напыление, свойства.	26
1.4.2. Детонационные покрытия: напыление, свойства.....	28
1.4.3. Плазменные покрытия: напыление, свойства.....	30
1.4.4. Влияние высокоэнергетического воздействия на свойства металлокерамического покрытия.....	32
1.5. Карбид титана. Физические свойства. Способы получения металлокерамического материала на основе карбида титана.	34

1.5.1. Карбид титана. Физические свойства.....	34
1.5.2. Способы получения металлокерамического материала на основе карбида титана.....	35
1.5.3. Механизмы процессов горения СВС системы Ti-C.....	40
1.5.4. Влияние предварительной высокоэнергетической механической обработки на структурное преобразования порошковых реагентов и на свойства СВ-синтеза.....	42
1.5.5. Свойства металлокерамических покрытий полученных из СВС порошков составом TiC-NiCr.....	44
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	45
ГЛАВА 2 ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ СВС МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ TiC-NiCr	48
2.1 Оптимизация механической активации обработки исходных порошковых частиц.....	48
2.2 Механическая активация порошков для проведения СВС под давлением	65
2.3 Механическая активация порошков для проведения СВС в свободном режиме	75
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	85
ГЛАВА 3 ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	88
3.1 Плазменное напыление металлокерамических покрытий TiC-NiCr из порошков различного фракционного состава.	88
3.2 Импульсная электронно-пучковая обработка металлокерамических плазменных покрытий TiC-NiCr	100
3.3 Детонационное напыление металлокерамических покрытий составами Cr ₃ C ₂ -NiCr и TiC-NiCr из порошков различного фракционного состава. Изучение и анализ характеристик нанесенных покрытий.....	104
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	114

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Создание новых нано- и субмикроструктурированных материалов и, в первую очередь, покрытий и поверхностных слоев, обладающих заданными физико-механическими свойствами и обеспечивающих высокий уровень стойкости и ресурс деталей машин, механизмов и инструмента различного назначения, эксплуатируемых в экстремальных условиях, относится к приоритетным направлениям развития науки и техники РФ.

Данная проблема является объектом постоянного внимания ведущих зарубежных научных центров и компаний. Подтверждением этому являются крупные ежегодные международные конференции по термическому напылению, начиная с 2000 года (2000 - Монреаль, Канада; 2001 - Сингапур; 2002 - Эссен, Германия; 2003 - Флорида, США; 2004 - Осака, Япония; 2005 - Базель, Швейцария; 2006 - Сиэтл, США; 2007 - Пекин, КНР; 2008 - Маастрихт, Нидерланды; 2009 - Лас-Вегас, США; 2010 - Сингапур; 2011 - Гамбург, Германия; 2012 - Техас, США; 2013 - Пусан, Республика Корея; 2014 - Барселона, Испания; 2015 - Калифорния, США), в программе которых данному направлению отводится одно из центральных мест.

Обзор и анализ современного состояния позволяет сделать вывод о том, что традиционный подход к созданию принципиально новых высокоресурсных износостойких толстых покрытий (~ 100 мкм и более), предназначенных для экстремальных условий эксплуатации - высокие температуры, агрессивные среды, абразивное и ударное воздействие, основанный на оптимизации: 1) высокотемпературного запыленного технологического потока, взаимодействующего с основой (подложкой и напыляемым покрытием), 2) фракционного состава коммерческих порошков, и 3) дистанции напыления, уже исчерпал свои возможности и не обеспечивает прорывного решения проблемы. Прежде всего, это обусловлено тем, что данный подход не позволяет целенаправленно

создавать и оптимизировать многоуровневую структуру покрытий и поверхностных слоев в широком диапазоне масштабов, влияние которой на поведение материалов в экстремальных условиях эксплуатации многократно доказано.

Одним из основных путей в преодолении недостатков существующих подходов является развитие принципиально новых методов формирования и регулирования свойств материалов, основывающихся на современных представлениях о роли структуры в повышении прочности и износостойкости (демпфирование внешних нагрузок, релаксация концентраторов напряжений, диссипация энергии структурными превращениями и т.п.).

Сказанное особенно актуально для упрочняющих покрытий, эксплуатируемых при высоких температурах, в агрессивных средах, а также в условиях абразивного и ударного внешнего воздействия. К таким покрытиям относятся толстые металлокерамические покрытия с равномерно распределенными ультрадисперсными частицами особо тугоплавких химических соединений в металлическом связующем. Однако, высокое объемное содержание твердых тугоплавких дисперсий в напыляемых порошковых частицах (50-70 об.% и более) определяет значительную вязкость расплава связующего, что обуславливает низкую степень деформации частиц при их соударении с подложкой и напыляемым покрытием. Поэтому металлокерамическое покрытие, даже при оптимальном режиме напыления, может иметь сравнительно высокую пористость, которая образуется как на стыках отдельных растекшихся и затвердевших частиц (сплэтов) между собой, так и на границе раздела «покрытие - подложка», а также значительный уровень шероховатости поверхности.

В то же время, хорошо известно, что основными причинами износа и разрушения металлокерамических покрытий, даже при напылении плотных (безпористых) металлокерамических порошков, наряду с остаточной пористостью в напыленном слое, являются: неравноосность формы

высокотвердых включений металлокерамической композиции, неравномерность их распределения в объеме материала и внутренняя дефектность, а также сравнительно узкий диапазон их линейных масштабов. Указанные структурные особенности приводят к формированию концентраторов напряжений, инициирующих зарождение хрупких микротрещин, выкрашивание высокопрочных тугоплавких включений из материала связующего, деградацию, преждевременный износ и разрушение металлокерамических покрытий.

Высокоэффективным способом направленного повышения механических и физико-химических свойств металлокерамических покрытий, наряду с повышением их плотности, уменьшением пористости и снижением дефектности компонентов металлокерамической композиции, является формирование в покрытиях структурных уровней различной масштабности, включая субмикро- и нанокристаллическую составляющие. Физический смысл влияния многоуровневых структурно-фазовых состояний на физические и прочностные свойства покрытий состоит в перераспределении упругой энергии как за счет взаимодействия упругих полей структурных элементов различного масштабного уровня, так и за счет снижения масштабного уровня локализации пластической деформации. Это приводит к более равномерному распределению упругих напряжений при внешнем механическом и/или температурном воздействии. В результате в значительной степени повышается энергия, необходимая для зарождения критических концентраторов напряжения. Таким образом, в рассматриваемом случае формирование многоуровневых структурно-фазовых состояний в металлокерамическом покрытии позволит существенно повысить его функциональные характеристики в экстремальных условиях эксплуатации.

Установление фундаментальных закономерностей формирования высокопрочных многоуровневых структур в газотермических металлокерамических покрытиях, в отличие от традиционного подхода,

возможно лишь на основе сквозных комплексных исследований, на каждом этапе которых осуществляется контролируемое высокоэнергетическое воздействие на исходный металлокерамический порошок, а также на результат его газотермического напыления.

Достижение цели обеспечивается решением следующих **задач**:

- изучить влияние механической обработки на характеристики исходных порошковых частиц титана и нихрома;

- изучить влияние механической обработки стехиометрической смеси на микроструктуру и физические свойства металлокерамических компактов TiC-n%об.NiCr (n=30, 40, 50), полученных методом СВ-синтеза, как под давлением, так и в свободном режиме горения;

- изучить морфологию и внутреннюю структуру частиц металлокерамических порошков состава TiC-n%об.NiCr (n=30, 40, 50), полученных в свободном режиме горения и синтезе под давлением в результате механического измельчения синтезированного компакта;

- получить плазменные и детонационные металлокерамические покрытия состава TiC-n%об.NiCr (n=30, 40, 50), провести сравнение их морфологии, микроструктуры и трибологических характеристик;

- провести сравнение морфологии, микроструктуры и трибологических характеристик детонационных покрытий TiC-n%об.NiCr (n=30, 40, 50) с детонационными покрытиями на основе широко используемого коммерческого порошка Cr₃C₂-21%об.NiCr.

Научная новизна работы отражена в следующих результатах.

В работе впервые получены следующие научные результаты:

1. Установлено, что предварительная механическая обработка, в экспериментально определенном режиме, обеспечивающем максимальное значение удельной поверхности и минимальное среднее счетное значение размеров исходных порошковых частиц (титан, нихром) в энергонапряженной планетарной мельнице приводит к формированию в металлокерамическом сплаве TiC-30%об.NiCr однородной структуры с

включениями карбида титана сфероподобной формы, обеспечивающей повышение твердости сплава, более чем на 15%.

2. Впервые показано, что увеличение объемной доли инертного металлического связующего NiCr приводит к уменьшению размера карбидных включений в металлокерамических компактах TiC-n%об.NiCr (n=15, 30, 40, 50), синтезированных как в свободном режиме горения, так и под давлением. Дано феноменологическое обоснование эффекта диспергирования карбидного зерна в зависимости от объемного содержания инертной металлической связки и режима проведения СВ-синтеза.

3. Экспериментально установлено, что последующее механическое измельчение СВС компактов позволяет получать порошки TiC-NiCr фракции 20-90 мкм для газотермического напыления, наследующие на микроуровне структуру синтезированных компактов.

4. Установлено, что плазменные покрытия, полученные напылением металлокерамических порошков TiC-NiCr, характеризуются достаточно высокой шероховатостью ($R_a \sim 100$ мкм) и пористостью (до 30%). Показано, что последующая импульсная электронно-пучковая обработка позволяет полностью устранить пористость покрытий толщиной до 70 мкм и существенно уменьшить шероховатость их поверхности вплоть до зеркальной, которая достигается при обработке покрытий из композиционного порошка фракции 71-90 мкм после 50 импульсов воздействия пучка электронов, генерируемого при использовании инертного газа аргона.

5. Показано, что износостойкость детонационного покрытия из коммерческого порошка Cr_3C_2 -21%об.NiCr, измеренная по стандарту ASTM G65, равна 5 мм³/1000 об., в то время как износостойкость детонационных покрытий полученных, при прочих равных условиях, из синтезированного в свободном режиме горения порошка TiC-30%об.NiCr составляет 4 мм³/1000 об.

Практическая ценность работы. Создание научно-инженерных основ для сквозного проектирования технологии формирования высокотвердых, износостойких нано- и субмикроструктурированных металлокерамических покрытий и поверхностных слоев для экстремальных условий эксплуатации.

Характерной особенностью концепции, положенной в основу работы, является поэтапный контроль, как собственно высокоэнергетических воздействий, так и их влияния на формирование и эволюцию внутренних многомасштабных структур, как в порошковых материалах, так и газотермических покрытиях. При исследовании цепочки процессов при высокоэнергетических воздействиях на порошковые материалы и газотермические покрытия использована методология физического эксперимента.

На стадии подготовки композиционных порошков модификация структуры металлокерамической композиции достигается предварительной механообработкой и активацией металлических компонентов исходной порошковой композиции для последующего СВС металлокерамического компакта. В результате повышения скорости экзотермической реакции образования тугоплавкого химического соединения (карбида титана) и повышения температуры его синтеза, формируется пористая структура металлокерамического компакта, а в условиях одновременного компактирования продукта синтеза, практически с отсутствием остаточной пористости, сфероподобной формой ультрадисперсных частиц тугоплавкой фазы при их меньшем размере и более равномерном распределении в объеме металлокерамического компакта. Композиционный порошок металлокерамического строения с дека-микронным размером частиц необходимой фракции получен механическим измельчением синтезированного компакта и последующей классификации.

Основное внимание при исследовании и оптимизации процесса газотермического напыления металлокерамических покрытий из полученных порошков сосредоточено на экспериментальном исследовании процесса

формирования покрытий, в зависимости от объемной концентрации керамических включений в расплаве металлической связующей. Изменение скорости и температуры частиц в широком диапазоне значений обеспечено, благодаря использованию уникального плазмотрона с межэлектродной вставкой номинальной мощностью 50 кВт, обеспечивающего генерацию плазменных струй в широком диапазоне режимов истечения (ламинарном, переходном, турбулентном), не имеющего зарубежных аналогов, а также разработанной в ИГиЛ СО РАН компьютеризированной системы детонационного напыления CCDS2000.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлена закономерность влияния механической обработки порошковых частиц (титан, нихром) в планетарной мельнице на микроструктуру компакта TiC-30%об.NiCr, синтезированного под давлением. Микроструктура компакта характеризуется, однородным распределением включений карбида титана сфероподобной формы, размер которых не более 500 нм, при этом твердость сплава увеличивается с 56 до 67 HRc.

2. Впервые показано, что увеличение объемной доли инертного металлического связующего NiCr приводит к уменьшению размера карбидных включений в металлокерамических компактах TiC-n%об.NiCr (n=15, 30, 40, 50), синтезированных как в свободном режиме горения, так и под давлением. Средний размер карбидов в компакте, синтезированном в свободном режиме горения, уменьшается в 3 раза, а в компакте, синтезированном под давлением, в 4 раза.

3. Экспериментально установлено, что последующее механическое измельчение СВС компактов позволяет получать порошки TiC-NiCr фракции 20-90 мкм для газотермического напыления, наследующие на микроуровне структуру синтезированных компактов.

4. Установлено, что плазменные покрытия, полученные из металлокерамических порошков TiC-NiCr, характеризуются достаточно

высокой шероховатостью ($R_a \sim 100$ мкм) и пористостью (до 30%). Показано, что последующая импульсная электронно-пучковая обработка с использованием установки, разработанной в ИСЭ СО РАН и обеспечивающей рекордные на настоящее время параметры пучка, позволяет полностью устранить пористость покрытий толщиной до 70 мкм и существенно уменьшить шероховатость их поверхности вплоть до зеркальной, которая достигается при обработке покрытий из композиционного порошка фракции 71-90 мкм после 50 импульсов воздействия пучка электронов, генерируемого при использовании инертного газа аргона.

5. Показано, что износостойкость детонационного покрытия из коммерческого порошка Cr_3C_2 -21%об.NiCr, измеренная по стандарту ASTM G65, равна $5 \text{ мм}^3/1000$ об., в то время как износостойкость детонационных покрытий, полученных, при прочих равных условиях, из синтезированного в свободном режиме горения порошка TiC-30%об.NiCr составляет $4 \text{ мм}^3/1000$ об.

Апробация работы. Основные положения работы представлялись Российских и международных конференциях и симпозиумах: III Международной научно-практической конференции и специализированной выставки «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», 2011г., Новосибирск; Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты, Новокузнецк, 2012; Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра посвященная 60-летию Института проблем материаловедения им. И.Н.Францевича 2012 год, Киев, Украина; IV Международная научно-практическая конференция "Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применения" (КерамСиб-2012), 2012, Москва, Россия; 11 и 12 Международная конференция «Пленки и Покрытия – 2013 (2015)», 2013, 2015 Санкт-Петербург, Россия; IV, V и VI Всероссийская конференция "Взаимодействие высококонцентрированных

потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине" 2011, 2013, 2015 года Новосибирск, Россия; 3rd International Conference i-SUP2012 "Innovation for Sustainable Production", 2012, Bruges, Belgium; IV International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies" 2013 Novosibirsk, Russia; International Conference on Gas Discharge Plasmas and Their Applications, 2013, Tomsk, Russia; XII Китайско-Российский симпозиум "Новые материалы и технологии", 2013 года, Кунмин, Китай; ITSC'2014, 2014, Barcelona, Spain; High-Tech Plasma 13th European Plasma Conference, 2014, Toulouse, France; 11th International Conference on Flow Dynamics, 2014, Sendai, Japan; 18th International Conference on Composite Structures - ICCS18, 15-18 June 2015, Lisbon, Portugal.

Основные результаты диссертационной работы получены в рамках: 1) проекта фундаментальных исследований СО РАН на период 2010-2012 г.г. Ш.20.4.3. Плазменная микрометаллургия синтеза нано- и субмикроструктурированных порошков и их применение для упрочнения поверхностных слоев и литых изделий; 2) проекта фундаментальных исследований СО РАН на 2013-2016 гг. Ш.23.4.6. Физические основы получения перспективных керамических и металлокерамических порошков, функциональных покрытий и гетерогенных материалов и их применения в инновационных технологиях; 3) заказного интеграционного проекта СО РАН на 2012 год: "High-tech процессы получения нано – и субмикроструктурированных керамических и металлокерамических порошков, покрытий и материалов и создание перспективных образцов изделий на их основе"; 4) Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 2 на 2012-2014 гг. "Фундаментальные закономерности формирования высокопрочных многоуровневых структур в плазменных металлокерамических покрытиях при высокоэнергетических воздействиях на компоненты композиции".

Публикации. По теме диссертации автором опубликовано 21 работа, 3 из которых – в журналах, рекомендованных ВАК.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, д.т.н., профессору О.П. Солоненко за большую помощь и постоянное внимание к работе, к.ф.-м.н. А.В. Смирнову за помощь при проведении экспериментов, сотрудникам Института химии твердого тела и механики СО РАН д.х.н., профессору В.А. Полубоярову, инженеру А.А. Жданку, сотрудникам института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН - д.т.н., профессору В.Ю. Ульяницкому и м.н.с. И.С. Батраеву, зав. лабораторией Института физики прочности и материаловедения СО РАН, д.т.н., профессору В.Е. Овчаренко за помощь в подготовке экспериментальных образцов, активное участие в анализе и обсуждении полученных результатов.

ГЛАВА 1. ОБЗОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ, ИХ ПРИМЕНЕНИЕ, СВОЙСТВА

1.1. Введение

Газотермическое напыление (ГТН) является эффективным и экономически достаточно дешевым методом нанесения покрытий для упрочнения свойств поверхности. Нанесенные таким способом покрытия используются во многих отраслях промышленности, включая автомобилестроение, энергетику, энергомашиностроение, авиационную и ракетную технику, химическую промышленность, медицину и др. Примеры использования покрытий в перечисленных областях можно найти в работах [1-10] и др.

Использование ГТН является одним из ключевых моментов при проектировании ответственных механических узлов и деталей, как с простой, так и сложной формой поверхности. При этом улучшаются различные свойства деталей, позволяющие расширить эксплуатационные возможности узлов. Чаще всего газотермические покрытия служат для защиты от износа и различного рода деформаций. Кроме того, такие покрытия являются защитными от внешних воздействий, например, от коррозии и окисления узлов и деталей при эксплуатации в химически агрессивных средах, также они являются защитой от воздействия высоких температур. Использование газотермических покрытий увеличивает срок службы, как отдельных механических узлов, так и механических устройств в целом [11-20].

Существует несколько методов газотермического напыления, в которых покрытие образуется из расплавленных или частично расплавленных частиц. В технологии ГТН исходный материал используется в виде порошка, проволоки или стержня. В процессе напыления материал вводится в высокотемпературную газовую струю, где он нагревается и плавится, образуя расплавленные или частично расплавленные частицы,

ускоряемые до высоких скоростей в направлении подложки. Тепловая и кинетическая энергия струи может быть получена либо сжиганием смеси топлива и окислителя, либо с помощью электрического разряда в газе. По используемым способам генерации высокотемпературного потока, методы ГТН можно разделить на несколько основных групп: дозвуковое газопламенное напыление (Flame Spraying) [21], электродуговая металлизация (Arc spraying) [22], плазменное напыление (DC и RF Spraying) [23], высокоскоростное газопламенное напыление (HVOF/HVAF Spraying) [24], детонационное напыление (D-gun Spraying) [25].

Выбор метода формирования покрытий, зависит от функциональных требований, как к материалу, из которого формируется покрытие, так и к поверхности основы в зависимости от ее геометрической формы и размеров, химического состава и т.п. Среди наиболее отработанных технологий газотермического напыления покрытий, обладающих высокой плотностью (пористость менее 1%), высокой износостойкостью и высокой адгезией, можно отметить метод детонационного напыления [26-32] и метод высокоскоростного газопламенного напыления [33-40].

В настоящее время в промышленности основными материалами для напыления покрытий на поверхность критических узлов высоконагруженных трибомеханических систем являются традиционные дисперсноупрочненные металлокерамические композиционные порошковые материалы на основе карбида вольфрама, либо карбида хрома составом: WC-12%Co, Cr₃C₂-25%NiCr [25 - 40]. Характерные размеры армирующих керамических частиц меняются в интервале от нескольких микрометров до десятков микрометров. Реже используют порошки составов WC-18%Co, WC-25%Co, WC-10%Co-4%Cr, WC-FeNiCr, NiAl, В₄C и другие [41 - 43]. Наиболее крупными производителями на мировом рынке металлокерамических порошков являются компании: Sulzer Metco Inc. (США), Fujimi Incorporated (Япония), Loba Chemie (Индия), Fukuda Metal Foil & Powder Corporation (Япония),

Centerline Limited (Канада), Reade Advanced Materials, Riverside (США), Роснамис (Россия) и др.

1.2. Металлокерамические покрытия составом WC-металлическое связующее.

1.2.1. Карбид вольфрама. Физические свойства

Широкое использование металлокерамических порошков на основе карбида вольфрама связано с физическими свойствами этого материала. Температура плавления карбида вольфрама составляет 3063°K, что меньше температуры плавления многих других карбидов, таких как TiC, ZrC, HfC, NdC, NbC. [44, 45]. Твердость карбида вольфрама при комнатной температуре составляет 18-22 GPa, которая меньше чем твердость других вышеперечисленных карбидов. Однако карбид вольфрама обладает рядом достоинств. К ним относится постоянство твердости в широком температурном интервале; он обладает высоким модулем Юнга, вдвое большим, чем для других карбидов; низким коэффициентом термического расширения $\sim 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Указанные свойства карбида вольфрама, особенно его термическая стабильность в интервале температур 973-1173°K, позволяют использовать его для получения износостойких твердых сплавов. Порошковые частицы WC очень хрупкие, поэтому прямое использование его, как материала для нанесения покрытий или изготовления режущего инструмента не представляется возможным. По этой причине он используется совместно с металлическим связующим, которое обеспечивает необходимую прочность. Необходимо, чтобы связующий материал хорошо смачивал зерна карбида вольфрама. Всем этим требованиям удовлетворяет кобальт Co и сплав Co-Cr.

1.2.2. Способы получения композиционных порошковых частиц составом WC – металлическая матрица

Как показано в работах [46 - 52] получение композиционных компактов авторы осуществляют высокотемпературным спеканием (spark plasma sintering – SPS) механически перемешанной порошковой смеси металлического связующего с карбидной основой. В качестве карбидной основы используют готовый порошок карбида вольфрама, который может являться либо крупнозернистым, либо субмикроструктурным или нанокристаллическим. Исследование структуры полученного компакта свидетельствует о сплошном (беспористом) композиционном материале, в объеме которого равномерно распределены карбиды. Плотность образцов, как показано в работе [48], зависит от скорости спекания и от температуры спекания, чем выше температура нагрева, тем плотнее спеченный материал. Обычно, порошок спекается в абсолютно плотный компакт при температуре 1373°K в течение 5 минут с приложенной силой 10кН. В работе [46] авторы показали, что уменьшение размеров зерна карбидов в исходном порошке приводит к более однородному распределению их в металлической матрице. Отмечено, что чем мельче карбидное зерно, тем выше микротвердость, однако влияние размера зерна карбидов на свойства пластической деформации (изгиб) неоднозначно, полученные компакты хрупки, независимо от размеров карбидного зерна. Последующее механическое разрушение спеченного компакта, позволяет получить металлокерамические частицы широкого фракционного состава. Однако, геометрическая форма таких частиц будет разнообразна от осколков до агломератов в виде кристаллов. Внутренняя структура металлокерамической частицы в силу специфики метода является плотной с равномерным распределением карбидного зерна (см. рис.1).

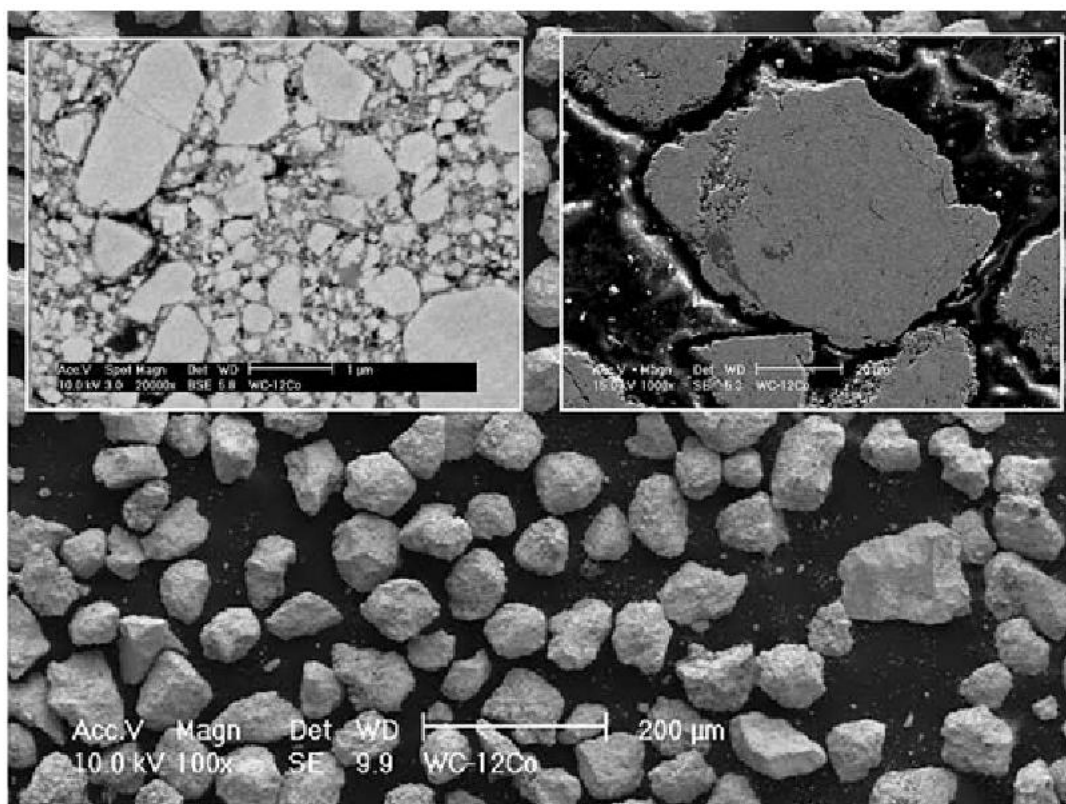


Рис. 1. Металлокерамические частицы полученные в результате механического размола SPS компакта составом WC-12 Co [53].

Таким образом, метод SPS позволяет получать плотные металлокерамические компакты. Размер карбидов в исходном порошке зависит только от метода их получения. Равномерное распределение карбидов в объеме металлического связующего обеспечивается тщательным предварительным механическим перемешиванием исходных порошковых компонентов. Получение металлокерамических частиц происходит вследствие механического разрушения SPS компакта. Металлокерамические частицы имеют неправильную форму и являются плотными, в объеме которых равномерно распределены включения карбидов.

Авторами работы [54] описан метод получения металлокерамических порошков на основе карбида вольфрама с использованием распылительной сушки (Spray Dry). В качестве связки авторы использовали металлические порошки Co (Anval Ultimet), Ni (Alloy59), и сплава Ni-Cr (Fukuda SX737). Металлокерамические частицы содержали 15% масс. металлической связки

(WC-15Me). В силу специфики метода, все порошки изначально были измельчены в планетарной мельнице до размеров менее 5 μm . Затем была подготовлена суспензия, содержащая заданные массовые доли порошковых компонентов. Заключительным этапом являлось распыление подготовленной суспензии с одновременной сушкой. В итоге, авторам, удалось получить металлокерамический порошок с частицами, имеющими высокую до 40% пористость частиц (рис. 2). Однако к недостаткам данного метода можно отнести сложную предварительную технологическую подготовку. Также существенным недостатком является невозможность равномерного распределения включений тугоплавких химических соединений при высоких значениях их дисперсности и объемного содержания в исходных порошковых смесях. При увеличении массовой доли металлической связки после процесса распылительной сушки наблюдаются композиционные частицы, имеющие дисбаланс массового состава. А в силу высокой открытой пористости частиц в них присутствует высокое содержание вредных примесей клеевой составляющей суспензии.

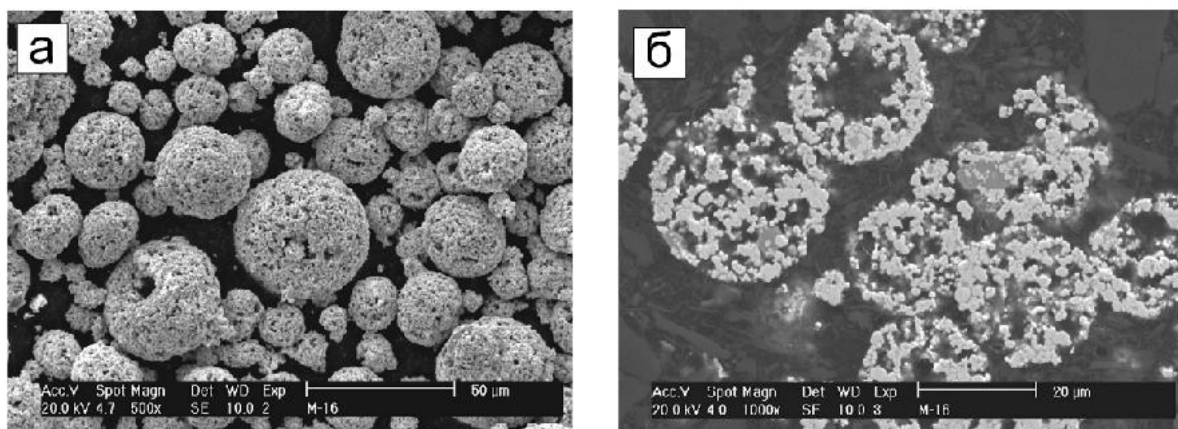


Рис. 2. Металлокерамические частицы состава WC-15wt%Alloy 59 (Ni-23Cr-16Mo-1.0Fe), полученные авторами работы [54] в результате распылительной сушки: а) – морфология поверхности частиц; б) – поперечный шлиф частиц.

1.2.3. Свойства металлокерамических покрытий на основе карбида вольфрама

Металлокерамические покрытия на основе карбида вольфрама характеризуются высокой износостойкостью, что подтверждают многочисленные работы, в которых авторы исследовали трибологические свойства покрытий [38, 55 - 59]. Так, например, в работе [59] авторы установили влияние размеров карбидного зерна на износостойкость, пластичность и микротвердость покрытий, напыленных методом HVOF. Показано, что при уменьшении размеров карбидных включений происходит увеличение значений перечисленных свойств покрытия. Однако, в ряде работ отмечено [48, 60 - 62], что при повышении температуры покрытия свыше 450°C происходит изменение фазового состава. Например, в работе [60] авторы исследовали влияние температуры на поведение износа покрытий составом 88WC-12Co (Micro-melt Carpenter Powder Products Inc., USA), нанесенных на подложки из нержавеющей стали AISI 304 методом HVOF. Было установлено, что при достижении температуры 450°C износостойкость покрытия резко падает. При этом, на рентгенограммах материала покрытий появляются пики, соответствующие фазам W_2C , W, WO_3 .

В работах [43, 63 - 69] авторами также было отмечено, что напыление металлокерамических покрытий типа WC-Me, при котором реализуется плавление и перегрев материала металлической матрицы, весьма проблематично из-за деградации карбида вольфрама $\text{WC} \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{W}_3\text{C} \rightarrow \text{W}$, вследствие потери углерода при повышенных температурах.

Таким образом, металлокерамические покрытия на основе карбида вольфрама нашли широкое применение во многих отраслях промышленности для защиты механических деталей от механического износа, однако эксплуатация покрытий при повышенных температурах или в химически агрессивных средах ограничена или невозможна в силу деградации карбидной фазы.

В настоящее время дефицитность и высокая стоимость вольфрама привели к необходимости создания и внедрения в производство новых, безвольфрамовых композиционных материалов.

1.3. Способы получения металлокерамических материалов на основе карбида хрома

1.3.1. Карбид хрома. Физические свойства

Альтернативным композиционным материалом является порошок на основе карбида хрома. Химическое соединение металлического хрома с углеродом представляет собой упорядоченную фазу с очень узкой областью гомогенности, обладающее высокой микротвёрдостью (10,4–20,2 ГПа), стабильностью коэффициента линейного теплового расширения ($11,7 \cdot 10^{-6}$ 1/К) в широком диапазоне температур от 293 до 1373°К, высокими значениями модуля упругости (372 GPa), температуры плавления (2168°К) и температуры кипения (4073°К). Карбид хрома является одним из самых стойких карбидов при высокотемпературном окислении. Так, окисление карбида хрома в виде порошка начинается при температуре около 973°К, а в виде компактных образцов он окисляется при температуре 1273–1373°К [70]. Однако, как и соединение карбида вольфрама, карбид хрома является очень хрупким материалом, это ограничивает его применение в чистом виде, а металлокерамические соединения на основе карбида хрома, как показано в работе [71], могут быть использованы в условиях износа, высоких температурах и агрессивных сред.

В качестве металлического связующего используют металлы, расплав которых смачивает поверхность карбида хрома, например, никель, сплав никеля с хромом (Ni-n%Cr), кобальт и др. Как показано в работах [26, 33, 34, 36, 38, 55, 72-78], авторы для напыления покрытий, в основном, используют металлокерамический порошок состава $75\text{Cr}_3\text{C}_2-25\text{NiCr}$, который

обеспечивает эффективную защиту от окисления, имеет высокую теплопроводность [77], низкий коэффициент теплового расширения Cr_3C_2 ($10,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), высокую температуру плавления (2253°K), обладает высокой твердостью при комнатной температуре (2280 kg/mm^2), микротвердость материала достигает значений 1000Hv . Он обладает высокой прочностью и износостойкостью до максимальной рабочей температуры 1173°K . Но, как отмечено в работе [78], состав $75\text{Cr}_3\text{C}_2\text{--}25\text{NiCr}$ оптимизирован для нанесения покрытий, имеющих максимальную износостойкость и коррозионную стойкость при комнатной температуре.

1.3.2. Способы получения композиционных порошковых частиц составом Cr_3C_2 – металлическая матрица

Получение композиционных порошковых частиц на основе карбида хрома возможно двумя методами, аналогичными методам получения металлокерамических частиц на основе карбида вольфрама – это метод высокотемпературного спекания (SPS) и метод получения композиционных частиц распылительной сушкой (Spray-Dry).

Метод получения металлокерамических порошков распылительной сушкой на основе карбида хрома ничем не отличается от получения металлокерамических порошков на основе карбида вольфрама и рассмотрен выше. В результате распыления с одновременной сушкой подготовленной суспензии образуются металлокерамические частицы сферической формы, каркас которых сформирован карбидами (см. рис. 3.). Размер карбидного зерна зависит только от метода производства исходного порошка карбида хрома. Исходный порошок карбида хрома можно разделить на крупнозернистый, мелкозернистый и имеющий размер зерна в наномасштабном диапазоне. Данным частицам, полученным методом Spray-Dry, характерна высокая пористость (до 40%) и широкий диапазон размеров.

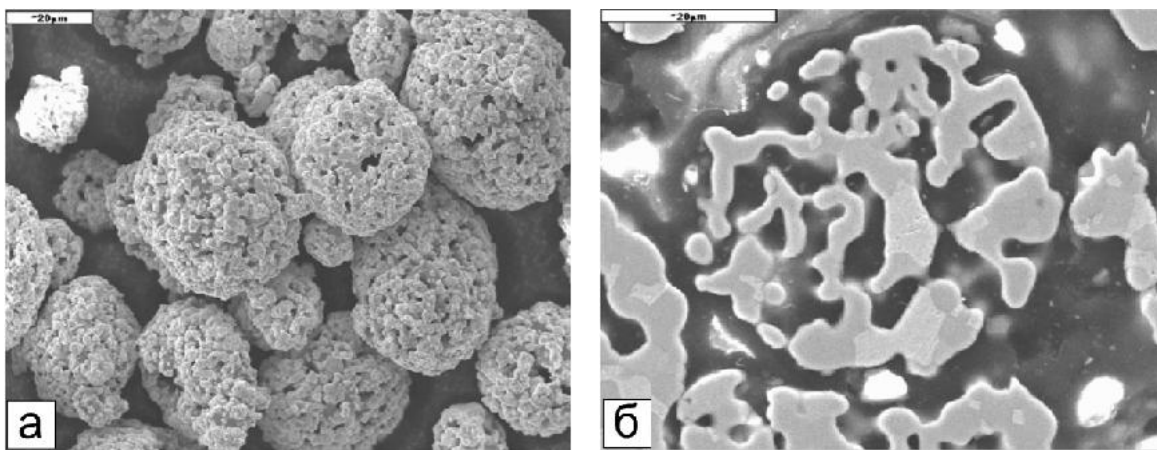


Рис. 3. Металлокерамические частицы состава $75\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25(\text{Ni}20\text{Cr})$, полученные методом распылительной сушки [79]. а) – морфология поверхности; б) – поперечный шлиф.

Получение металлокерамических частиц на основе карбида хрома методом SPS можно разделить на пять производственных этапов. Первый этап заключается в высокотемпературном синтезе компакта составом Cr_3C_2 . Получение карбидного компакта возможно двумя способами: осуществление синтеза, подробно описанного в [80], по схеме $3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13\text{C} \rightarrow 2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 9\text{CO}$ – являющимся прямым синтезом, и косвенным синтезом из исходных порошковых элементов $3\text{Cr} + 2\text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$ [81]. Вторым производственным этапом является получение порошка карбида хрома из синтезированного компакта, используя механическое дробление. Дальнейшее механическое перемешивание порошковых частиц карбида хрома с заданной массовой долей металлической связки, является третьим производственным этапом. Заключительные два этапа включают в себя: высокотемпературное спекание металлокерамического компакта и механическое разрушение компакта до порошковых частиц. На рисунке 4 представлены результаты электронной микроскопии порошковых частиц составом $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$.

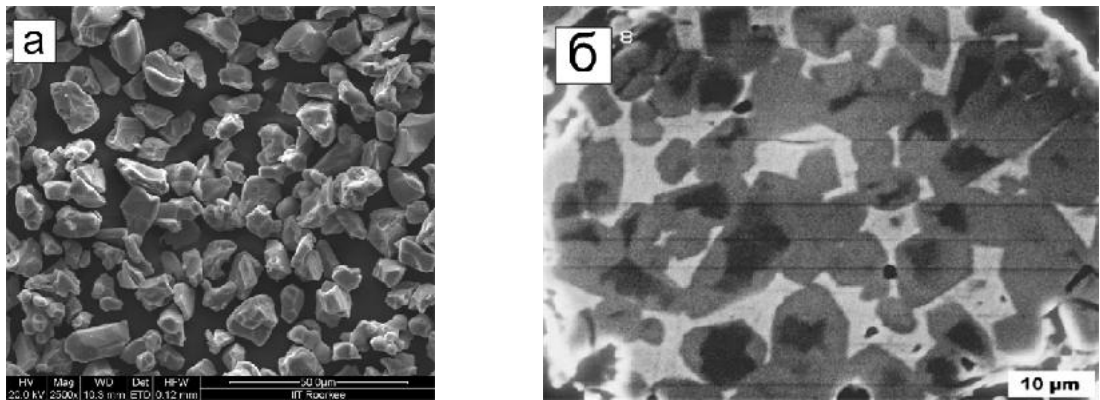


Рис. 4. Металлокерамические частицы полученные в результате механического размола SPS компакта составом Cr_3C_2 - NiCr. а) – морфология поверхности [82]; б) – поперечный шлиф [83].

Авторы работы [84] предложили новый подход в получении металлокерамического порошка, основанный на косвенном синтезе карбидного компакта по схеме: $3\text{Cr} + 2\text{C} + n\%(\text{Ni}) \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 - n\%(\text{Ni})$ с последующим механическим воздействием на компакт с целью получения порошковых частиц. Предварительное высокоэнергетическое воздействие в планетарной мельнице на смесь исходных порошковых компонентов Cr, C и металлического связующего (порошковых частиц никеля), производит равномерное перемешивание и активацию поверхности частиц всех порошковых компонентов. В результате высокотемпературного спекания механически активированной порошковой смеси непосредственно образуется металлокерамический компакт заданного химического состава. Изучение физических и механических свойств компакта, а также анализ режимов высокотемпературного спекания металлокерамического компакта показал: 1 - предварительная механическая активация порошковой смеси положительно влияет на микроструктуру компакта, в результате оптимального режима спекания, образуется карбидное зерно размером от $1\ \mu\text{m}$ до $2\ \mu\text{m}$, равномерно распределенное по всему объему компакта; 2 - в зависимости от массовой доли металлического связующего в синтезированном компакте микротвердость меняется в диапазоне от 750 до 1400 по шкале Hv, а время

абразивного износа увеличивается от 15 до 50%; 3 - испытания на трение показали, что уменьшение размера карбидного зерна приводит к меньшему износу поверхности исследуемых образцов; 4 - устойчивость образцов к эрозивному износу увеличивается по времени в 1.2–1.4 раза. Также, за счет более равномерного распределения зерна по всему объему компакта, возрастает износостойкость исследуемых образцов в 1.2-2 раза.

Таким образом, предварительная механическая обработка порошковых частиц в высокоэнергетической планетарной мельнице оказывает непосредственное влияние на микроструктуру спеченного компакта, а, следовательно, и на порошковые частицы, полученные в результате механического воздействия на синтезированный компакт.

1.4. Методы напыления металлокерамических покрытий. Свойства металлокерамических покрытий. Высокоэнергетическое воздействие на металлокерамические покрытия

1.4.1. HVOF покрытия: напыление, свойства

Авторы, в работе [85], представили результаты исследования покрытий составом "карбид хрома - нихром", нанесенных методом детонационного напыления, высокоскоростного газопламенного напыления и плазменным методом. Отмечено, что покрытия, напыленные детонационным и высокоскоростным газопламенным методами, характеризуются высокой плотностью, высокой адгезией к подложке, высокой износостойкостью, высоким сопротивлением к эрозии и коррозии вплоть до температуры 1173°К. Было проведено сравнение абразивной и эрозивной стойкости покрытий при комнатной температуре, установлено, что напыление покрытий методом HVOF, характеризуется наилучшими значениями перечисленных выше характеристик, что также подтверждается рядом работ [33, 34, 36 - 38, 43, 47, 55 - 58, 72, 73, 76, 86 - 90].

Работа авторов [72] посвящена изучению влияния предварительной механической активации (МА) порошка $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25(Ni20Cr)}$ на микроструктуру напыленного покрытия, его микротвердость и трещиностойкость. Исследование показало, что покрытия, полученные из МА порошка, имели более однородную структуру, были тверже (800 HV_{1000} - микротвердость покрытия из исходного порошка, и 1000 HV_{1000} - микротвердость покрытия из МА порошка) и имели более высокую относительную трещиностойкость.

В работе [62], авторы производили напыление металлокерамических покрытий из порошка $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-20(NiCr)}$ методом HVOF. Покрытия испытывали по тесту ASTM G65 с различными нагрузками и абразивом (кремний и оксид алюминия). В результате было показано, что на износостойкость влияет «сцепление» сплэтов друг с другом. Выкрашивание карбидного зерна из матрицы и размер карбидного зерна также приводит к изменению износостойкости. Покрытия имеют высокую твердость, она меняется в зависимости от массовой доли карбидов в материале покрытия. Изменение пористости покрытия зависит от параметров напыления, которая в свою очередь оказывает влияние на микротвердость.

В работе [40] авторы исследовали покрытия, напыленные методом HVOF под разными углами к подложке (от 60 до 90 градусов). В качестве напыляемого материала использовали порошки фирмы Hastelloy различных составов: C-276, WC-17%Co, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25%NiCr}$. Авторы изучали микроструктуру, микротвердость и пористость покрытий. Была установлена незначительная зависимость в изменениях микроструктуры и других свойств в зависимости от угла напыления, но было показано, что шероховатость и толщина покрытий, а также эффективность осаждения порошковых частиц сильно зависят от угла напыления.

В работе [88], покрытия состава $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ с различной массовой долей металлической связки NiCr (25 и 40 масс.%) были нанесены методом HVOF. Исследовано влияние характеристик порошка на микроструктуру и эрозионную стойкость покрытий. Механизм эрозии покрытия $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$

исследовали через морфологию поверхности покрытия. Результаты показали, что при увеличении массовой доли NiCr понижается твердость с 822 до 702 Hv, но с другой стороны увеличивается эрозионная стойкость.

1.4.2. Детонационные покрытия: напыление, свойства

Особенность детонационного напыления покрытий заключается в высокой скорости напыляемых порошковых частиц, которая находится в диапазоне от 800 до 1200 м/с. Необходимо отметить, что значения скоростей напыляемых частиц методом детонационного напыления выше чем при напылении плазменным методом. Вследствие этого, толщина сплэта, сформированного на подложке при более высокой скорости соударения частицы с подложкой, при прочих равных условиях, будет меньше [92, 93]. А в силу низкой теплопроводности пористого материала металлокерамической частицы, а также малого времени нахождения частицы в высокотемпературной области струи, металлическое связующее композиционной частицы не успевает равномерно нагреться до температуры плавления материала по всему ее объему. Поэтому при взаимодействии с подложкой происходит частичная деформация частицы. В лобовой точке при ударе частицы сохраняется непрогретое ядро, которое во время соударения деформируется, образуя в своем объеме микротрещины [94]. В работе [95] показано, что поры и микропоры у напыляемых частиц содержат остаточный газ.

Таким образом, напыление покрытий частично расплавленными частицами формирует внутри покрытия пористую структуру.

В свою очередь покрытие, которое имеет в своей структуре содержание пор и микротрещин, менее стабильно к воздействию агрессивной химической среды и высокой температуры, имеет более низкую стойкость к абразивному износу, а также более низкое значение твердости и микротвердости. Так в работах [35, 96] выполнено исследование

высокотемпературной коррозии покрытия состава $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, напыленного на мягкую сталь. Было установлено, что коррозия распространяется вдоль поверхности сплэтов, формирующих покрытие, по микротрещинам. Показано, что чем плотнее и однороднее покрытие, тем менее выражены границы сплэтов, и тем медленнее происходит коррозия.

Авторы работы [97, 98] в своем исследовании показали перспективность использования композиционных порошков с суб- и нанометровым размером карбидного зерна, при напылении покрытий детонационным методом и холодным газодинамическим напылением. В качестве напыляемого порошка в работе использовали композиционный порошок, полученный в результате механического разрушения компакта, синтезированного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) составом $\text{TiB}_2\text{-43об.}\% \text{Cu}$ с размером карбидного зерна 50-100 нм округлой формы равномерно распределенным по всему объему металлического связующего. Металлокерамические компакты, полученные в результате СВ-синтеза характеризуются прочными связями между твердой фазой и металлическим связующим. В силу высокой связи между компонентами, покрытия обладают высокой абразивной износостойкостью, а равномерное распределение карбидов по объему покрытия увеличивает значение твердости и микротвердости. Изучение микроструктуры и свойств покрытий, работы [97], показывает, что у покрытий напыленных детонационным методом увеличивается размер карбидного зерна, в зависимости от режима напыления, также наблюдается слоистая структура. Покрытия, полученные холодным газодинамическим напылением в силу больших скоростей частиц, оказались плотнее, размер диборида титана не изменился. Также авторы отметили более высокую твердость покрытий полученных холодным газодинамическим напылением.

Тем не менее, детонационные покрытия обладают рядом преимуществ, таких как низкая пористость, высокая прочность связи с подложкой и высокая твердость.

1.4.3. Плазменные покрытия: напыление, свойства

Напыление плазменных покрытий основано на осаждении расплавленных частиц. Плазменное напыление широко применяется для нанесения покрытий на поверхности сложной геометрической формы, что не отражается на коэффициенте использования напыляемого порошка. Поскольку напыляемые порошковые частицы инжектируют в плазменную струю, в которой происходит их быстрый нагрев и ускорение вдоль направления газового потока, то расплавленная частица после соударения с подложкой принимает геометрическую форму поверхности, нивелируя ее шероховатость или неровности. В случае нормального соударения расплавленной частицы с полированной подложкой частица расплющивается, принимая форму диска, называемого сплэтом, который, резко теряя энтальпию, остывает. Последовательная укладка сплэтов друг на друга образует покрытие. К недостаткам плазменных покрытий можно отнести, в силу недостаточно высокой скорости частиц, низкую адгезию между подложкой и покрытием, неравномерную плотность, высокую пористость, наличие микротрещин. Из-за высокой степени нагрева напыляемого материала в химическом составе покрытия возможно появление переходных фаз, неоднородности микроструктуры. Траекторный эффект может приводить к осаждению в покрытии не полностью расплавленных частиц. Обычно плазменные покрытия имеют высокую шероховатость [63, 91]. На рисунке 5 представлены фотографии, типичные для металлокерамических покрытий, напыленных плазменным методом.

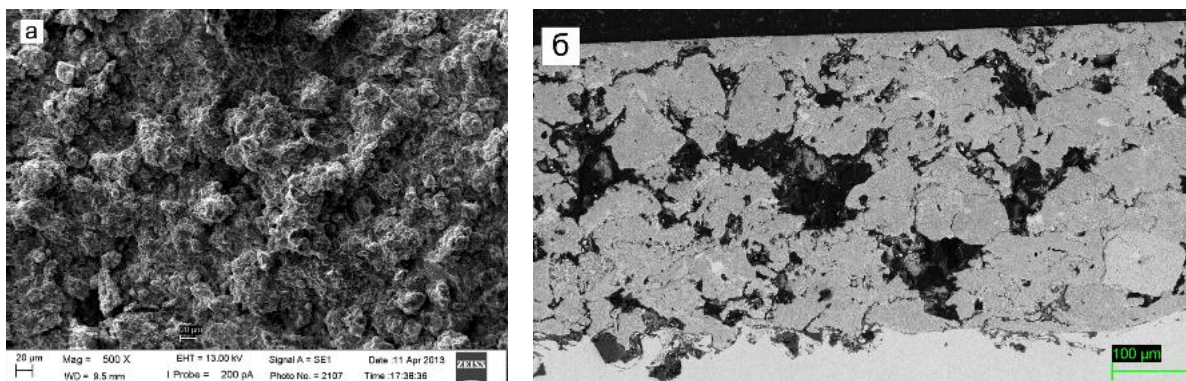


Рис. 5. Плазменное металлокерамическое покрытие состава TiC-40NiCr на стальной подложке, фракция порошка 71-90 μm . а) – вид сверху; б) – поперечный шлиф.

На плотность металлокерамических покрытий оказывает непосредственное влияние не только скорость и температура частиц перед соударением с основой, но и пористость напыляемых частиц [36, 95], а также их размер [86]. Как показано в работе [36], покрытие, нанесенное из плотных частиц порошка состава $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ имеет пористость, равную 1.97%, в то время как значение пористости покрытия, напыленного, при прочих равных условиях, из пористых порошковых частиц, было на уровне 1.23% в силу большей деформации (расплющивания) расплавленной частицы при взаимодействии с основой.

В работе [86] проведено изучение влияния размера порошковых частиц на свойства покрытий, полученных методом HVOF. Авторы изменяли размер напыляемых частиц, варьируя условиями обработки исходных порошков в планетарной мельнице. В результате механической обработки порошковых компонентов состава NiCrBSi/WC удалось добиться равномерного распределения порошковых частиц по всему объему, а также уменьшить среднее значение размера частиц. В процессе напыления металлокерамического покрытия из гомогенной смеси, микроструктура покрытий оказалась более однородной по сравнению со стандартным способом смешивания порошков в процессе напыления путем одновременной подачи порошков NiCrBSi и WC из двух дозаторов. Было

показано, что покрытия, напыленные из механически обработанной порошковой смеси имеют меньшую шероховатость поверхности. Также было показано, что при уменьшении размеров напыляемого порошка происходит уменьшение пористости покрытия и увеличение его твердости.

Таким образом, показано, что химический состав металлокерамического покрытия и его микроструктура оказывает непосредственное влияние на физические, химические и механические свойства. Выбор метода нанесения металлокерамических покрытий, как правило, зависит от химического состава композиционных порошковых частиц и материала подложки. Приведенные примеры, показали, что дисперсность карбидного зерна, его массовое содержание в материале покрытия, плотность покрытия оказывают непосредственное влияние на абразивную стойкость покрытия, его микротвердость и твердость, а также коррозионную стойкость.

1.4.4. Влияние высокоэнергетического воздействия на свойства металлокерамического покрытия

Использование высокоэнергетического воздействия на покрытие, например электронным пучком или лазерным излучением, хорошо отработанная технология, часто используемая для уменьшения дефектов покрытий, возникших во время напыления, таких как: пористость, микротрещины между границами разделов сплэтов, формирующих покрытие, а также для увеличения адгезии покрытия к подложке. [41, 89, 99 - 108]. В результате высокоэнергетического воздействия в покрытии возникает локальный расплавленный объем материала, который в процессе плавления заполняет все поры, а после затвердевания приводит к однородности микроструктуры покрытия, что, в свою очередь, влияет на трибологические свойства покрытия.

Так, в работе [41] покрытия составом WC-12Co наносили на нержавеющую сталь марки AISI 321 воздушно-плазменным напылением на дистанции 80-130 мм. Покрытия обладали высокой пористостью, при этом значение пористости покрытия увеличивалось с увеличением дистанции напыления. Затем на покрытия воздействовали излучением CO₂ лазера в атмосфере инертного газа с различными скоростями перемещения: от 100 mm/min до 250 mm/min. Изучалась микроструктура покрытия, твердость и микротвердость, проводили тесты на износостойкость. В результате было показано, что толщина проплавления покрытия, а соответственно, его микроструктура меняется в зависимости от скорости облучения, микротвердость покрытий увеличилась до 1040HV₃₀₀, также увеличилась их износостойкость.

В работе [89] покрытия составом Cr₃C₂-NiCr наносили методом HVOF. Исследовали износостойкость, коррозионную стойкость покрытий. Обработка высокоэнергетическим лучом лазера позволила произвести герметизацию поверхностей путем плавления и повторного затвердевания тонкого поверхностного слоя. Nd: YAG-лазерный луч использовали для облучения Cr₃C₂-NiCr покрытий либо в режиме непрерывного излучения, либо в импульсном режиме. Результаты показали, что при высоких энергиях облучения после затвердевания поверхностного слоя образуются канавки и микротрещины на поверхности покрытий. При низких энергиях облучения не происходило деформации поверхности. Подобранный режим облучения покрытия позволил ликвидировать шероховатость покрытия и пористость в слое толщиной до 80 μm, при этом увеличив коррозионную стойкость.

Целью исследования авторов работы [107] являлось оценка влияние массовой доли WC/Co (0% - 45%.) в порошковой смеси NiCrBSi-WC/Co на физические и механические свойства покрытий, полученных плазменным напылением. Изучение микроструктуры плазменных покрытий показало равномерное распределение карбидного зерна по объему, а также наличие пористой структуры. Для объемного уплотнения покрытия использовали

высокотемпературное плазменное воздействие. В процессе высокотемпературного воздействия материал покрытия достигал температуры $\sim 1273^\circ\text{K}$, переплавлялся, заполняя пустоты и микротрещины, образуя однородную металлокерамическую структуру. Результаты показывают, отсутствие существенных изменений в микротвердости, а самой высокой износостойкостью обладает покрытие, которое содержит 25% масс. WC/Co. При увеличении массовой доли карбидного зерна в составе металлокерамического покрытия происходит его потеря в процессе тестирования на износостойкость, при этом ухудшается адгезия.

Особый интерес представляет работа [108], авторы которой объединили вычислительные и физические эксперименты. Предварительное компьютерное моделирование позволяет, изменяя параметры электронного пучка, такие как: плотность энергии в электронном пучке, количество импульсов, интервал времени между импульсами, определить оптимальный режим обработки покрытия, при котором происходит максимальное увеличение межфазного взаимодействия компонентов. В результате физического эксперимента высокоэнергетической обработки покрытий в оптимальных режимах работы, удалось устранить остаточную пористость покрытий, увеличить твердость и микротвердость, увеличить адгезию.

1.5. Карбид титана. Физические свойства. Способы получения металлокерамического материала на основе карбида титана

1.5.1. Карбид титана. Физические свойства

В промышленности широко используют износостойкие безвольфрамовые соединения тугоплавких карбидов переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы, из которых особое внимание уделяется металлокерамическим материалам на основе карбида титана [109]. Среди физических и химических свойств соединения карбида титана можно

отметить высокое значение микротвердости материала (10 – 31,5 GPa в диапазоне температур 293-1500K), которая почти в два раза превосходит карбид вольфрама [110], высокую устойчивость к воздействию кислот и щелочей до высоких температур (активное окисление начинается при температуре свыше 1373°K [111]), высокую температуру плавления (3413°K) и кипения (4573°K), коэффициент термического расширения $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [112]. Стоит отметить, что при температурах ниже 673°K механизм разрушения карбида титана имеет в основном хрупкий характер, а при более высокой температуре наблюдается переход в хрупко-вязкую область [113], по этой причине прямое использование данного материала невозможно.

Связующим металлическим материалом могут быть металлы, имеющие малые углы смачивания карбида титана. Анализ работы [114] позволяет выделить ряд металлов, которые смачивают поверхность карбида титана и дают хорошие предпосылки для создания композиционного материала на его основе. Например, смачивающими материалами могут быть: металлический кобальт угол смачивания, которого составляет 5°, никель - угол смачивания 38°, железо - угол смачивания 41°.

1.5.2. Способы получения металлокерамического материала на основе карбида титана

Получение металлокерамического материала на основе карбида титана возможно методом свободного спекания порошковых материалов (pressless sintering (PS)) [115], горячим изостатическим прессованием (hot isostatic pressing (HIP)) [116], высокотемпературным спеканием (spark plasma sintering (SPS)) [117], горячим прессованием (hot pressing (HP)) [118], суспензионной сушкой (Spray drying) [119].

Следует отметить, что объемная доля связки в порошках, получаемых перечисленными методами была оптимизирована для их применения в порошковой металлургии, основанной на динамическом компактировании и

спекании порошков для получения плотных изделий. Эти воздействия на металлокерамический порошок существенно отличаются от физических процессов, лежащих в основе газотермического напыления. Данная технология характеризуется своими специфическими особенностями: формирование покрытия осуществляется послойно путем последовательной укладки одиночных сплэтов - микрообъемов материала, закрепившегося на поверхности подложки, а затем - на поверхности напыленного слоя, в результате деформации и затвердевания квазижидких частиц "расплавленная металлическая матрица - твердые ультрадисперсные керамические включения". Особенности деформации и затвердевания таких частиц при соударении с основой (подложкой или напыляемым слоем), определяющие внутреннюю структуру, остаточную пористость, адгезию и когезию покрытия, существенно зависят от скорости и температуры частиц, а также от объемной доли керамических включений и их размера [120, 121].

Износостойкие покрытия, как правило, в своем составе содержат высокую массовую долю карбидов до 90%. Покрытия, напыленные из таких композиционных порошков, характеризуются недостаточно высокими значениями прочности и вязкости разрушения, а, следовательно, и более низким ресурсом работы в условиях интенсивных динамических нагрузок. Широкие возможности получения высокодисперсных, в т.ч. наноразмерных, композиционных порошков открывает синтез химических соединений в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) фронтального или объемного горения [122–124].

СВ-синтез - процесс, основанный на экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения металлов с бором, углеродом и другими неметаллами [122–125]. Например, реакция взаимодействия порошковой комбинации титана с углеродом стехиометрического состава инициируется при температуре возгорания титана и возрастает до значений температуры горения. Согласно работе [126] температура взаимодействующих реагентов изменяется в диапазоне 1200-

6000°K. Возгорание реагентов небольшого локального объема сопровождается высоким выделением тепловой энергии, которой достаточно для проведения химической реакции в соседних объемах порошковой смеси, таким образом, волна горения распространяется по всей реакционной смеси, без подвода энергии извне. Скорость распространения волны горения может изменяться от 1 до 250 мм/с [126]. Это зависит от многих факторов, например, от состава взаимодействующих исходных реагентов и их дисперсности. Таким образом, СВ-синтез является эффективным, высокопроизводительным, экономически выгодным методом производства тугоплавких, в частности металлокерамических соединений.

Поскольку процесс СВ-синтеза сопровождается высокой температурой экзотермической реакции реагентов (1200-6000K), которая способствует выгоранию газовых примесей, то в результате СВ-синтеза получаемый материал имеет высокую степень чистоты. В работе [127] проводилось исследование уровней примесей в исходных реагентах и в синтезированных компактах при различных температурах синтеза. Наличие примесей в исходных реагентах, в том числе и остаточных газовых примесей, приводит к получению нестехиометрических, промежуточных или метастабильных фаз, а также оказывает негативное влияние во время синтеза на соединение объемы твердой фазы и металлической матрицы. Было установлено, что чистота продукта увеличивается с увеличением температуры реакции. Это, в свою очередь, оказывает влияние на твердость, микротвердость и износостойкость синтезированного материала.

Следует отметить, что в случае получения нестехиометрических фаз, дефицит связанного углерода в химическом составе соединения TiC может привести к изменению свойств материала. Изучению свойств карбида титана нестехиометрического состава посвящен ряд работ [128 - 130].

В работе [128] было показано, что зависимость модуля Юнга от содержания связанного углерода в спеченном компакте карбида титана носит

линейный характер, а коэффициент Пуассона в области гомогенности меняется незначительно.

Исследование микротвердости карбида титана показало ее уменьшение от 31500 до 10000 МПа в зависимости от уменьшения содержания связанного углерода до 0.45 от стехиометрического состава [129].

Испытания на износостойкость спеченных образцов из карбида титана на воздухе и в вакууме свидетельствуют о значительном влиянии на скорость изнашивания рабочей температуры и дефектности TiC по углероду. С увеличением температуры в интервале 293-1473°K и ростом дефектности по углероду износостойкость карбида титана снижается более чем в 2 раза. У образцов из карбида титана стехиометрического состава износостойкость практически не меняется в температурном интервале 293-1473°K [129].

В работе [130] было показано, что на прочностные свойства спеченного компакта из карбида титана главное влияние оказывает пористость исследуемых образцов и значительно меньше сказываются дефектность титана по углероду. Например, с увеличением пористости образцов из карбида титана на 5 % их прочность уменьшается вдвое.

В результате экзотермической реакции порошковых компонентов СВ-синтеза образуется пористый продукт. Пористость и другие структурные особенности синтезированного компакта, такие как расслоение и образование трещин обусловлены тремя основными причинами: быстрым удалением остаточных газов из объема горения реагентов в ходе реакции; изменением объема во время СВ-синтеза между реагентами и синтезированным продуктом; наличие пористости в исходной реакционной порошковой смеси. Такие пористые структурные дефекты могут быть преимуществом во время механического дробления компакта с целью получения порошковых частиц с остаточной пористостью. При необходимости получения плотного СВС компакта можно использовать внешнее давление во время реакции [131].

Из-за высокой скорости реакции и высоких температурных градиентов отсутствует возможность контроля СВС компакта во время синтеза, однако изменение массовой доли металлического связующего или размера исходных порошковых частиц приводят к изменению интенсивности горения реагентов и микроструктуры СВС компакта [122, 125].

Изменение размера частиц порошковых реагентов оказывает влияние на адиабатическую температуру системы. Авторы работы [132] предположили, что адиабатическая температура карбидов и боридов уменьшается с увеличением размера частиц металла. Они объяснили этот эффект с точки зрения высокой термической массы крупных частиц. Авторы работы [133] согласились с этим утверждением, но предоставили свое предположение, снижение адиабатической температуры системы с увеличением размера частиц приводит к значительному снижению скорости реакции синтеза, вследствие уменьшения площади поверхности реакции, и, следовательно, к уменьшению температуры горения. Это означает, что во время реакции плавится тонкий поверхностный слой крупной частицы, который вступает в реакцию, что, в свою очередь, может привести к нарушению стехиометрии синтезированного продукта.

Скорость волны горения и значение адиабатической температуры можно регулировать в некоторой степени за счет изменения массовой доли металлического связующего в порошковой смеси реагентов, либо разбавлением исходных порошковых реагентов уже готовым прореагировавшим продуктом. Например, авторы работы [127] проиллюстрировали эффект от добавления частиц готового продукта карбид титана в исходную порошковую смесь реагентов. Результаты показали, что увеличение массовой доли порошковых частиц готового продукта карбида титана в исходной порошковой смеси реагентов приводит к увеличению ее теплоемкости и, соответственно, к снижению температуры экзотермической реакции и скорости распространения волны горения. В случае слишком большой массовой доли инерта в порошковой смеси реагентов происходит

значительное снижение температуры и скорости распространения волны горения вплоть до "погасания" реакции.

1.5.3. Механизмы процессов СВС в системе Ti-C

Исследованию реакции горения в системе Ti-C посвящен ряд работ [126, 133 - 136], в которых был исследован механизм формирования частиц карбида титана и отмечено, что реакция сопровождается большим количеством выделения тепловой энергии.

Авторы работы [126] изучили механизм формирования TiC, используя значения энергии активации для реакции между Ti и C, и пришли к выводу, что имеется два различных режима горения. Они предположили, что при высоких температурах ($>2673^{\circ}\text{K}$) формирование TiC происходит вследствие растворения углерода в жидком титане с последующим осаждением из расплава, в то время как при низких температурах ($<2673^{\circ}\text{K}$) образование TiC происходит путем карбидизации, при которой TiC формируется вокруг частиц углерода, а данный процесс лимитируется диффузией углерода через слой TiC.

Авторы работы [133] предложили механизм «оболочки из TiC», где тонкий слой TiC формируется вокруг твердых частиц титана путем твердофазной диффузии углерода. Частицы TiC формируются путем диффузии углерода через слой TiC. Авторы пришли к выводу, что механизм зависит от размера частиц титана. В случае крупных частиц титана, температура горения будет ниже, сложнее будет расплавить титан. В этих условиях механизм «оболочки TiC» будет преобладающим. Если же частицы титана мелкие, температура реакции будет выше, что позволяет частицам титана расплавиться, и реакция будет протекать по другому механизму.

В работе [134] выполнено исследование механизма формирования TiC с использованием титановой проволоки, покрытой углеродом. Авторы пришли к выводу, что процесс образования карбида описывается следующим

сценарием: происходит плавление титана, его диффузионное насыщение атомами углерода и формирование твердой фазы карбида. Они также указали, что при температурах ниже температуры плавления титана никакой реакции не наблюдалось, а после плавления, жидкий титан вытекал наружу, заполняя поры между частицами углеродного покрытия. Эти данные дополняют данные работы [135], в которой смесь порошка титана и углеродной сажи помещалась в полость медного блока, и поджигалась. Реакция останавливалась за счет теплопередачи в тело медного блока. При изучении полученной микроструктуры был сделан вывод о том, что начало реакции совпадает с началом плавления титана, который затем растекается по частицам углерода с образованием округлых частиц карбида титана.

Авторы работы [136] исследовали механизм формирования TiC при использовании сажи с размером частиц менее 0.01 μm . Они установили, что на первой стадии поверхностная реакция приводит к образованию слоя TiC. Далее при протекании реакции происходит плавление титана и начальный слой карбида растворяется в расплаве титана. Затем жидкий титан проникает в поры частиц сажи, образуя TiC, а углерод диффундирует через слой TiC, вступая в реакцию с жидким титаном.

В работе [137] было показано, что при получении карбида титана нагреванием смеси порошка титана с сажей, уплотненной в брикеты происходит плавление титана, который смачивает и пропитывает пористые агломераты углерода, в то время как углерод активно диффундирует в металл. В процессе синтеза и рекристаллизации карбида титана образуются монолитные зерна карбида размером до 1000 μm , по физико-механическим свойствам приближающимся к свойствам литого карбида титана.

Механизм формирования химического соединения TiC, как следует из представленных примеров, происходит по двум сценариям: первый сценарий заключается в диффундировании частиц углерода в расплавленную частицу титана, а второй сценарий протекает в режиме твердофазной реакции (карбидизация титана).

1.5.4. Влияние предварительной высокоэнергетической мехобработки на структурообразование порошковых реагентов при СВ-синтезе

На стадии подготовки к СВ-синтезу металлокерамического продукта, как под давлением, так и в свободном режиме горения на модификацию структуры синтезируемого металлокерамического продукта оказывает влияние предварительная высокоэнергетическая мехобработка (МО) и мехактивация (МА) в планетарных шаровых мельницах и атриторах как отдельных компонентов исходной порошковой композиции, так и совместная обработка порошковой композиции стехиометрического состава [122, 138 – 143].

В результате высокоэнергетического воздействия на порошковые частицы реакционной смеси, происходит очищение их поверхности вследствие разрушения оксидных пленок и адсорбированных слоев, являющихся диффузионным барьером для начала химического взаимодействия реагентов СВ-синтеза. В процессе МО и МА интенсивное механическое воздействие на порошковые частицы сопровождается значительным диспергированием исходных реагентов, что, в свою очередь, приводит к многократному увеличению их удельной поверхности. В силу высокой поверхностной активности, ультрадисперсные частицы в результате МО образуют, так называемые, «слоистые композиты», или механокомпозиты [138 – 143]. В результате реализующейся при МО и МА интенсивной пластической деформации в образующихся механокомпозитах многократно увеличивается площадь межчастичных контактов и создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений. Это, в свою очередь, приводит к ускорению экзотермической реакции и повышению температуры СВ-синтеза. [139, 141, 143].

Помимо поверхностной активации порошковых частиц, механическая обработка стехиометрической смеси порошковых реагентов обеспечивает их

высокую гомогенность, что, в свою очередь, положительно влияет на микроструктуру синтезированного металлокерамического компакта, которая характеризуется равномерным распределением округлых ультрадисперсных карбидных включений в объеме металлического связующего. Типичная структура и фазовый состав частицы композиционного СВС-порошка на основе карбида титана представлена на рисунке 6. Размер зерен карбидной фазы составляет, как правило, от 0.5 до 2-5 μm . Микротвердость материала зависит от типа и относительного содержания металлической связки и составляет в среднем порядка 950 $\text{HV}_{0.5}$ с диапазоном значений от 300 до 2000 $\text{HV}_{0.5}$ [140].

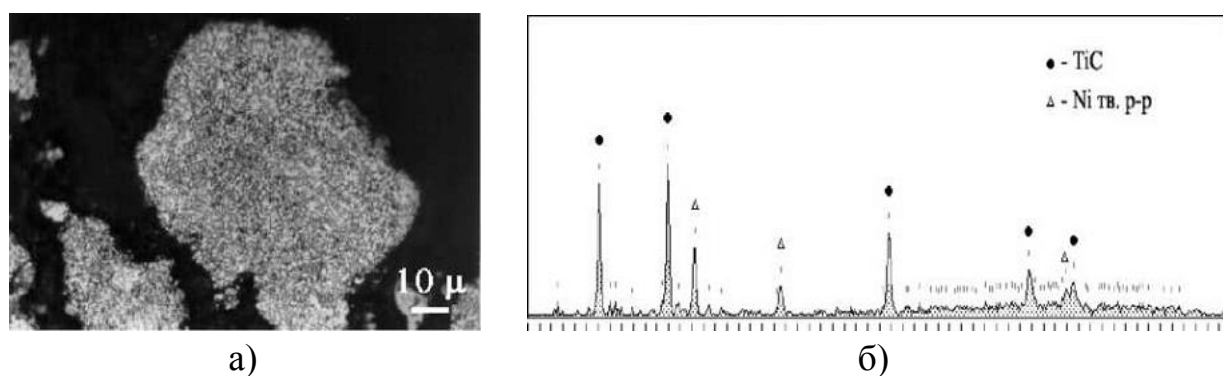


Рис. 6. Микроструктура композиционной СВС частицы (а) и рентгенограмма металлокерамического порошка (б) составом 55%TiC-45%NiCr.

1.5.5. Свойства металлокерамических покрытий, полученных из СВС порошков состава TiC-NiCr

Большой интерес представляют работы авторов, в которых проводится комплексное исследование характеристик газотермических покрытий, напыляемых из металлокерамических порошков, таких как: химический состав, размер зерна, микроструктура, пористость, размер и форма карбидных включений.

Так, работа авторов [144] посвящена изучению свойств металлокерамических покрытий состава TiC-NiCr, полученных из СВС

порошковых частиц, агломерированных частиц, полученных механическим разрушением спеченного компакта и агломерированных частиц, подвергшихся дополнительно плазменному уплотнению (agglomerated and plasma densified (APD)). Изучение микроструктуры покрытий, полученных из СВС порошков, показало их однородность, с хорошо связанными и распределенными карбидными включениями по всему объему металлического связующего. В то же время, в покрытиях, полученных из APD порошков, наблюдаются области с повышенной концентрацией карбидов и дефицитом металлической связки, что приводит к плохой связи карбидов с металлической матрицей и последующему их выкрашиванию из объема покрытия при механическом нагружении. Также установлено, что покрытия, полученные из СВС порошков, имеют меньший объемный вынос материала при проведении испытаний на износостойкость, по сравнению с другими покрытиями подобных композиций. Это обусловлено более однородным распределением карбидных фаз и повышенной прочностью связи между карбидами и матрицей, что присуще СВС способу получения металлокерамических порошков.

Авторы работы [145] изучали влияние трение на покрытие составом TiC-NiCr, полученное из СВС порошков с последующим их уплотнением в плазме. Обнаружено, что покрытия из таких порошков, обладали высокой стойкостью к трению, что обусловлено более высокой связью между карбидными включениями и металлической матрицей, а также сферической формой карбидов, что приводит к уменьшению их потери из объема металлического связующего во время испытаний.

Авторы работ [144, 146] изучали свойства покрытий, напыленных из порошков TiC-NiCr, полученных в результате механического измельчения СВС металлокерамического компакта, а также агломерированных порошков, полученных механическим измельчением спеченного компакта. Процесс напыления покрытий из СВС металлокерамических порошков характеризуется высоким коэффициентом их использования. Покрытия

имеют более высокую твердость и износостойкость. Микроструктура покрытий, полученных из СВС порошков, характеризовалась однородным распределением карбидного зерна по всему объему металлической матрицы и их высоким уровнем связи, что существенно уменьшает выкрашивание карбидных включений.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Метод получения порошков высокотемпературным спеканием (SPS) позволяет получать плотные металлокерамические компакты. Размер карбидов в исходном порошке зависит только от метода их получения. Равномерное распределение карбидов в объеме металлического связующего обеспечивается только тщательным предварительным механическим перемешиванием исходных порошковых компонентов. Получение металлокерамических порошковых частиц происходит вследствие механического разрушения SPS компакта. Металлокерамические частицы имеют осколочную форму и являются плотными, в объеме которых равномерно распределены карбиды.

2. Метод получения порошков распылительной суспензионной сушкой позволяет получать металлокерамический порошок с частицами, имеющими высокую пористость (до 40%). К недостаткам данного метода можно отнести сложную предварительную технологическую подготовку. Существенным недостатком также является невозможность равномерного распределения включений тугоплавких химических соединений при высоких значениях их дисперсности и объемного содержания в исходных порошковых смесях. При увеличении массовой доли металлической связки после процесса распылительной сушки наблюдаются композиционные частицы, характеризующиеся дисбалансом массового состава. В силу высокой открытой пористости частиц, присутствие высокого содержания вредных примесей клеевой составляющей суспензии.

3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез фронтального или объемного горения предоставляет широкие возможности получения высокодисперсных, в том числе наноструктурированных, композиционных порошков, который является эффективным, высокопроизводительным, экономически выгодным методом производства тугоплавких, в частности металлокерамических соединений. В результате СВ-синтеза образуется металлокерамический компакт, в объеме которого равномерно распределены ультрадисперсные сферические карбидные включения стехиометрического состава. Механическое воздействие на компакт позволяет измельчать его до порошковых частиц.

4. Предварительная механическая обработка исходных порошковых частиц в энергонапряженной планетарной мельнице оказывает непосредственное влияние на микроструктуру металлокерамических частиц вне зависимости от способа их получения, от которой напрямую зависят трибологические свойства металлокерамического материала.

5. Химический состав металлокерамического покрытия и его микроструктура оказывает непосредственное влияние на физические, химические и механические свойства. Выбор метода нанесения металлокерамических покрытий, как правило, зависит от химического состава композиционных порошковых частиц и материала подложки. Приведенные примеры, показали, что дисперсность карбидного зерна, его массовое содержание в материале покрытия, плотность покрытия оказывают непосредственное влияние на абразивную стойкость покрытия, микротвердость и твердость, а также коррозионную стойкость.

6. Высокоэнергетическое воздействие на покрытие используют для уменьшения дефектов покрытий, возникших во время напыления такие как: пористость, микротрещины между границами разделов сплэтов формирующих покрытие, а также для увеличения адгезии покрытия к подложке. В результате высокоэнергетического воздействия в металлокерамическом покрытии возникает локальный расплавленный объем

материала связки, который в процессе плавления заполняет поры, а после затвердевания приводит к однородности микроструктуры покрытия, что в свою очередь влияет на трибологические свойства покрытия.

ГЛАВА 2. ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ СВС МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ TiC-NiCr

2.1. Оптимизация механоактивации исходной порошковой композиции

В монографии [147] были рассмотрены различные подходы к решению проблемы оценки эффективности механохимических аппаратов (мельниц). Изложенный материал демонстрирует, что понятие «эффективность воздействия механохимических аппаратов на обрабатываемое вещество» можно трактовать по-разному, и в каждом конкретном случае оно приобретает качественно новый смысл. Отсюда и множественность предлагаемых критериев оценки эффективности.

В физике наиболее общим критерием сравнения эффективности механических аппаратов является коэффициент полезного действия (КПД), который определяется отношением полезной работы к затраченной на ее производство энергии. Если с энергией, затраченной на работу механохимического активатора, все ясно, то с определением полезной работы существуют затруднения, так как оно зависит от поставленной задачи. Например, в задаче измельчения полезной работой является энергия, затраченная на образование новой поверхности, величина которой, согласно литературным данным [148], не превышает 10% от всей энергии, накапливаемой твердым телом при механической обработке (МО). Аналогично, работа образования точечных дефектов не превышает 1% и т.д. Следовательно, точно выделить работу, затраченную на образование одного типа дефектов, не представляется возможным. Кроме того, ситуация, когда дефекты в твердом теле накапливаются монотонно, встречается крайне редко. Например, для многих оксидов МО приводит сначала к росту количества дефектов, а затем к его уменьшению [149].

Следовательно, механическая энергия расходуется как на образование дефектов, так и на последующее их разрушение.

Допустим, что КПД механохимического активатора есть отношение энергии, введенной в вещество, к затраченной энергии. Тогда введенную в вещество энергию можно определить, например, по разности удельной теплоты растворения механически активированного и исходного вещества [147].

Авторами [147] сделана оценка КПД центробежной планетарной мельницы ЭИ-2×150. В качестве тестового вещества использовался порошок ацетилсалициловой кислоты (АСК). При соотношении: 0.1 г АСК на 60 мл воды наблюдается полное растворение порошка, что позволяет определить всю запасенную механическую энергию в образце АСК. На рис. 7 представлена зависимость теплоты растворения АСК в воде от времени его МО.

На основании этой зависимости авторы сделали вывод, что с увеличением времени механической обработки аспирина накапливаемая энергия не растет монотонно, а меняется периодически. Это явление можно объяснить сопутствующими релаксационными процессами: например, разрушением исходных межмолекулярных связей и следующей за этим релаксацией за счет образования других, что и приводит к изменениям величины накопленной в твердом теле энергии [147].

Из рис. 7 также следует, что максимальный избыточный (положительный) тепловой эффект растворения АСК достигается после 60с МО исходного порошка при вводимой шарами мощности 5 Вт/г и составляет 71 Дж/г, т.е. 24% энергии шаров вводится в вещество. На поддержание же постоянной кинетической энергии шаров тратится мощность 800 Вт. Поэтому общий КПД не превышает 0,15%.

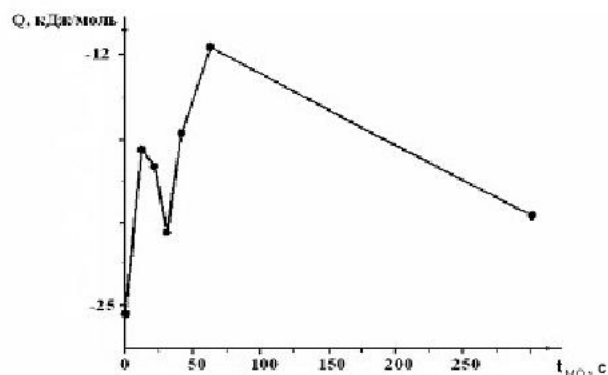


Рис. 7. Изменение теплоты растворения АСК в воде при температуре 308К в зависимости от времени МО при вводимой шарами мощности 5 Вт/г

Оказалось, что такой же тепловой эффект растворения достигается при вводимой шарами дозе энергии 300 Дж/г. Следовательно, можно ввести эту дозу за минимально короткое время, например, за одну секунду, увеличив плотность материала шаров и их количество таким образом, чтобы вводимая шарами мощность достигала величины 300 Вт/г. Введение такой дозы в течение одной секунды приводит к избыточному тепловому эффекту растворения аспирина – 75 Дж/г, что соответствует величине введенной в вещество энергии $\sim 25\%$ от энергии шаров. При этом КПД мельницы достигает 9%, что приблизительно в 60 раз превышает исходное значение.

Приведенный пример увеличения КПД подтверждает актуальность проблемы сравнения эффективности механохимических активаторов, поскольку МО является очень энергоемкой операцией, и даже небольшое увеличение ее эффективности может дать ощутимый экономический эффект.

Таким образом, задача оценки эффективности различных механохимических активаторов не может быть решена в общем случае. Очевидно, что универсального критерия оценки всех аппаратов не существует. Необходим набор критериев, из которых при решении каждой конкретной задачи можно выбрать один или несколько адекватно отражающих эффективность воздействия каждого из используемых

активаторов. Оценить эффективность механохимического аппарата можно и классически – по КПД, но для этого необходимо, чтобы используемый для этой цели тестовый материал хорошо растворялся, а запасаемая в результате механической обработки энергия хотя бы не уменьшалась при увеличении времени МО.

В этой связи, была поставлена задача сравнения эффективности двух мельниц: «АГО-2» и «Активатор - 2SL», используемых в работе, на примере механической обработки металлического порошка титана марки ПТОМ-2 и определения оптимальных условий его механической обработки.

Для решения поставленной задачи: сравнения эффективности двух мельниц: «АГО-2» и «Активатор «2SL»», определяли: гистограммы объемного и счетного распределений частиц; морфологию частиц и их удельную поверхность при введении в материал равного количества энергии. Основные характеристики планетарных мельниц «АГО-2» и «Активатор - 2SL» приведены в таблице 1 [150].

Максимальное ускорение мелющих тел рассчитывается по формуле

$$a = \frac{V^2}{R} = \frac{(2\pi R)^2}{t^2 R} = 4\pi^2 n^2 R, \quad (1)$$

где R – внутренний радиус барабанов, n – количество оборотов в секунду.

Таблица 1. Основные характеристики планетарных мельниц «АГО-2» и «Активатор - 2SL».

Наименование мельницы	Эффективный диаметр планетарного диска, м	Внутренний диаметр барабана, м,	Максимальная скорость вращения центральной оси, об/мин	Максимальное ускорение мелющих тел, g (m/c^2)	Объем барабана, мл /подводимая мощность, кВт	Соотношение оборотов: центральная ось / барабаны
Активатор 2SL	0.17	0.085	1045	104 (1017)	2×250/2.4	1.5
АГО-2	0.18	0.07	1090	188 (1880)	2×100/2.4	2

Планетарная мельница «АГО-2» имеет два барабана объемом 100 мл каждый. Внутренний радиус барабана 35 мм, масса загружаемых шаров 200

грамм для каждого барабана, ускорение мелющих тел 1880 м/с^2 , масса загрузки обрабатываемого материала 10 грамм.

Планетарная мельница «Активатор - 2SL» имеет два барабана объемом 250 мл каждый с внутренним радиусом 42,5 мм, масса загружаемых шаров 160 грамм для каждого барабана, ускорение мелющих тел 1017 м/с^2 , масса загрузки обрабатываемого материала 8 грамм. В качестве мелющих тел в обеих мельницах использовались стальные шары марки ДШ5.

Энергетическая мощность мельниц рассчитывается по эмпирической формуле (2), полученной профессором В.А. Полубояровым,

$$N_{y\partial} = \frac{g^{3/2}}{4\pi A} \cdot \frac{M_{ш}}{m_n} \cdot \left(\frac{a}{g}\right)^{3/2} \cdot R^{3/2} \left(\frac{Bm}{z}\right), \quad (2)$$

где $A = 0.03m$ – эмпирический параметр [151], $m_{ш}$ – масса шаров, m_n – масса загружаемого порошка, R_{δ} – внутренний радиус барабанов, a – ускорение шара, g – ускорение свободного падения.

В таблице 2 приведены основные характеристики порошковых частиц титана в зависимости от времени их механической обработки.

Таблица 2. Характеристики порошковых частиц титана в зависимости от времени их механической обработки.

Время обработки, сек	«АГО-2»			«Активатор - 2SL»		
	$S_{уд}$, м ² /г	Средний размер частиц, $\mu\text{м}$	Введённая энергия, Дж/г	$S_{уд}$, м ² /г	Средний размер частиц, $\mu\text{м}$	Введённая энергия, Дж/г
0	0.18	24	0	0.18	24	0
15	0.31	91	438	0.18	76	290
20	0.32	138	584	0.19	94	387
30	0.32	138	876	0.19	108	580
40	0.26	158	1168	0.19	119	774
60	0.20	171	1752	0.23	112	1160
120	0.11	150	3504	0.08	103	1752

Размер частиц определялся на приборе фирмы Beckman Coulter «LS13320». Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по

тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном. Перед проведением измерений образцы были прогреты в токе газов Ar и He при $T=393^{\circ}\text{K}$ в течение 30 мин.

Исследованием дисперсного состава исходных порошковых частиц титана марки ПТОМ2, являются гистограммы объемного и счетного распределения частиц, представленные на рисунках 8,а и 8,б.

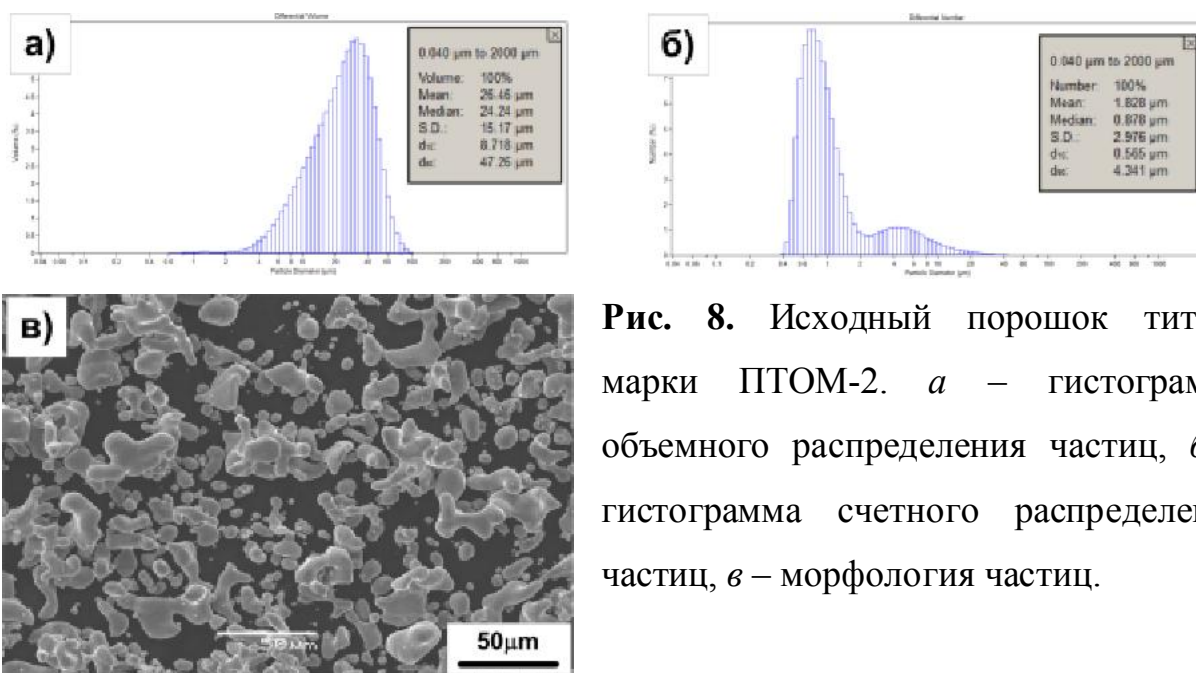


Рис. 8. Исходный порошок титана марки ПТОМ-2. *а* – гистограмма объемного распределения частиц, *б* – гистограмма счетного распределение частиц, *в* – морфология частиц.

Анализ гистограмм распределения частиц по размерам, указывает на широкий диапазон от 0.4 до 100 μm, который включает в себя, как следует из гистограммы объемного распределения частиц, 10 процентов частиц, размер которых не превышает 8.7 μm ($d_{10}=8.7 \mu\text{m}$) и 10 процентов частиц, размер которых более 47.26 μm ($d_{90}=47,26 \mu\text{m}$), при этом средний размер частиц составляет 26.46 μm. Из представленных результатов измерения на гистограмме счетного распределения частиц видно, что средний размер частиц равен 1,83 μm при этом значения d_{10} составляет 0.57 μm, и $d_{90} = 4.34 \mu\text{m}$.

Морфология исходных порошковых частиц титана, представленная на рисунке 2,в, визуально, подтверждает наличие как крупных частиц (размером более 40 μm), так и большого числа частиц с размером менее 2 μm.

Предварительный анализ энергетической мощности мельниц в зависимости от времени механической обработки позволяет определить время воздействия на порошковые частицы при вводе в обрабатываемый материал равной величины энергии. Графики, представленные на рисунке 9, построенные по результатам расчета, с использованием формулы (2), показывают, что вводимая энергия при механической обработке порошковых частиц в планетарной мельнице «АГО-2» примерно в 1.5 раза больше, чем вводимая энергия, за тот же промежуток времени, при механической обработке материала в планетарной мельнице «Активатор-2SL», при прочих равных условиях.

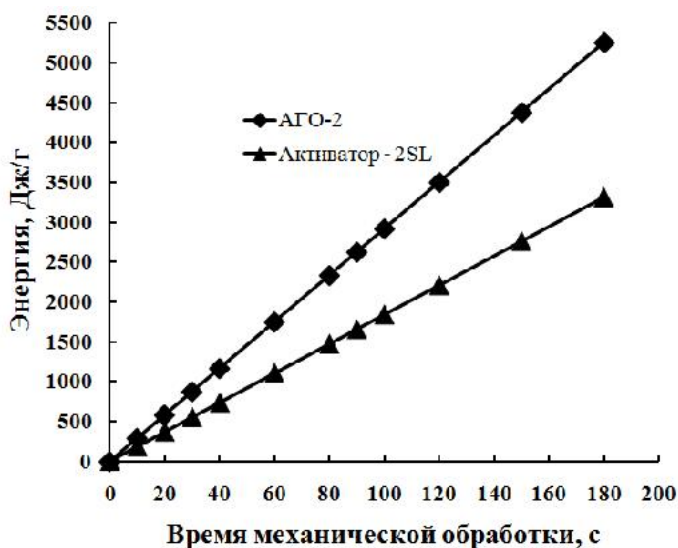


Рис. 9. Зависимость вводимой энергии от времени МО для планетарных мельниц «АГО-2» и «Активатор - 2SL».

Для сопоставления результатов механической обработки частиц порошкового титана в планетарных мельницах «АГО-2» и «Активатор-2SL» в интервале времени от 15 до 120 секунд в соответствии с таблицей 3 были отобраны образцы с режимами обработки порошковых частиц 1-3 при одинаковой введенной энергии. Контрольный образец (режим 0) – образец без механической обработки.

На рисунке 10 представлены обобщенные результаты измерений размеров частиц и диапазонов основной фракции частиц в интервале размеров d_{10} - d_{90} , полученные при определении дисперсного состава образцов.

Таблица 3. Характеристики частиц порошка титана в зависимости от времени механической обработки.

Режим МО порошка	«АГО-2»			«Активатор-2SL»		
	Введённая энергия, Дж/г	Время обработки, с	$S_{уд}$, м ² /г	Введённая энергия, Дж/г	Время обработки, с	$S_{уд}$, м ² /г
Режим 0	0	0	0.18	0	0	0.18
Режим 1	415	15	0.31	370	20	0.19
Режим 2	1106	40	0.26	1105	60	0.23
Режим 3	2108	80	0.15	2210	80	0.08

Характер поведения частиц исследован в результате обработки гистограмм объемного распределения частиц по размерам (рис. 10,а) и отражает процесс агломерирования в процессе МО. Уменьшение диапазона основной фракции частиц в интервале размеров d_{10} - d_{90} , свидетельствует о появлении плотных агломератов, которые в последующем процессе МО не претерпевают деформации. Полученные соответствующие гистограммы счетного распределения частиц по размерам (рис. 10,б) отражают процесс как измельчения порошковых частиц, так и этапы формирования крупных агломератов. Процесс измельчения порошковых частиц сопровождается уменьшением размера среднего значения и одновременным уменьшением значений d_{10} и d_{90} . Увеличение значения d_{90} указывает на зарождение и рост новых агломератов. Необходимо отметить, что счетное содержание частиц, размер которых больше 5 μm не более 10 процентов для всех измеряемых образцов.

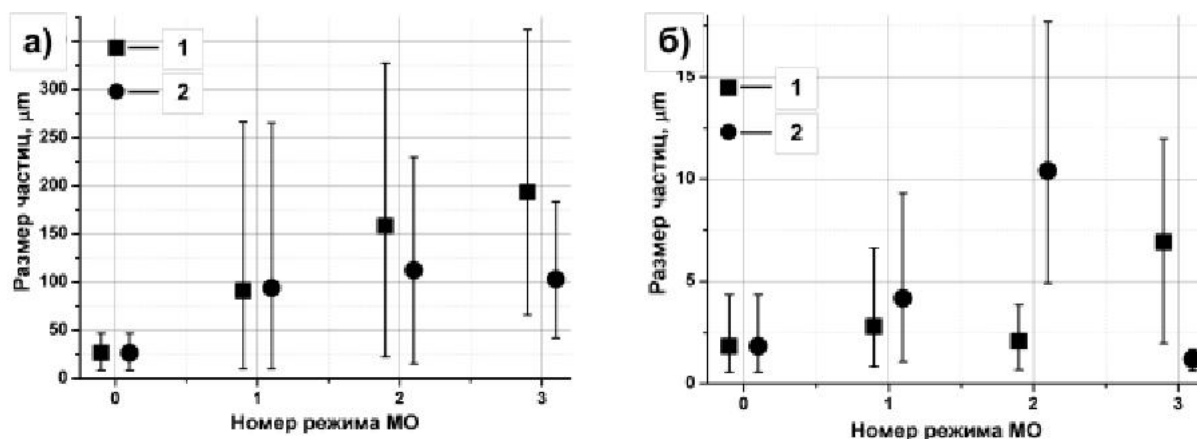


Рис. 10. Обобщенные результаты измерений размеров частиц образцов полученных: 1 – при МО в планетарной мельнице «АГО-2»; 2 – при МО в планетарной мельнице «Активатор-2SL». **а** – размеры частиц, полученные в результате обработки гистограмм объемного распределения частиц по размерам; **б** – значения частиц полученные в результате обработки гистограмм счетного распределения частиц по размерам

При вводе в механически обрабатываемый материал сопоставимых значений энергии (таблица 3, режим 1) определенные объемные гистограммы распределения частиц по размерам являются идентичными. На рис. 11 представлены: 1) гистограммы объемного распределения частиц по размерам (рис. 11,а,б), имеющие бимодальную функцию распределения с максимальным значением размером частиц в первой моде – 24 μm для обеих мельниц. Максимальное значение размера частиц во второй моде равно 200 μm для механически обработанного порошка титана в планетарной мельнице «АГО-2» и 250 μm для механически обработанного порошка в планетарной мельнице «Активатор-2SL»; 2) гистограммы счетного распределения частиц по размерам указывают на равное количество частиц с размерами от 0.4 до 1.5 μm при механической обработке порошковых частиц титана для обеих мельниц, и на большее количество частиц с размерами от 1.5 до 4 μm при механической обработке порошка в планетарной мельнице «Активатор-2SL» (рис. 11,в,г), что указывает на различие значений удельных поверхностей механически обработанных порошков почти в два раза (таблица 2); 3) на

СЭМ-снимках (рис. 11, *д,е*) представлена характерная морфология частиц для обеих планетарных мельниц, включающая: механически обработанные частицы, механически обработанные агломераты и гантелеобразные фрагменты исходных порошковых частиц.

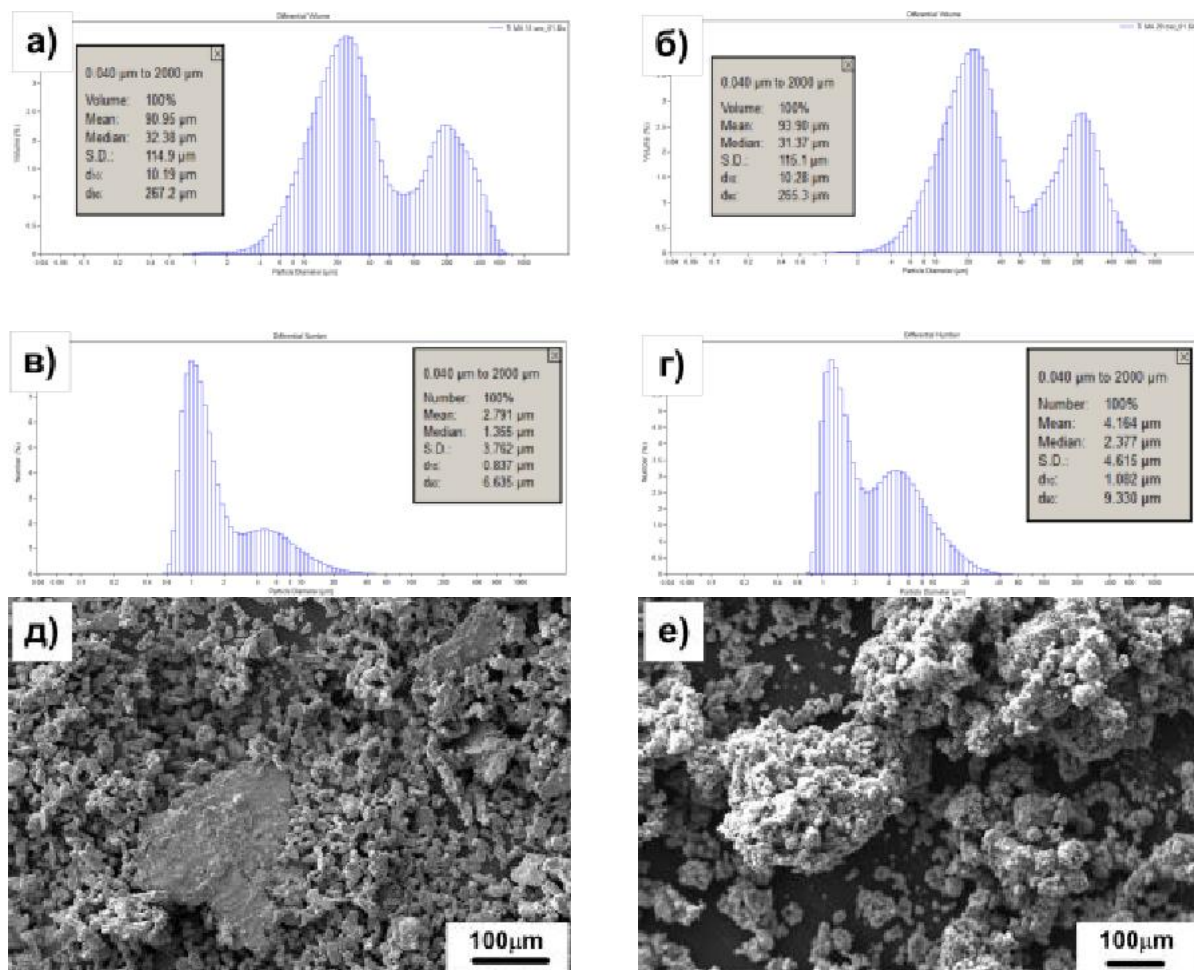


Рис. 11. Результаты обработки порошка титана ПТОМ-2. Мельница «АГО-2», время обработки – 15 секунд, вводимая энергия – 415 Дж/г: *а* - объемное распределение частиц, *в* - счетное распределение частиц, *д* - морфология частиц. Мельница «Активатор-2SL», время обработки – 20 секунд, вводимая энергия – 370 Дж/г: *б* - объемное распределение частиц, *г* - счетное распределение частиц, *е* - морфология частиц.

Таким образом, вводимая энергия для механической обработки порошковых частиц титана в соответствии с рассчитанным режимом 1

(таблица 3) является не эффективной, а качественный процесс механической деформации частиц одинаков для обеих мельниц.

Исследование контрольных образцов механически обработанного порошка титана в соответствии с расчетным режимом 2 (см. таблицу 3) показывает как рост размеров агломератов, так и увеличение их количества (см. рис. 10 и рис. 12). Также следует отметить, что процесс МО порошковых частиц в планетарной мельнице «АГО-2» сопровождается незначительным измельчением частиц с одновременно протекающей агрегацией частиц.

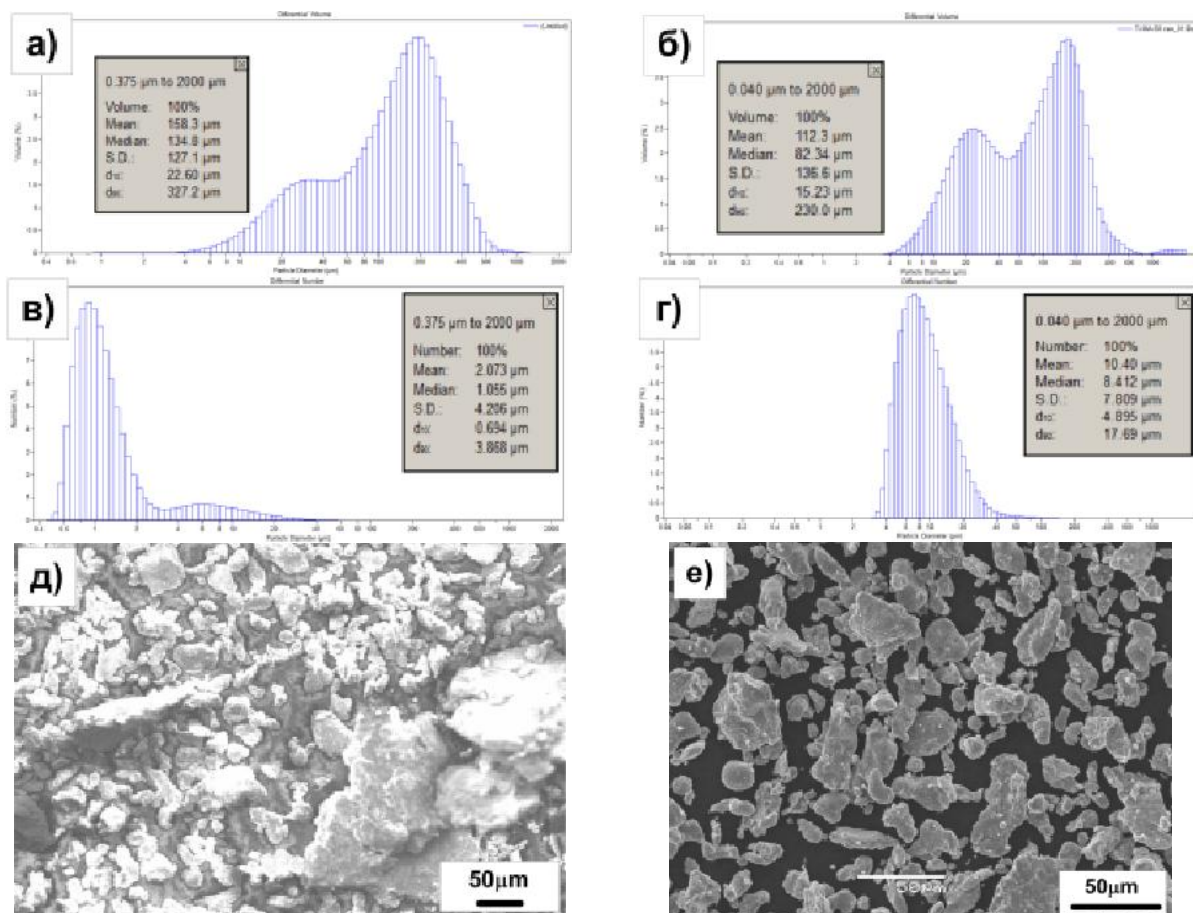


Рис. 12. Результаты обработки порошка титана ПТОМ-2. Мельница «АГО-2», время обработки – 40 секунд, вводимая энергия – 1106 Дж/г: *а* - объемное распределение частиц, *в* - счетное распределение частиц, *д* - морфология частиц. Мельница «Активатор-2SL», время обработки – 60 секунд, вводимая энергия – 1105 Дж/г: *б* - объемное распределение частиц, *г* - счетное распределение частиц, *е* - морфология частиц

Увеличение введенной энергии (режим 3, см. таблицу 3) в процессе МО приводит к снижению значения удельной поверхности порошка титана (см. таблицу 3) в результате механической деформации, приводящей к увеличению размеров и уплотнению частиц. Данная закономерность характерна для МО порошка титана в обеих планетарных мельницах.

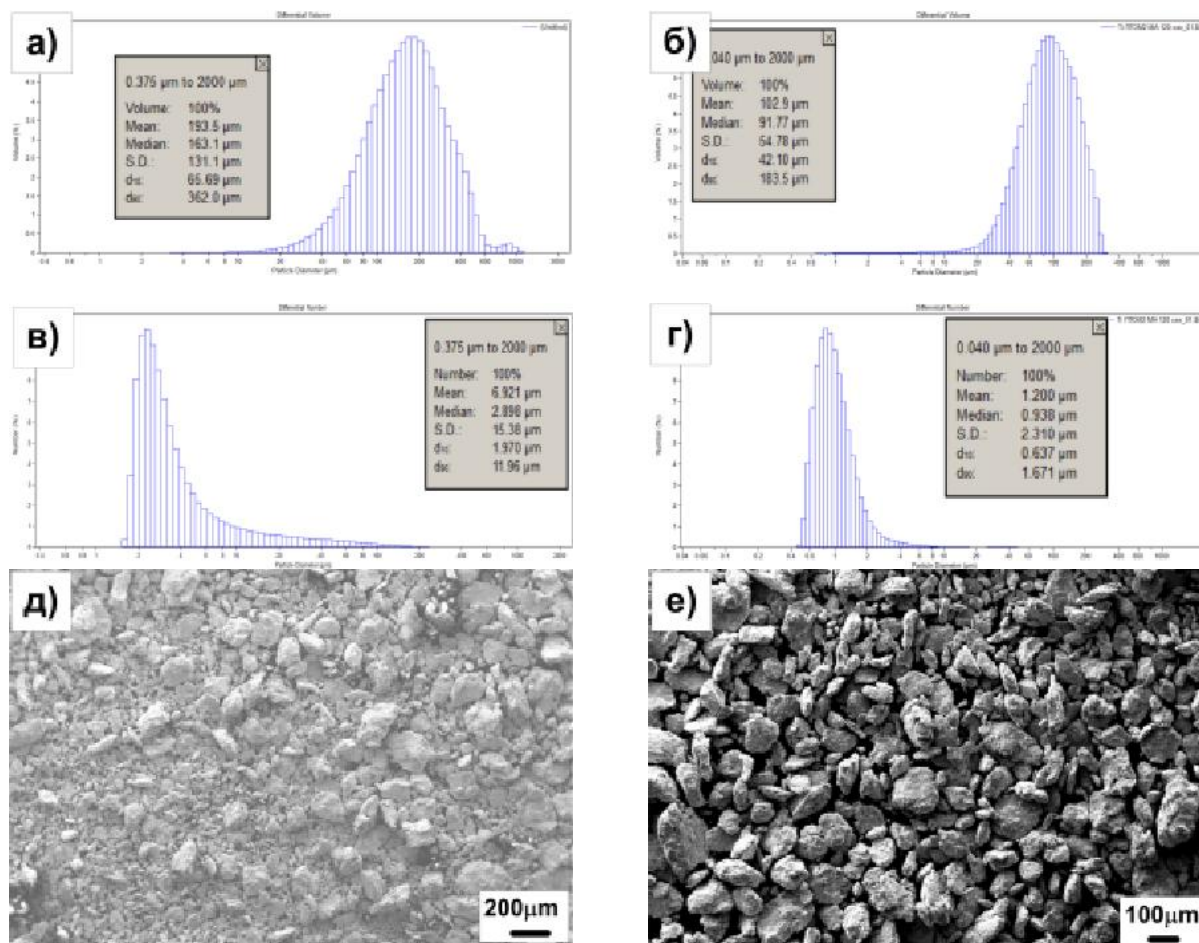


Рис. 13. Результаты обработки порошка титана ПТОМ-2. Мельница «АГО-2», время обработки – 80 секунд, вводимая энергия – 2108 Дж/г: *a* - объемное распределение частиц, *в* - счетное распределение частиц, *д* - морфология частиц. Мельница «Активатор-2SL», время обработки – 120 секунд, вводимая энергия – 2210 Дж/г: *б* - объемное распределение частиц, *г* - счетное распределение частиц, *е* - морфология частиц.

Гистограммы объемного и счетного распределений частиц по размерам (рис. 13,а,в) подтверждают продолжение роста размеров

агломератов и увеличение их количества в процессе МО порошковых частиц титана в планетарной мельнице «АГО-2».

Гистограммы исследований дисперсного состава МО порошковых частиц титана в планетарной мельнице «Активатор-2SL», представленные на рисунке 13,б,г показывают, что режим, при котором получены данные частицы, является оптимальным режимом МО. При этом достигнуто максимальное измельчение частиц титана, средний размер которых составляет 1.2 μm , а общее численное число агломерированных частиц с размерами более 1.671 μm не превышает 10 процентов.

Таким образом, качественно процесс механической обработки у обеих мельниц идет одинаково – одновременно идет измельчение и агрегация порошковых частиц титана. Интенсивность, как измельчения, так и агрегации при механической обработке порошка титана выше у планетарной мельницы «АГО-2», что объясняется большим количеством вводимой в вещество энергии в единицу времени.

Проведенное исследование влияния изменения относительной массы шаров к массе порошка показало, что механическая обработка металлического порошка титана ПТОМ-2 в течение 40 секунд является оптимальным режимом его измельчения при относительной массе загружаемого порошка к массе шаров равной 5.3 для мельницы «Активатор - 2SL». При увеличении относительной массы шаров к массе порошка до 8, 16 и 20 раз увеличивается значение удельной поверхности, а также увеличивается среднее значение размера частиц, вследствие появления агломератов (смотри таблицу 4).

На рисунке 14 приведен график зависимости вводимой мощности от времени механической обработки для мельницы «АГО-2» с относительной массой шаров к массе порошка 20 и вводимой мощности от времени механической обработки для мельницы «Активатор - 2SL» с относительной массой шаров к массе порошка 5.3. Показано, что при увеличении относительной массы до 8, 16 и 20 вводимая мощность увеличивается, но не

достигает значений вводимой мощности мельницы «АГО-2», за одно и тоже время механической обработки.

Таблица 4. Влияние относительной массы шаров к массе порошка обрабатываемого в мельнице «Активатор - 2SL» в течение 40 секунд.

Относительная масса шаров к массе порошка	Удельная поверхность, $S_{уд}$, m^2/g	Средний размер частиц, μm	Вводимая мощность, Дж/г
5.3	0.24	17.81	154.79
8	0.19	63.33	233.64
16	0.24	94.94	467.29
20	0.19	118.9	584.11

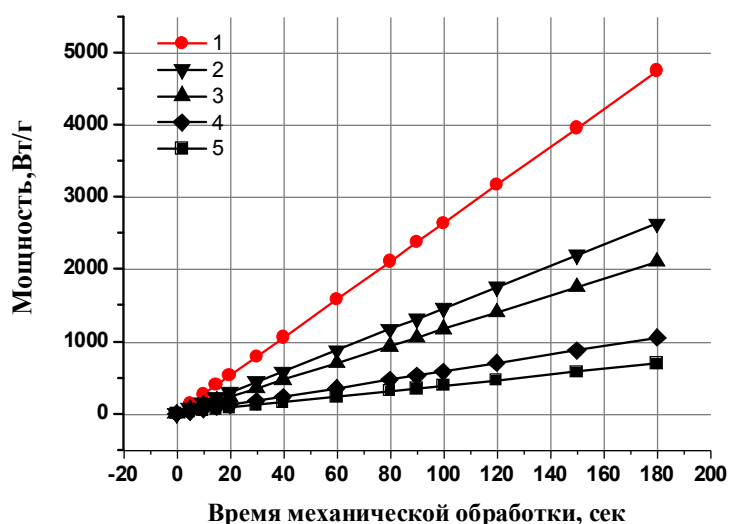


Рис. 14. Зависимости вводимой мощности от времени механической обработки. 1 - мельница «АГО-2», относительная масса загрузки - 20; 2 - мельница «Активатор - 2SL», относительная масса загрузки - 20; 3 - мельница «Активатор - 2SL», относительная масса - 16; 4 - мельница «Активатор - 2SL», относительная масса 8; 5 - мельница «Активатор - 2SL» относительная масса - 5.3.

Как известно [152], совместная обработка металлических порошков с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ) позволяет получать более мелкие частицы металлов и одновременно плакировать их.

Проведем оценку влияния поверхностно-активного вещества на механическую обработку металлического порошка в планетарной мельнице при различной вводимой мощности. В качестве исходного порошка, как и ранее, был выбран порошок титана марки ПТОМ-2, морфология частиц которого представлена на рис. 8,в. Удельная поверхность частиц - $0,18 \text{ м}^2/\text{г}$, их средний размер - 24 мкм , форма частиц - гантелеобразная. В качестве ПАВ использовалась ламповая сажа марки П803, морфология частиц которой представлена на рис. 15, средний размер частиц - 5 мкм , а удельная поверхность - $10,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

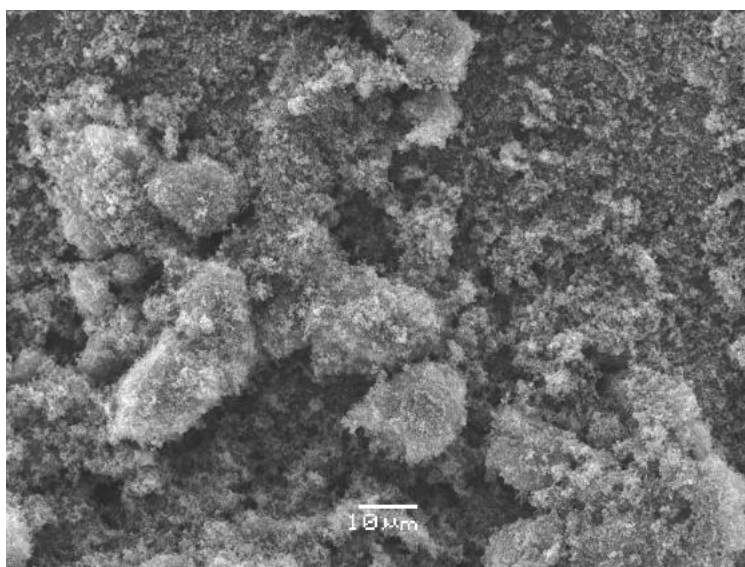
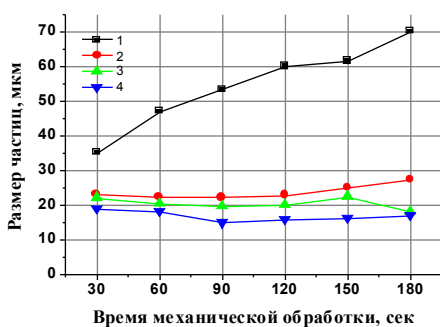


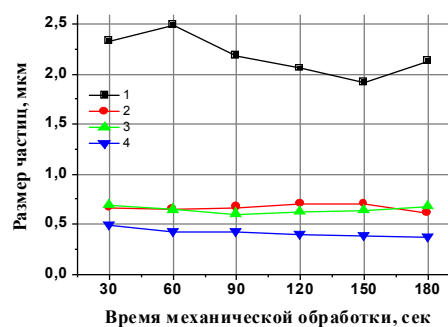
Рис. 15. Морфология частиц исходных частиц порошка ламповой сажи марки П803.

Исследовались следующие составы порошковых смесей: 1 – $0.95\text{Ti}+0.05\text{C}$; 2 – $0.9\text{Ti}+0.1\text{C}$; 3 – $0.8\text{Ti}+0.2\text{C}$ (указаны массовые доли). Их механическая обработка проводилась в планетарной мельнице «Активатор - 2SL». Размер частиц, после МО образцов порошковых смесей, определялся на приборе фирмы Beckman Coulter «LS13320».

На рис. 16,*а,б* представлены экспериментальные зависимости среднего размера частиц от времени механической обработки. Из представленных данных видно, что при увеличении процентного содержания ПАВ в порошковой смеси с 5 до 20% в процессе ее механической обработки, при прочих равных условиях, средний размер частиц уменьшается до 15 μm , а с увеличением времени высокоэнергетического воздействия остается примерно постоянным. Это обусловлено тем, что частицы сажи являются, с одной стороны, демпфером, предотвращающим измельчение частиц титана при взаимодействии со стенками барабана и при соударении шаров во время механической обработки, с другой стороны – защитной оболочкой частиц титана, препятствующей их агломерации.



(а)



(б)

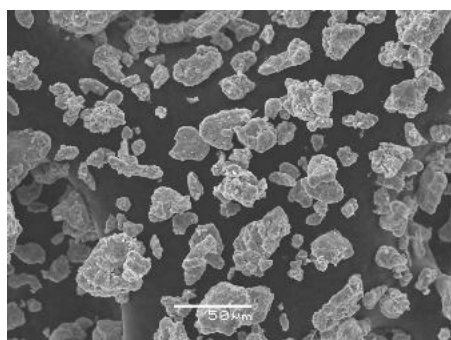
Рис. 16. Экспериментальные зависимости среднего размера частиц от времени механической обработки 1 – исходный порошок Ti марки ПТОМ-2; составы порошковых смесей: 2 – $0.95\text{Ti}+0.05\text{C}$; 3 – $0.9\text{Ti}+0.1\text{C}$; 4 – $0.8\text{Ti}+0.2\text{C}$; (а) – средний объемный размер; (б) - средний счетный размер.

Из таблицы 4 видно, что удельная поверхность сажи примерно в 50 раз больше удельной поверхности титана при различных значениях введенной энергии. Во время механической обработки порошка титана с добавлением сажи виден рост удельной поверхности, который указывает на измельчение металлических частиц. На рис. 17 представлена морфология частиц титана, выделенных из механически обработанных в течение 90

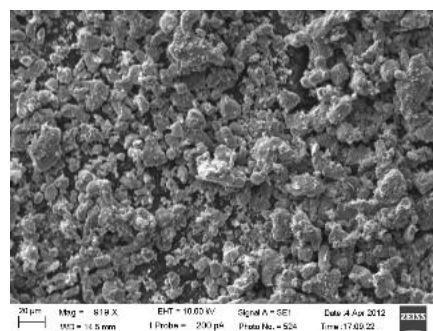
секунд порошковых смесей (введенная энергия, рассчитанная согласно формуле (2), составляла 348 Дж/г).

Таблица 4. Введенная энергия и удельная поверхность исследованных образцов.

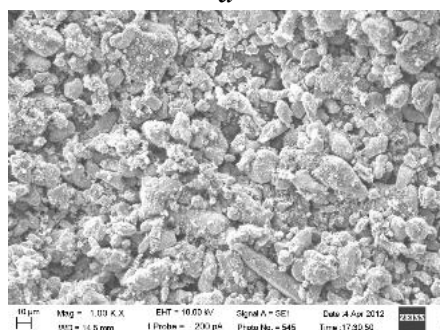
Время механической обработки, сек	Введенная энергия, Дж/г	$S_{уд}, м^2/г$				Сажа П803
		Ti	0.95Ti+0.05C	0.9Ti+0.1C	0.8Ti+0.2C	
0	0	0.18	-	-	-	10.4
30	116	0.14	1.92	3.38	2.80	10.4
60	232	0.21	3.65	5.19	3.36	10.4
90	348	0.27	5.14	7.35	3.85	9.9
120	464	0.27	6.54	9.28	4.35	11.1
150	580	0.18	6.73	11.94	5.35	11.3
180	697	0.17	7.49	13.79	7.52	11.0



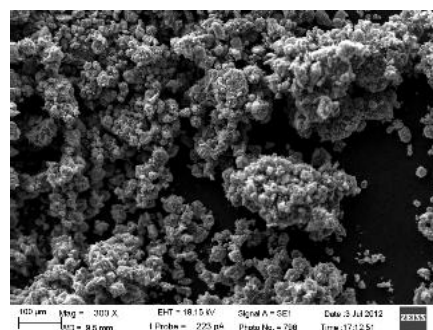
a



б



в



г

Рис. 17. Морфология частиц титана, обработанных в течение 90 секунд: *a* – порошок Ti марки ПТОМ2; *б* - состав порошковой смеси: 0.95Ti+0.05C; *в* – состав порошковой смеси: 0.9Ti+0.1C; *г* - состав порошковой смеси: 0.8Ti+0.2C.

Таким образом, механическая обработка порошка титана совместно с поверхностно-активным веществом (сажей) позволяет существенно

уменьшить размер частиц титана, одновременно плакируя их сажей, что, как будет показано далее, оказывает положительное влияние на микроструктуру синтезированного под давлением металлокерамического сплава.

2.2. Механическая активация порошков для проведения СВС под давлением

Основным недостатком известных металлокерамических сплавов, традиционно получаемых спеканием порошковых смесей заданного состава, является недостаточно высокая дисперсность карбидной компоненты (из-за высокой энергоемкости технологий измельчения карбидных частиц до размеров менее 1 μm). Повысить дисперсность карбидной компоненты в металлокерамическом сплаве позволяет технология высокотемпературного синтеза химических соединений под давлением [153, 154]. Технология основана на синхронизации процессов высокотемпературного синтеза тугоплавкого карбида в порошковой смеси с металлическим связующим и компактирования СВС продукта в пресс-форме закрытого типа. Высокий уровень плотности синтезированной металлокерамики и адгезионной прочности на поверхностях раздела карбидной и металлической компонентов композиции обеспечивается механическим сжатием термореагирующей системы. Синхронизация процессов высокотемпературного синтеза карбидной компоненты в условиях теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов с процессом компактирования СВС продукта позволяет синтезировать в едином технологическом цикле высококачественный металлокерамический компакт из карбида титана с металлическим связующим, содержащий до 60 об.% металлической связки [155]. Установка для проведения СВС реакции под давлением представлена на рис. 18.

Известно, что предварительная механическая обработка (активация) порошковых материалов в энергонапряженных измельчительных устройствах позволяет стимулировать реакции межфазного взаимодействия

разнородных элементов, в частности повышает скорость реакции СВС химических соединений [156]. В этом случае предварительная механоактивация (МА) порошков титана и металлического связующего вносит дополнительный вклад в формирование неравновесного структурно-фазового состояния металлокерамического сплава в процессе его синтеза в условиях теплового взрыва порошковой смеси под давлением. В данном случае указанное структурно-фазовое состояние металлокерамического компакта должно характеризоваться повышенной, вплоть до наноразмерного масштаба, дисперсностью карбидной компоненты синтезированной металлокерамики.

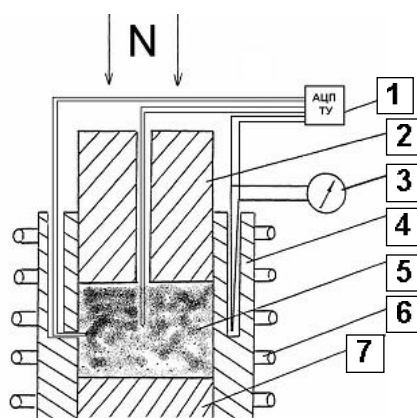


Рис. 18. Установка для проведения СВС под давлением. 1 – вход АЦП термографической установки; 2 – верхний пуансон; 3 – микровольтметр с термопарой; 4 – корпус пресс-формы реактора; 5 – порошковая смесь; 6 – индуктор ВЧ-генератора; 7 – нижний пуансон.

СВС металлокерамического сплава под давлением осуществляли в порошковой смеси титана марки ПТОМ2, ламповой сажи марки П803 и никельхромового сплава марки ПХ80Н20. МА исходных порошков титана и никельхромового сплава проводили в энергонапряженной планетарной мельнице «Активатор – 2SL» [161].

Для проведения СВС металлокерамического сплава использовались порошковые композиции трех видов: 1 – исходные компоненты порошков с

размерами частиц до 40 μm ; 2 – МА порошок титана и МА порошок нихрома (размер частиц до 40 μm) [156]; 3 - МА порошок титана с добавлением ПАВ и МА порошок нихрома (размер частиц до 40 μm) [158].

Таблица 5. Значение удельной поверхности порошковых компонентов.

	Ti ПТОМ2 исходный	Ti ПТОМ2 МА 40 с.	Ti ПТОМ2 МА ПАВ 10% 90 с.	Ni-Cr исходный <40 μm	Ni-Cr МА 120 с. <40 μm
Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	0.18	0.24	7.35	0.2	1.05

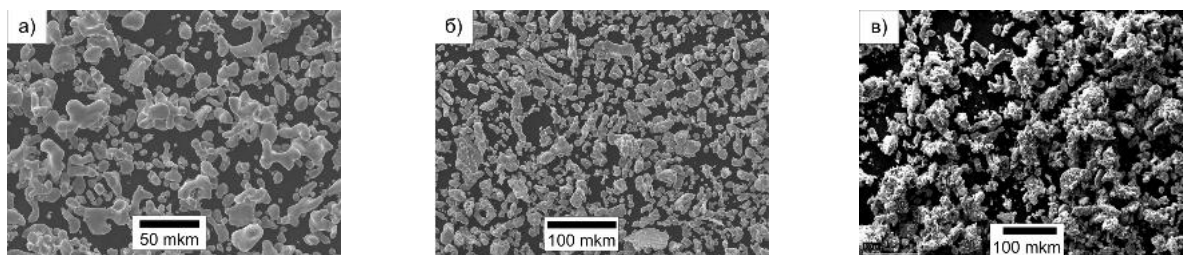


Рис. 19. Морфология частиц: *а)* Ti ПТОМ2 исходный; *б)* Ti ПТОМ2 МА 40 с.; *в)* Ti ПТОМ2 ПАВ МА 90 с.

Предварительная МА исходных порошковых компонентов позволяет уменьшить средний размер частиц, при этом происходит увеличение удельной поверхности (см. таблицу 2, таблицу 4), а в случае добавления ПАВ плакировать частицы. На рис. 19 и 20 представлены морфология порошковых частиц и гистограммы их объемного и счетного распределений, отвечающие исходным и механически активированным порошковым смесям.

В смеси для проведения СВС используются исходные частицы NiCr и механически активированные (МА) частицы порошка нихрома с размерами не более 40 μm .

Частицы исходного порошка нихрома характеризуются сферической или гантелеобразной формой (см. рис. 21,д) с размерами от 30 до 40 μm .

Гистограммы счетного и объемного распределения частиц, полученные на приборе фирмы Beckman Coulter «LS13320» подтверждают, что средний объемный и счетный размеры частиц равны соответственно 52 μm и 42 μm (рис. 21,а,б). Из гистограммы счетного распределения частиц видно, что в используемой фракции порошка преобладают частицы с размерами от 35 до 50 μm , а частиц с большими размерами, которые присутствуют в гистограмме объемного распределения, менее одного процента.

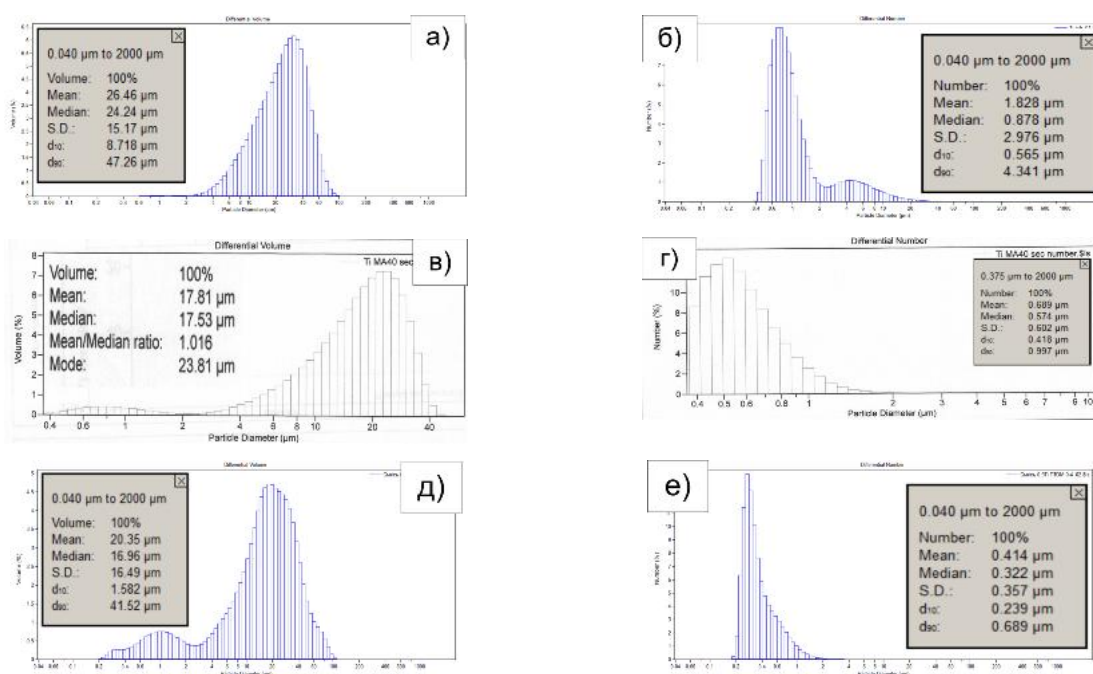


Рис. 20. Гистограммы объемного и счетного распределений частиц по размерам исходного порошка Тi марки ПТОМ2 - а) и б), соответственно; гистограммы объемного и счетного распределений частиц по размерам механоактивированного в течение 40 с. порошка Тi - в) и г), соответственно; гистограммы объемного и счетного распределений частиц по размерам механоактивированной в течение 90 с. порошковой композиции Тi+ определены при измерении и видны на 10%ПАВ - д) и е), соответственно.

Для получения механически активированных частиц NiCr обрабатывалась фракция с размерами исходных частиц никельхромового порошка от 80 до 125 μm . Частицы выбранной фракции механически активировали в планетарной мельнице «Активатор - 2SL» в течение 120

секунд с относительной массовой загрузкой порошка и шаров равной 5. При этом, вводимая мощность, рассчитанная по формуле (2), составила 1752.32 Дж/грамм. После этого обработанный порошок отсеивался на сите 40 μm .

Механическая активация порошка NiCr сопровождается деформации и измельчением порошковых частиц, морфология которых представлена на рис. 21,*e*. При этом, средний размер частиц, как видно из гистограммы объемного распределения частиц, составляет 38 μm . Кроме того, появились мелкие частицы с размерами до 1 μm . Согласно гистограмме счетного распределения частиц, средний размер частиц равен 5 μm , а основная доля приходится на частицы с размерами от 1 до 10 μm (рис. 21,*в,з*).

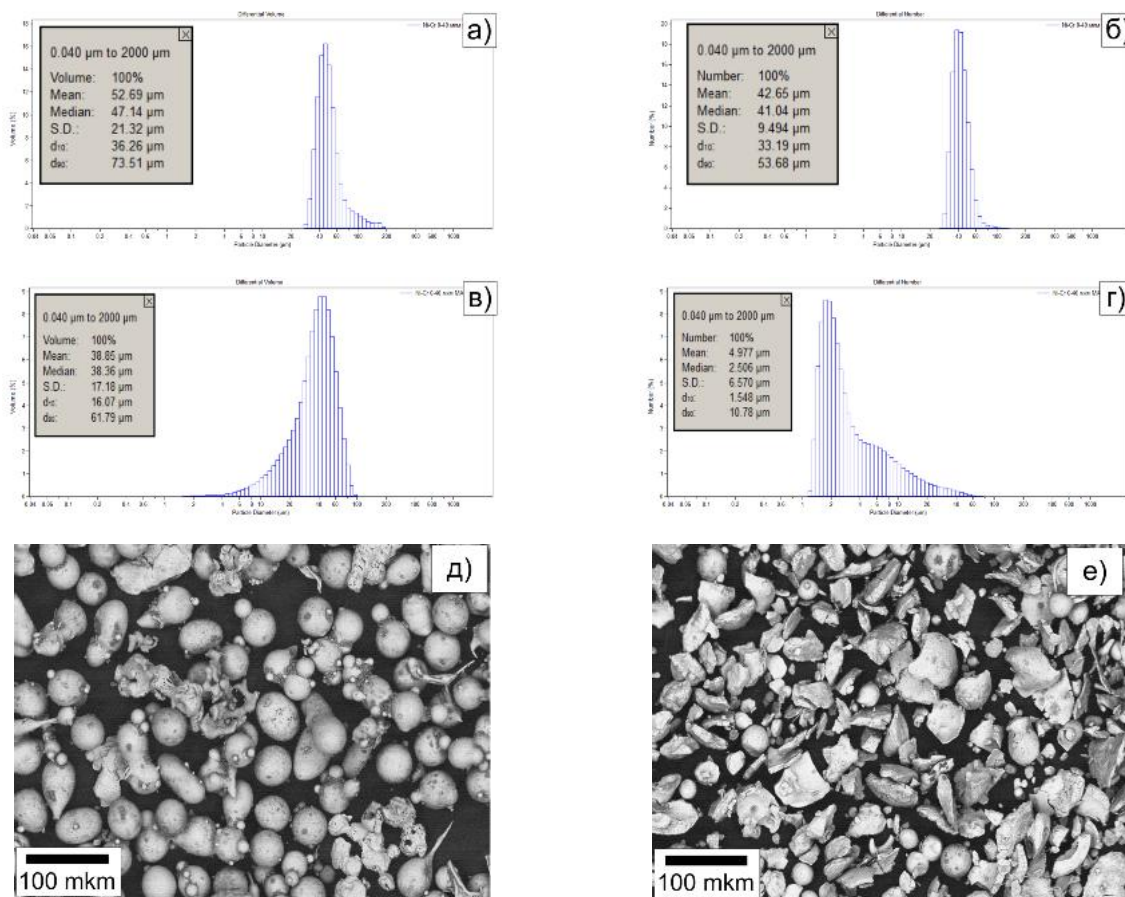


Рис. 21. Гистограммы объемного и счетного распределений частиц по размерам исходного порошка NiCr - *а)* и *б)*, гистограммы объемного и счетного распределений частиц по размерам МА (120 с.) порошка NiCr - *в)* и *г)*; морфология частиц исходного и МА (120 с.) порошка NiCr - *д)* и *е)*.

Значение удельной поверхности исходных и механически активированных частиц нихрома приведено в таблице 5. Рост удельной поверхности при механической активации указывает на увеличение количества частиц с размерами единицы микрон.

Последующее перемешивание порошковой композиции Ti-C-NiCr осуществляли как в планетарной мельнице "Активатор - 2SL" в течение 60 секунд, так и на вибростенде в течение 4 часов. Микроструктуры металлокерамических сплавов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM-515 «Philips» после ионного травления металлографических шлифов.

На рис. 22 представлены микроструктуры металлокерамического сплава TiC-NiCr, синтезированного под давлением в смеси порошков титана, углерода и металлического связующего в исходном состоянии перемешанных на вибростенде (рис. 22,а), а также МА порошков титана и никельхромового сплава (рис. 22,б,в). МА порошка титана осуществлялась двумя способами: а) без добавления ПАВ; б) с добавлением 10% (массовых) ПАВ. Перемешивание порошковых смесей проводилось в планетарной мельнице.

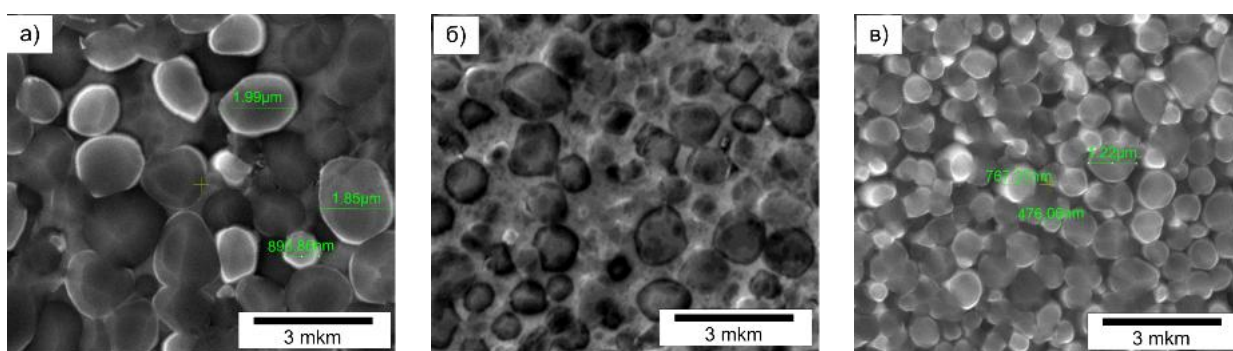


Рис. 22. Микроструктуры металлокерамического сплава TiC-30об.%NiCr, синтезированного под давлением в смеси порошков титана, углерода и металлического связующего в исходном состоянии - *а*), после МА порошков титана и никельхромового сплава - *б*), после МА порошков титана, обработанного совместно с ПАВ, и никельхромовым сплавом - *в*).

Подготовка порошковых смесей для проведения СВ-синтеза под давлением с объемным содержанием никельхромового сплава 40 и 50 процентов включала в себя: МА порошковых частиц титана совместно с ПАВ и МА порошковых частиц NiCr в течение 120 секунд с последующим отсевом на сите 40 μm .

Механическая активация титана и никельхромового сплава в порошковой смеси с углеродом оказывает значительное влияние на микроструктуру синтезированного под давлением металлокерамического сплава TiC-Me: в синтезированной металлокерамике формируется регулярная и более дисперсная структура сплава с частицами карбида титана сфероподобной формы. Изменение размеров карбидных включений с 2 μm до 500 нм в синтезированной металлокерамике также свидетельствует о том, что на размер синтезированных карбидных включений влияет размер частиц порошковой смеси, которая участвует в СВ-синтезе.

В полном соответствии с указанным влиянием механической активации исходных порошковых компонентов на микроструктуру синтезированного под давлением металлокерамического сплава происходит и изменение его твердости. Повышение дисперсности карбидных частиц, при их неизменном объемном содержании, приводит к значительному повышению твердости металлокерамического сплава: с 56 до 67 HRc.

Дальнейшее механическое измельчение синтезированных компактов позволяет получить металлокерамические частицы с размерами от 45 до 90 μm . Необходимо отметить, что процесс измельчения компакта включает в себя несколько этапов: 1 – раздавливание компакта при помощи пресса; 2 – использование щековой дробильной машины и 3 – использование энергонапряженных планетарных мельниц. Каждый этап воздействия на синтезированный компакт является длительным и энергоемким. При этом, выход металлокерамических порошка указанной фракции не превышает 25%. Гистограмма массового распределения по размерам металлокерамических

частиц, составом TiC–30%об.NiCr; TiC–40%об.NiCr и TiC–50%об.NiCr, после рассева на узкие фракции, представлена на рисунке 23.

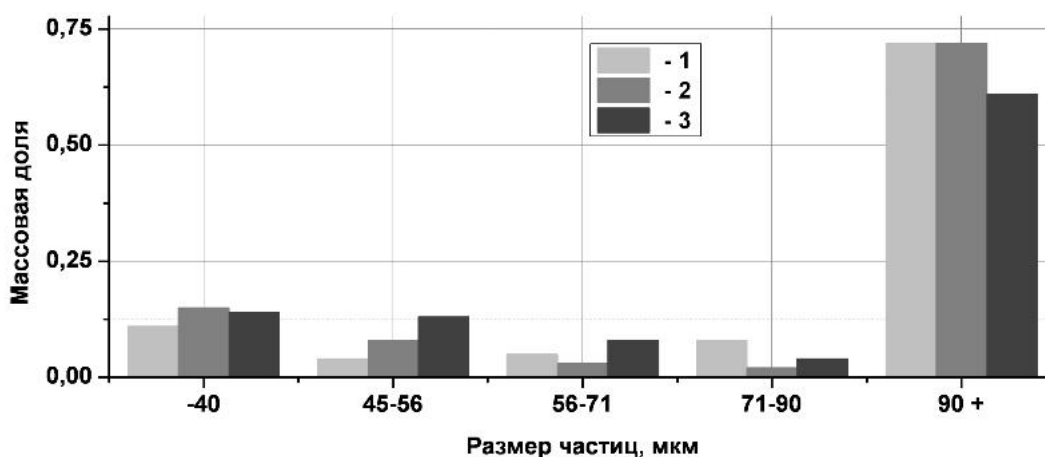


Рис. 23. Гистограмма распределения металлокерамических частиц по размерам после рассева по фракциям. 1 – TiC–30%об.NiCr; 2 – TiC–40%об.NiCr; 3 – TiC–50%об.NiCr.

Общая масса металлокерамического спека первого образца перед механическим измельчением составляла 245 граммов, при этом общая масса полученных частиц после измельчения компакта и рассева по фракциям 45-56, 56-71 и 71-90 мкм составила 41.34 грамма, что соответствует выходу полезного порошкового продукта 16.8%. Общая масса металлокерамического спека второго образца перед механическим измельчением составляла 174 грамма, при этом общая масса полученных частиц после измельчения компакта и рассева по указанным фракциям равна 21.49 грамма, что соответствует выходу полезного порошкового продукта 12.35%. И, наконец, общая масса металлокерамического спека третьего образца перед механическим измельчением составляла 447 граммов, при этом общая масса полученных частиц после измельчения компакта и рассева по фракциям равна 111.62 грамма, что соответствует выходу полезного порошкового продукта 24.9%. Рентгенофазовый анализ полученных порошков, состоящих

из металлокерамических частиц, позволил установить только фазы карбида титана и металлической связующей – никельхромового сплава (рис. 24).

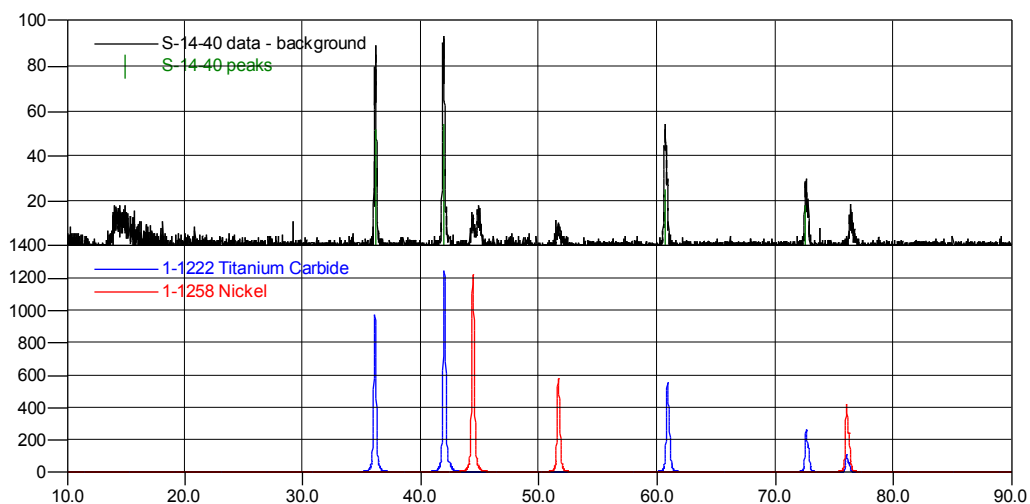


Рис. 24. Рентгенограмма металлокерамического порошка TiC–30%об.NiCr фракции 45-56 μm .

Полученные порошковые частицы различных фракций имеют одинаковую микроструктуру. Каждая частица состоит из нано- субмикро- и микровключений TiC однородно распределенных в NiCr-связке. На рис. 25 представлена морфология частиц.

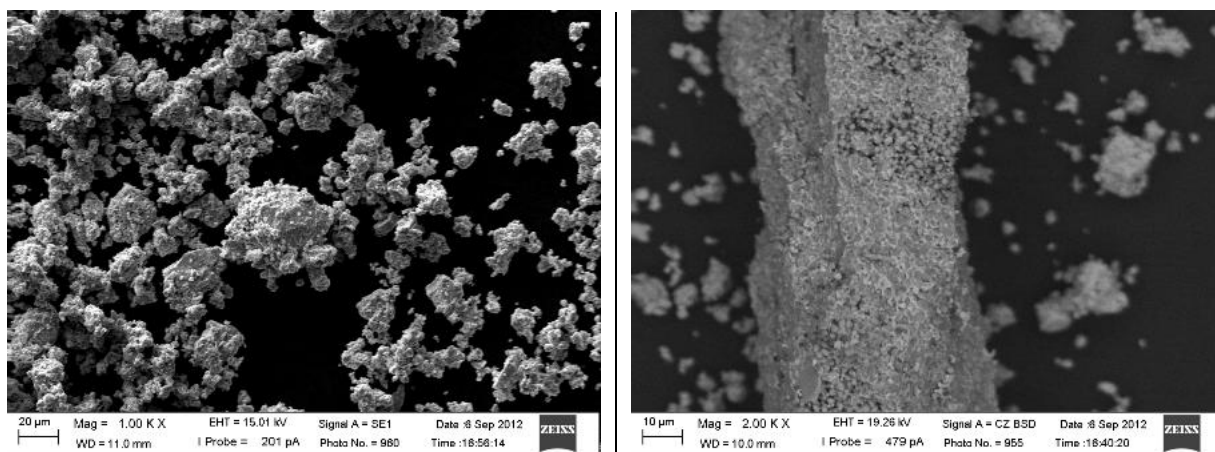


Рис. 25. Морфология частиц TiC–30%NiCr, фракция 56-71 μm .

Основные характеристики узких фракций металлокерамических порошков, полученных измельчением синтезированных компактов с объемной долей металлической связки 30, 40 и 50%, приведены в сводной таблицы 6.

Таблица 6. Характеристики металлокерамических порошков различного состава.

Состав металлокерамических частиц, фракция	$S_{уд}, м^2/Г$	Значения среднего размера частиц, согласно анализу гистограмм объемного распределения частиц, μm
TiC-30%NiCr 45-56 μm	0.61	27
TiC-30%NiCr 56-71 μm	0.61	28
TiC-30%NiCr 71-90 μm	0.78	31.64
TiC-40%NiCr 45-56 μm	0.41	31.64
TiC-40%NiCr 56-71 μm	0.57	45.32
TiC-40%NiCr 71-90 μm	0.41	44.82
TiC-50%NiCr 45-56 μm	1.20	20.67
TiC-50%NiCr 56-71 μm	0.84	26.14
TiC-50%NiCr 71-90 μm	0.84	34.23

Средний размер частиц каждой фракции металлокерамического порошка, определялся на основании гистограмм объемного распределения частиц, полученных с помощью прибора фирмы Beckman Coulter «LS13320». Несоответствие измеренного среднего размера металлокерамических частиц с диапазоном размеров фракций, выделенных с помощью отсева на ситах, указывает на наличие значительного количества более мелких частиц в каждой фракции, в результате чего измеренный средний размер частиц смещается в область меньших значений (см. рис. 25.).

2.3. Механическая активация порошков для проведения СВС в свободном режиме горения

Результаты, представленные в разделе 2.2, подтверждают возможность получения металлокерамических порошков для газотермического напыления путем механического измельчения СВС компактов, синтезированных под давлением, и последующего отсева полученного порошкового продукта. Однако, при этом полученная полезная фракция металлокерамического порошка с размером частиц 45-90 μm составляет не более 25% [159], что объясняется достаточно высокой твердостью (~ 60 HRc) синтезированного под давлением металлокерамического спека, при измельчении которого получается достаточно большое количество частиц с размером меньше 40 μm , а также сверхтвердых гранул с размером более 100 μm , дальнейшее измельчение которых с использованием энергонапряженных планетарных мельниц типа АГО-2 практически не представляется возможным.

В этой связи, задачей следующего цикла экспериментов являлось исследование возможности разработки более производительного метода получения металлокерамических порошков TiC-NiCr фракции 45-90 μm , полученных, при прочих равных условиях, механическим измельчением синтезированного в свободном режиме горения металлокерамического спека.

Как и ранее, СВС металлокерамического компакта в режиме свободного горения осуществляли в порошковой смеси титана (марка ПТОМ2), ламповой сажи (марка П803) и никельхромового сплава (марка ПХ20Н80-56-24). Для измельчения исходных порошков титана и никельхромового сплава проводилась их предварительная МА в энергонапряженной планетарной мельнице «Активатор – 2SL» [150]: порошка титана с добавлением 10% масс. ламповой сажи в качестве поверхностно-активного вещества, согласно [158], - в течение 90 секунд, порошка нихрома - в течение 120 секунд. При проведении СВС композита

TiC-NiCr использовались смеси порошков с размерами частиц нихрома и титана $\leq 40 \mu\text{m}$. В таблице 7 приведены составы исходных порошковых смесей с требуемой стехиометрической композицией Ti-C и различным объемным содержанием связующего NiCr.

Таблица 7. Составы исходных порошковых смесей для СВС.

Номер образца	Состав порошковой смеси Ti-C-NiCr
1	80%мас. Ti+20%мас. C
2	85%об. (80%мас. Ti+20%мас. C) + 15%об. NiCr
3	70%об. (80%мас. Ti+20%мас. C) + 30%об. NiCr
4	60%об. (80%мас. Ti+20%мас. C) + 40%об. NiCr
5	50%об. (80%мас. Ti+20%мас. C) + 50%об. NiCr

Данные порошковые композиции непосредственно перед проведением СВ-синтеза подвергались дополнительной совместной МА в течение 60 секунд для обеспечения их равномерного перемешивания. Перед проведением СВС в режиме свободного горения реактор продувался аргоном в течение 5 минут при расходе газа 36 л/мин, после чего инициировалась реакция синтеза. Все синтезированные металлокерамические спеки имели пористую структуру, подобную представленной на рис. 26, и достаточно легко разрушались. Дальнейшее кратковременное механическое воздействие на полученный порошок в планетарной мельнице в течение 15–90 секунд позволяет получать металлокерамические частицы основной фракции с размерами от 45 до 90 μm . Гистограмма массового распределения частиц по размерам после рассева на узкие фракции представлена на рис. 27. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показывает присутствие только фаз карбида титана и металлической связки – никельхромового сплава.



Рис. 26. Образец металлокерамического спека состава 70%об. (80%мас.Тi+20%мас.С) + 30%об. NiCr, полученный в результате проведения СВС.

Общая масса металлокерамического компакта, полученного после СВ-синтеза порошковой смеси для второго образца (см. таблицу 7), перед механическим измельчением составляла 104 грамма, при этом общая масса полученных порошковых частиц после измельчения компакта и отсева по фракциям 45-56, 56-71 и 71-90 мкм составила 47,58 граммов, что соответствует выходу полезного порошкового продукта 45%.

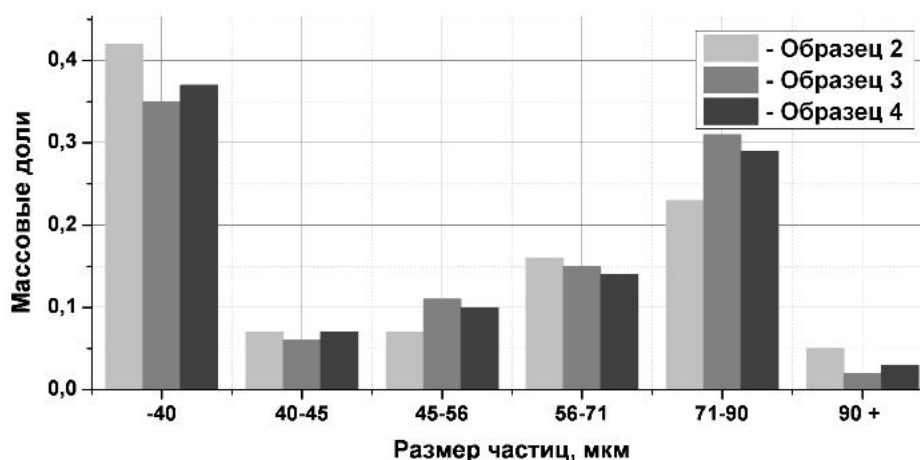


Рис. 27. Гистограммы массового распределения металлокерамических частиц, состав которых, представлен в таблице 7.

Общая масса металлокерамического спека, состав которого соответствует третьему образцу (см. таблицу 7), перед механическим измельчением составляла 100,51 грамма, при этом общая масса полученных

частиц после измельчения компакта и отсева по указанным фракциям равна 57,58 грамма, что соответствует выходу полезного порошкового продукта 57%.

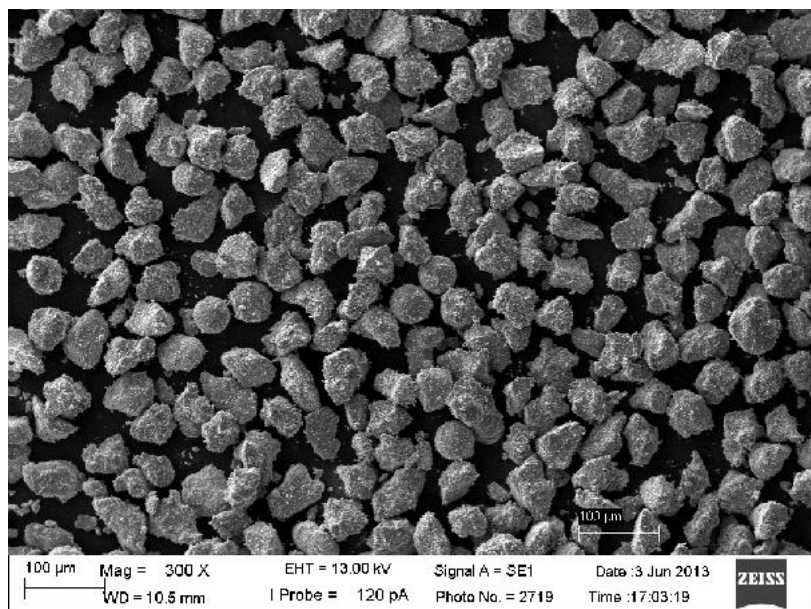
И, наконец, общая масса металлокерамического компакта, состав которого соответствует четвертому образцу (см. таблицу 7), перед механическим измельчением составляла 103,52 грамма, при этом общая масса полученных частиц после измельчения компакта и отсева по фракциям равна 54,79 грамма, что соответствует выходу полезного порошкового продукта 53%.

Основные характеристики узких фракций металлокерамических порошков, полученных измельчением синтезированных компактов с объемным содержанием металлической связки 15, 30 и 40%, приведены в таблице 8.

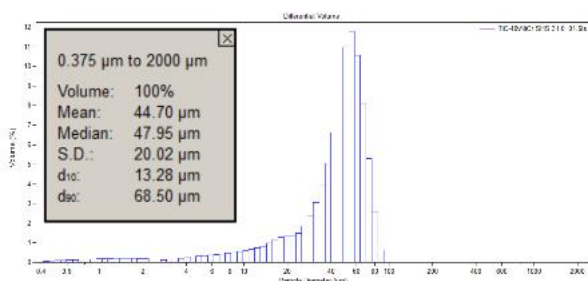
Таблица 8. Характеристики металлокерамических порошковых частиц различного состава.

Состав металлокерамических частиц, фракция, μm	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер частиц, μm
TiC-15%NiCr, 0-40 μm	1.34	18
TiC-15%NiCr, 40-45 μm	0.57	44.35
TiC-15%NiCr, 45-56 μm	0.53	50.64
TiC-15%NiCr, 56-71 μm	0.41	60.64
TiC-15%NiCr, 71-90 μm	0.29	85.32
TiC-30%vNiCr, 0-40 μm	1.36	23.42
TiC-30%vNiCr, 40-45 μm	0.54	48.79
TiC-30%vNiCr, 45-56 μm	0.71	50.39
TiC-30%vNiCr, 56-71 μm	0.47	71.39
TiC-30%vNiCr, 71-90 μm	0.37	94.41
TiC-40volNiCr, 0-40 μm	1.84	24.82
TiC-40volNiCr, 40-45 μm	1.07	44.7
TiC-40volNiCr, 45-56 μm	0.92	48.5
TiC-40volNiCr, 56-71 μm	0.71	59.7
TiC-40volNiCr, 71-90 μm	0.63	88.48

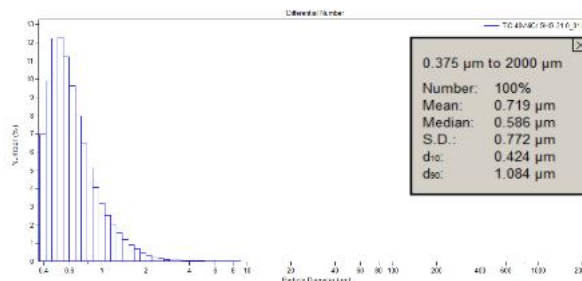
Как и выше, средний размер частиц каждой фракции металлокерамического порошка, определялся на основании гистограмм объемного распределения частиц, полученных с помощью прибора фирмы Beckman Coulter «LS13320». Представленные данные среднего размера металлокерамических частиц, в таблице 8, достаточно хорошо согласуются со значениями средних размеров частиц соответствующих фракций, полученных в результате отсева на ситах.



а)



б)



в)

Рис. 28. Характеристики металлокерамических частиц, отвечающих порошку TiC-40%об.NiCr фракции 45-56 μm . а) - общий вид порошковых частиц; б) и в) – гистограммы объемного и счетного распределений частиц по размерам.

В результате этого сравнения можно сделать вывод о том, что в каждой фракции рассеянного порошка, возможно, присутствует небольшое

количество более мелких частиц, суммарная масса которых не оказывает существенного влияния на средний размер частиц. Подтверждением этого вывода являются данные, представленные на рис. 28, на котором показана морфология порошковых частиц TiC-40%об.NiCr фракции 45-56 μm (рис. 28,*a*), а также приведены соответствующие гистограммы объемного и счетного распределения частиц по размерам (рис. 28,*б,в*).

При рассмотрении микроструктуры отдельных металлокерамических частиц всех образцов порошка (см. таблицу 7) было обнаружено, что, при прочих равных условиях, дисперсность карбидных включений в частицах зависит не только от размера частиц исходных порошковых компонентов, но и от объемного содержания NiCr связующего.

Типичная морфология поверхности отдельных металлокерамических частиц приведена на рис. 29. Полученные порошки характеризуются равномерным распределением карбидных включений по всему объему частиц, а также увеличением их дисперсности по мере увеличения объемной доли связки.

Для исследования эволюции размеров карбидных включений в порошковых металлокерамических частицах, по мере увеличения в них объемного содержания NiCr связки (таблица 7, образцы 2-4), были построены эмпирические гистограммы, приведенные на рис. 30.

Данные гистограммы, характеризующие счетные распределения включений TiC по размерам, являются результатом обработки изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии. Здесь же приведена гистограмма, характеризующая распределение по размерам ультрадисперсных частиц (УДЧ) карбида титана, полученных в результате механического измельчения спека, синтезированного без использования никельхромовой связки (таблица 7, образец 1).

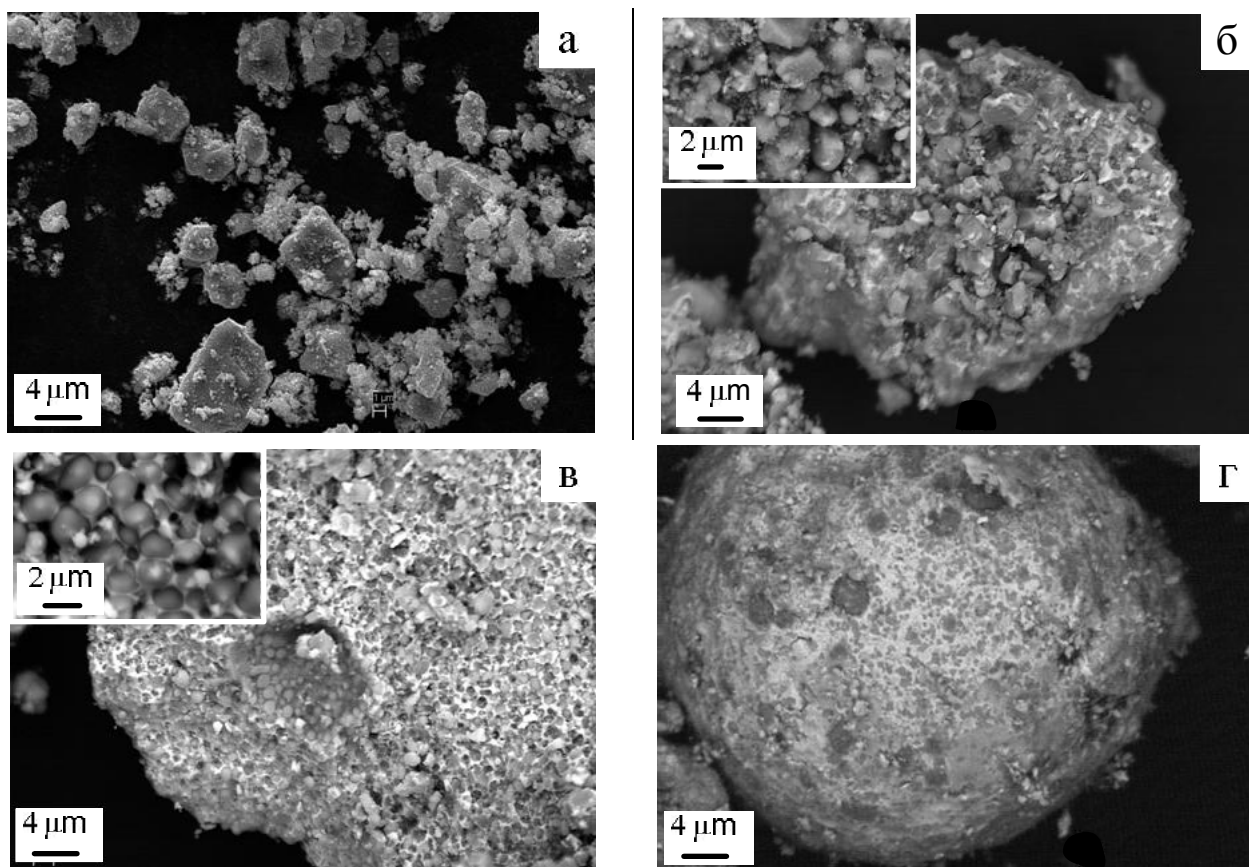


Рис. 29. Морфология и структура поверхности частиц, полученных при измельчении СВС спеков, синтезированных из порошковых смесей, представленных в таблице 7: *а* - образец 1; *б* - образец 2; *в* - образец 3; *г* - образец 4. Светлые участки на поверхности металлокерамических частиц соответствуют никельхромовой связке, темные - включениям карбида титана.

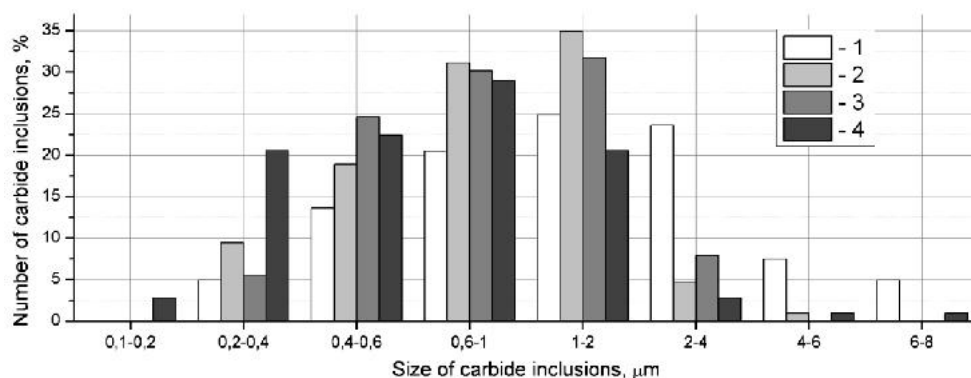


Рис. 30. Гистограммы, характеризующие счетные распределения по размерам карбидных включений в синтезированных порошках; номера гистограмм соответствуют номерам образцов исходных порошковых композиций, приведенных в таблице 7.

Анализ приведенных гистограмм позволяет сделать следующие выводы: 1) относительное количество ($\sim 40\%$) включений карбида титана с размером $\leq 1\mu\text{m}$ для порошка, синтезированного без никельхромовой связки (таблица 7, порошковая смесь 1), существенно меньше относительного количества карбидных включений с размером $\leq 1\mu\text{m}$ в порошковых частицах, синтезированных в присутствии связки. Для исходных порошковых смесей 2, 3 и 4 (таблица 7) имеем, соответственно, $\sim 60, 65$ и 80% ; 2) при увеличении объемного содержания никельхромовой связки с 15% до 40% происходит постепенное перераспределение количества включений в сторону меньших размеров, т.е. максимум на гистограммах смещается влево в область субмикронных размеров, а при объемном содержании связки 40% относительное количество субмикронных включений карбида титана достигает максимального значения, при этом появляется некоторое количество ($\sim 5\%$) включений с размером $0.1-0.2\mu\text{m}$.

Для объяснения полученного результата воспользуемся соображениями, основанными на предположении об одномерном характере движения фронта горения в порошковой насыпке. Как отмечено выше, при СВС как металлокерамики, так и чистого карбида титана нами были использованы МА порошки титана, приготовленные в одних и тех же оптимальных условиях, определенных ранее в работе [161]. Ультрадисперсные МА частицы титана обладают высокой поверхностной активностью, что еще на стадии подготовки порошковых композиций может приводить к их агломерированию. Согласно [122], синтез карбида титана в порошковой смеси Ti-C осуществляется в условиях, когда в волне горения частицы титана, характеризующиеся температурой плавления $T_{m,Ti}=1958\text{ K}$, находятся в расплавленном состоянии, а образующийся продукт - карбид титана, имеющий температуру плавления $T_{m,TiC}=3433\text{ K}$, является твердофазным, поскольку температура горения не превосходит 3210 K . Следовательно, перед фронтом горения, распространяющимся в порошковой смеси Ti-C, вследствие теплопроводности среды, находится слой порошка, в

котором УДЧ титана, а также их агломераты подвергаются плавлению. Плавление агломератов приводит к образованию в синтезированном спеке, представляющим собой ячеисто-пористый каркас, более крупных блоков из карбида титана. При последующем же механическом измельчении спека получают порошковые частицы преимущественно неравноосной формы (рис. 29,а). В свою очередь, при движении фронта горения в порошковой смеси в присутствии инертной связки NiCr с температурой плавления $T_{m,NiCr}=1663$ К, которая ниже температуры плавления титана $T_{m,Ti}=1958$ К, перед фронтом горения порошковой композиции Ti-C-NiCr первоначально возникает слой, в котором включения NiCr претерпевают плавление в то время, как УДЧ титана остаются еще в твердом состоянии. Предварительная МА металлических компонентов существенно увеличивает смачиваемость твердых включений титана расплавом нихрома, что, наряду с объемным расширением включений нихрома при их плавлении, способствует дезинтеграции агломератов, состоящих из УДЧ титана, ускорению плавления последних и, как следствие, приводит к уменьшению размеров включений TiC в металлокерамическом спеке.

Кроме того, плавление УДЧ нихрома и титана (средний размер ~ 2 μm), окруженных прослойками из твердых частиц сажи (средний счетный размер ~ 0.3 μm), приводит к их локальному уплотнению и увеличению площади контактной границы между частицами сажи и расплавленными частицами титана, что ускоряет реакцию синтеза. Однако, недостаточное содержание металла-связки приводит к остаточной распределенной пористости в синтезированном металлокерамическом спеке, поскольку микропустоты, образовавшиеся из-за поглощения УДЧ сажи, плотность которой существенно меньше плотности карбида титана, не могут быть полностью заполнены металлом-связкой, что иллюстрируется рис. 29,б. При увеличении объемного содержания металла-связки до 30% пористость синтезированного спека, а, следовательно, и порошковых частиц, значительно падает, поскольку расплав NiCr достаточно равномерно

распределяется в поровом пространстве металлокерамики, что видно из рис. 29,в. При дальнейшем увеличении объемного содержания NiCr связки до 40% отмеченная тенденция сохраняется: происходит дальнейшее уменьшение размера включений TiC (рис. 30), равномерно распределенных в NiCr (рис. 29,з).

В то же время, СВ-синтез под давлением способствует большей дезинтеграции агломератов, состоящих из ультрадисперсных частиц титана, ускорению плавления последних и, как следствие, приводит к дополнительному диспергированию включений карбида титана в синтезированном металлокерамическом спеке (рис. 31).

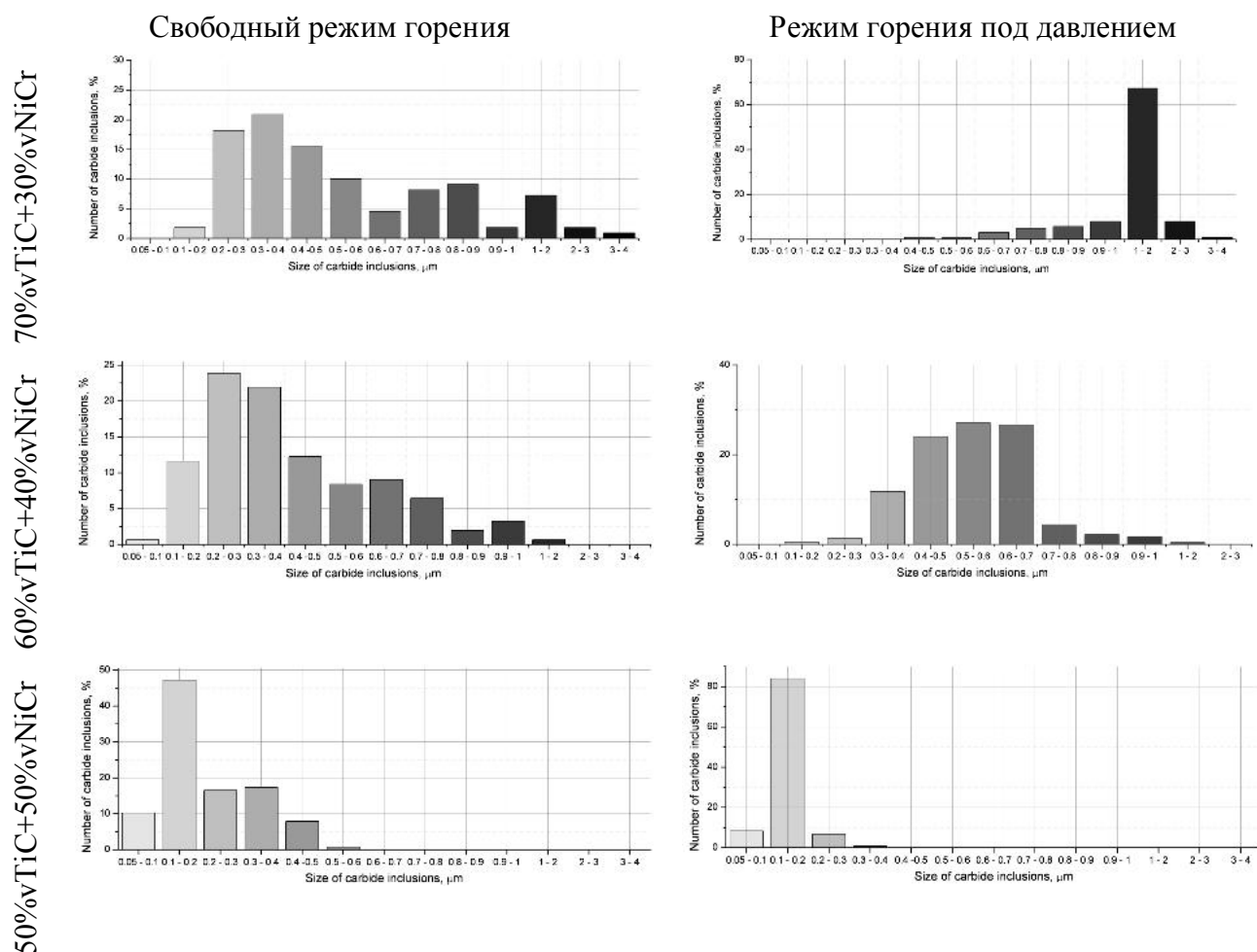


Рис. 31. Гистограммы, характеризующие счетные распределения по размерам карбидных включений в порошках, синтезированных как в свободном режиме горения, так и под давлением.

Для изучения эволюции наноструктурной составляющей в синтезированной металлокерамике в зависимости от объемной доли никельхромовой связки были определены размеры ОКР (coherent-scattering region) по уширению рефлексов на дифрактограммах.

В качестве эталонного образца использовался $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Расчет размера ОКР для синтезированных образцов, отвечающих порошковым композициям 1-5 (таблица 7) производился по формуле Шерера [160], для аппроксимации экспериментальных данных применялось приложение Microcal.

Размер ОКР для указанных образцов составил, соответственно, 36.59 nm (аналогичный состав СВ-синтез под давлением -23.62 nm), 31.49 nm (аналогичный состав СВ-синтез под давлением - 21.26 nm) и 26.57 nm (аналогичный состав СВ-синтез под давлением - 18.07 nm). Следовательно, увеличение объемного содержания металлической связки приводит также к измельчению кристаллической структуры в синтезированной металлокерамике.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Для оптимизации механической обработки исходных порошковых частиц было проведено исследование эффективности механохимических аппаратов (мельниц). В данной работе поставленная задача сравнения эффективности двух мельниц: «АГО-2» и «Активатор - 2SL» была решена в процессе механической обработки металлического порошка титана марки ПТОМ-2, а также были определены оптимальные условия механической обработки. Было установлено, что для обеих мельниц качественно процесс механической обработки одинаков, в начальные моменты времени происходит измельчение, а затем - агломерация порошковых частиц. Оптимальный режим обработки металлического порошка титана марки ПТОМ-2 для планетарной мельницы «Активатор - 2SL» достигается при вводимой мощности равной 154,79 Дж/г, рассчитанной по формуле (2). При

этом относительная масса загрузки порошка к массе шаров равна 5.3, время обработки 40 сек, ускорение мелющих тел 188g. Механически обработанные частицы порошка ПТОМ2 имеют средний размер частиц 17 μm (у исходного порошка 24 μm), удельную поверхность 0.24 $\text{m}^2/\text{г}$ (у исходного порошка 0.18 $\text{m}^2/\text{г}$).

2. Показано, что механическая обработка порошка титана совместно с поверхностно-активным веществом (сажей) позволяет существенно уменьшить размер частиц титана, одновременно плакируя их сажей, что, в свою очередь, оказывает положительное влияние на микроструктуру синтезированного под давлением металлокерамического сплава. Для определения оптимального режима обработки порошка титана совместно с поверхностно-активным веществом исследовались следующие составы порошковых смесей: 1 – 0.95Ti+0.05C; 2 – 0.9Ti+0.1C; 3 – 0.8Ti+0.2C (указаны массовые доли). Установлено, что оптимальная порошковая композиция должна содержать 10% масс. поверхностно-активного вещества при времени механической обработки 90 секунд.

3. Установлено, что механическая активация титана и никельхромового сплава в порошковой смеси с углеродом оказывает существенное влияние на микроструктуру синтезированного под давлением металлокерамического сплава TiC-Me: в синтезированной металлокерамике формируется регулярная и более дисперсная структура с частицами карбида титана сфероподобной формы и размером не более 500 нм; вследствие этого происходит увеличение значения твердости металлокерамического сплава с 56 до 67 HRc. Дальнейшее механическое измельчение синтезированных компактов позволяет получить металлокерамические частицы с размерами от 45 до 90 μm , которые из-за высокой твердости компакта составляют не более 25% от всей массы.

4. Металлокерамический компакт, синтезированный в свободном режиме горения, имеет пористую структуру и достаточно легко разрушается. Дальнейшее кратковременное механическое воздействие на полученный

порошок в энергонапряженной планетарной мельнице типа АГО-2 в течение 15 – 90 секунд позволяет получать металлокерамические частицы основной фракции с размерами от 45 до 90 μm с выходом не менее 80% от общей массы спека.

5. Впервые установлено, что, при прочих равных условиях, увеличение объемной доли металлического связующего NiCr в исходной порошковой композиции Ti-C-NiCr приводит к измельчению включений карбида титана и их более равномерному распределению в синтезированных TiC-NiCr компактах и частицах порошкового продукта. Дано физическое обоснование механизму диспергирования карбидных включений в зависимости от объемного содержания металлического связующего и от режима проведения СВС реакции.

ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

3.1 Плазменное напыление металлокерамических покрытий TiC-NiCr из порошков различного фракционного состава

Газотермическое, в том числе плазменное, напыление нано- и субмикроструктурированных металлокерамических покрытий из порошков, частицы которых состоят из ультрадисперсных включений высокотвердых соединений (карбиды, бориды и т.п.) в матрице из металлических сплавов, открывает широкие возможности при создании износостойких покрытий и поверхностных слоев, предназначенных для экстремальных условий эксплуатации. Так, в работе [168] приводятся результаты, посвященные плазменному напылению композиционного порошка, полученного путем механического измельчения компакта «карбид титана – металлическая связка», синтезированного в режиме теплового взрыва порошковой смеси исходных элементов под давлением. Металлокерамические частицы имеют структуру высокодисперсного строения: включения карбидной фазы преимущественно округлой формы со средним размером около 3 мкм равномерно распределены в металлическом связующем (нихроме) во всем объеме частиц. Высокое объемное содержание включений карбидной фазы в порошковых частицах (50-70%об.) определяет значительную вязкость расплава, что обуславливает низкую степень деформации напыляемых частиц при их соударении с подложкой или напыляемым покрытием. Поэтому плазменное покрытие имеет сравнительно высокую пористость, которая образуется как на стыках отдельных растекшихся и затвердевших частиц (сплэтов) между собой, так и на границе раздела «покрытие – подложка» [167].

В таблице 9 указаны основные характеристики металлокерамических порошков: удельная поверхность и объемное распределение частиц по размерам. Значение удельной поверхности образцов определяли методом

БЭТ по тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном. Гистограммы объемного распределения частиц по размерам получены с помощью лазерного анализатора частиц «LS13320» фирмы «Beckman Coulter» (США).

Таблица 9. Основные характеристики металлокерамических порошков, используемых для напыления покрытий.

Размер выделенной фракции, μm	Фракционный состав металлокерамических порошков, полученных в результате отсева											
	70%об. TiC+30%об. NiCr				60%об. TiC+40%об. NiCr				50%об. TiC+50%об. NiCr			
	Порошок из компакта, синтезированного в свободном режиме		Порошок из компакта, синтезированного под давлением		Порошок из компакта, синтезированного в свободном режиме		Порошок из компакта, синтезированного под давлением		Порошок из компакта, синтезированного в свободном режиме		Порошок из компакта, синтезированного под давлением	
	$S_{уд}, \text{M}^2/\text{Г}$	Средний размер частиц (объемное распределение) μm		$S_{уд}, \text{M}^2/\text{Г}$	$S_{уд}, \text{M}^2/\text{Г}$	Средний размер частиц (объемное распределение) μm		$S_{уд}, \text{M}^2/\text{Г}$	$S_{уд}, \text{M}^2/\text{Г}$	Средний размер частиц (объемное распределение) μm		$S_{уд}, \text{M}^2/\text{Г}$
		V	V			V	V			V	V	
45-56	0.73	50.00	69.93	0.59	0.84	53.19	67.06	0.43	1.48	49.65	67.59	0.03
		0.6-100	15-150				0.6-100			20-180		
56-71	0.65	71.65	89.73	0.5	0.49	70.47	84.69	0.28	1.35	68.16	81.86	0.17
		0.6-120	30-180				0.6-120			20-180		
71-90	0.57	85.71	108	0.45	0.33	93.21	106.3	0.19	1.22	86.49	96.5	0.18
		1.0-150	30-180				1-150			40-200		

Необходимо обратить внимание на низкие значения удельной поверхности, которые характерны для плотных порошковых частиц, а также на достаточно широкий диапазон размеров частиц в пределах каждой фракции порошка. Так, для порошка, полученного механическим измельчением компакта 60%об. TiC+40%об. NiCr, синтезированного в свободном режиме горения, как следует из гистограммы объемного распределения частиц по размерам (рис. 32), в выделенной фракции частиц 45-56 μm присутствуют частицы как менее 45 μm , так и более 56 μm . Наличие в отсеянной фракции крупных порошковых частиц обусловлено спецификой вибрационного отсева несферических порошковых материалов на ситах (фактор формы частиц). Присутствие же в отсеянной фракции порошковых частиц с размерами значительно менее 45 μm объясняется последующей дезинтеграцией крупных агломератов, представляющих собой

компактные частицы, на поверхности которых удерживаются мелкие, в том числе ультрадисперсные, частицы $\sim 1 \mu\text{m}$ и менее, обладающие достаточно высокой поверхностной энергией.

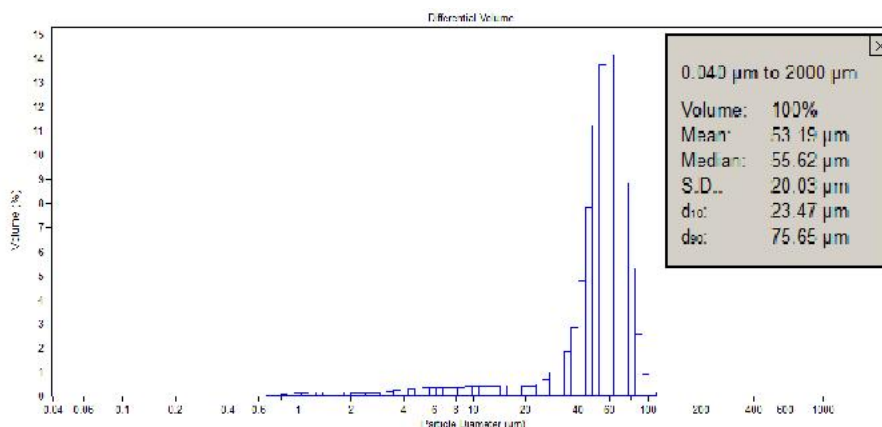


Рис. 32. Гистограмма объемного распределения частиц по размерам состава порошка 60%об. TiC+40%об. NiCr, фракция 45-56 μm .

Для плазменного напыления металлокерамических покрытий был использован плазмотрон с межэлектродной вставкой (МЭВ) номинальной мощностью 50 кВт, разработанный в ИТПМ СО РАН. Напыление порошков TiC-NiCr, металлическая связующая которых подвержена окислению, осуществлялось аргоновой плазменной струей, в качестве транспортирующего газа использовался также аргон. Для проведения оценочных расчетов поведения порошковых частиц в аргоновой плазменной струе предварительно были исследованы интегральные характеристики плазмотрона в широком диапазоне изменения расхода рабочего газа и тока дуги (рис. 33).

Отработка и оптимизация режимов напыления металлокерамических порошков TiC-NiCr фракций 45-56, 56-71 и 71-90 μm с содержанием связующей 30, 40 и 50% (объемных) проводилось на основе анализа результатов параметрических расчетов поведения композиционных частиц среднего размера (по отдельным фракциям) и заданного содержания связующей. Расчеты проводились на начальном участке аргоновой струи

($L=50$ мм), при этом режим считался приемлемым для напыления, если скорость частиц на дистанции $L=50$ мм была $u_{p0} \sim 150$ м/с, а их температура $T_{p0} \sim 2600$ К, т.е. частица должна обладать достаточно высокой скоростью, а металлическая связующая должна быть расплавлена во всем объеме частицы, при этом ее температура должна быть существенно ниже температуры плавления карбида титана (3433 К).

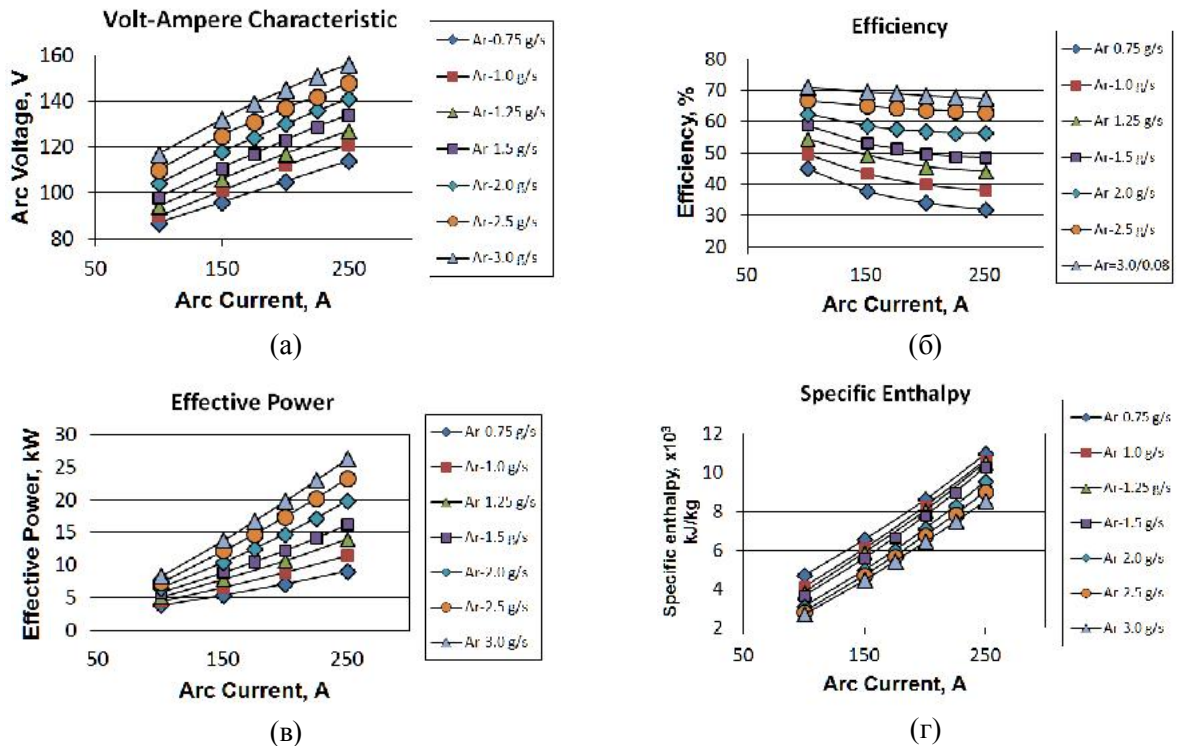


Рис. 33. Интегральные характеристики плазматрона: вольт-амперная характеристика - (а), тепловой КПД плазматрона - (б), эффективная тепловая мощность - (в), удельная энтальпия струи в выходном сечении анода - (г).

На рис. 34 представлена принципиальная схема процесса плазменного напыления покрытий. Нагрев металлокерамических частиц обеспечивался, благодаря использованию плазматрона с МЭВ – (2), который обеспечивал генерацию плазменных струй в широком диапазоне режимов истечения (ламинарном, переходном, турбулентном). Порошок, состоящий из металлокерамических частиц, непрерывно подавался в струю из дозатора TWIN – (3). Напыляемое покрытие формировалось на поверхности водоохлаждаемой стальной подложки – (4). Толщину покрытия оценивали с

помощью микрометра, а также визуально с использованием оптического микроскопа Stereo Discovery V12. Режимы работы плазмотрона, при которых проводилось нанесение покрытий, приведены в таблице 10.

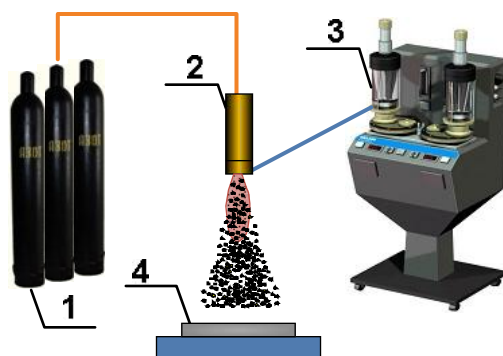


Рис. 34. Принципиальная схема экспериментальной установки, используемой для плазменного напыления металлокерамических покрытий. 1 – баллоны с рабочими газами; 2 – плазмотрон с МЭВ, 3 – дозатор порошка TWIN, 4 – водоохлаждаемая подложка.

Таблица 10. Режимные параметры плазмотрона при нанесении покрытий.

№ режима	I	U	G_{Ar} , катод	G_{Ar} , анод	G_{Ar} , трансп.
1	200	106	1.0	0.10	0.060
2	225	111	1.0	0.10	0.060
3	250	116	1.0	0.10	0.060
4	200	120	2.0	0.10	0.070
5	225	125	2.0	0.10	0.070
6	250	130	2.0	0.10	0.070
7	225	132	2.5	0.10	0.075
8	250	138	2.5	0.10	0.075
9	275	143	2.5	0.10	0.075
10	275	148	3.0	0.10	0.080
11	300	153	3.0	0.10	0.080

Характерный вид внешней поверхности плазменных металлокерамических покрытий представлен на рис. 35. Хорошо видно, что покрытия характеризуются как высоким уровнем пористости, так и высокой степенью шероховатости внешней поверхности. При этом, с увеличением дисперсности (уменьшением размера) частиц композиционного порошка уровень пористости покрытий и степень их шероховатости возрастают.

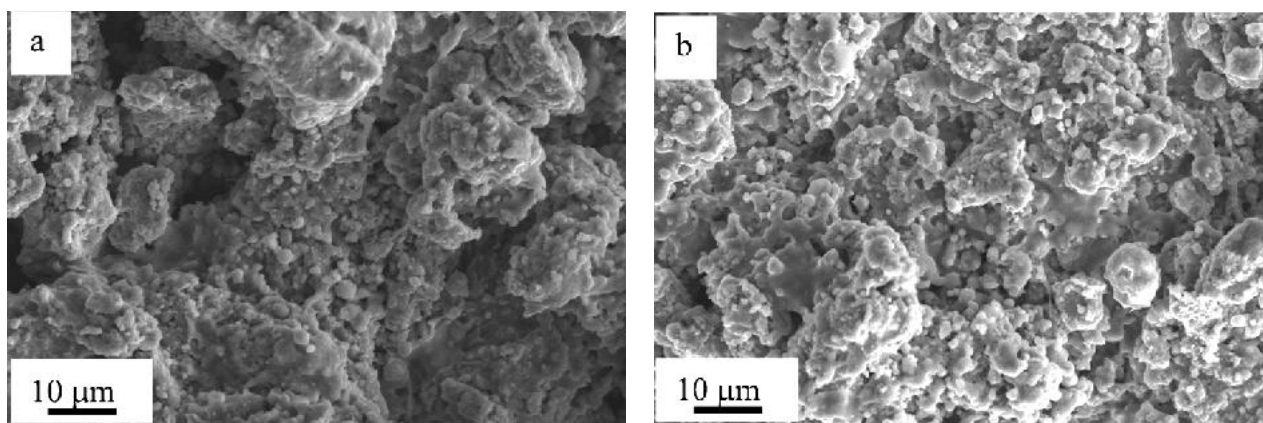


Рис. 35. Морфология поверхности плазменного металлокерамического покрытий при напылении порошка 70%об.ТiС+30%об. NiCr на стальную основу для фракций порошка 40-56 μm - (a), и 71-90 μm - (b).

Представительно был получен набор сплэтов из металлокерамических частиц, который позволяет получить дополнительное представление о процессе формирования покрытий из синтезированных металлокерамических порошков. В таблице 11 приведены основные данные, характеризующие исходные порошки и режимы работы плазмотрона при осаждении сплэтов с использованием порошка составом 60%об.ТiС+40%об. NiCr. На рис. 36 представлены СЭМ-фотографии, иллюстрирующие типичную морфологию сплэтов, отвечающих данным таблицы 3, при их осаждении на водоохлаждаемую полированную подложку из нержавеющей стали.

Таблица 11. Основные характеристики металлокерамических порошков и режимные параметры плазмотрона при осаждении сплэтов и напылении покрытий.

№ образца	Фазовый состав	Способ получения металлокерамических частиц	Размер частиц, мкм	№ режима работы плазмотрона
2-21	60%об.ТiС+40% об. NiCr	Механическое измельчение компакта, полученного в режиме свободного горения	45-56	2
2-27	60%об.ТiС+40% об. NiCr		56-71	2
2-44	60%об.ТiС+40% об. NiCr		71-90	2
2-71	60%об.ТiС+40% об. NiCr	Механическое измельчение компакта, синтезированного под давлением	71-90	2

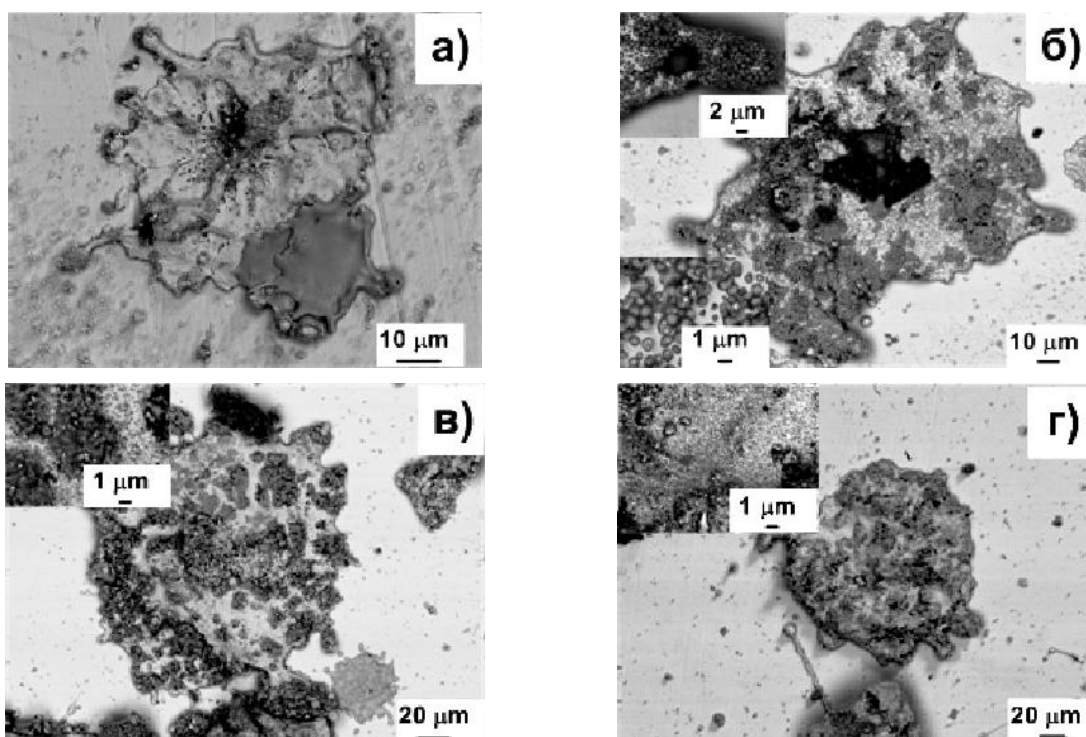


Рис. 36. Микрофотографии металлокерамических сплэтов состава 60%об. TiC+40%об. NiCr, осажденных на полированную подложку из нержавеющей стали: (а) - образец – 2-21; (б) - образец – 2-27; (в) - образец – 2-44; (г) - образец – 2-71.

На фотографиях (рис. 36) отчетливо видно: 1) равномерное распределение ультрадисперсных карбидных включений на поверхности сплэтов; 2) сплэты 2-21 и 2-27 сформированы из перегретых квазижидких частиц и имеют углубления (кратеры) в окрестности точки торможения при их соударении с подложкой. Природа данной морфологии сплэтов требует дальнейшего исследования. Но, по-видимому, значительное их количество было сформировано при соударении с подложкой полых квазижидких металлокерамических частиц, перегретых в плазменной струе.

Одним из ключевых физических параметров (КФП) при формировании сплэта является размер частицы. На рис. 37 приведены результаты сканирования и математической обработки металлокерамического сплэта (образец 2-21, таблица 11), полученные с помощью профилометра CONTOURGT-K1 (Bruker, Германия). Как видно, использование данного или аналогичных приборов открывает широкие возможности детального исследования характеристик сплэтов (диаметр, толщина, объем, площадь поверхности и ее морфологические особенности и т.п.), полученных при полном контроле КФП (скорость, температура и размер частицы; температура основы) при соударении квазижидких металлокерамических частиц с подложкой. Указанный набор характеристик сплэтов представляет большой интерес для верификации теоретического решения [120] и результатов вычислительных экспериментов.

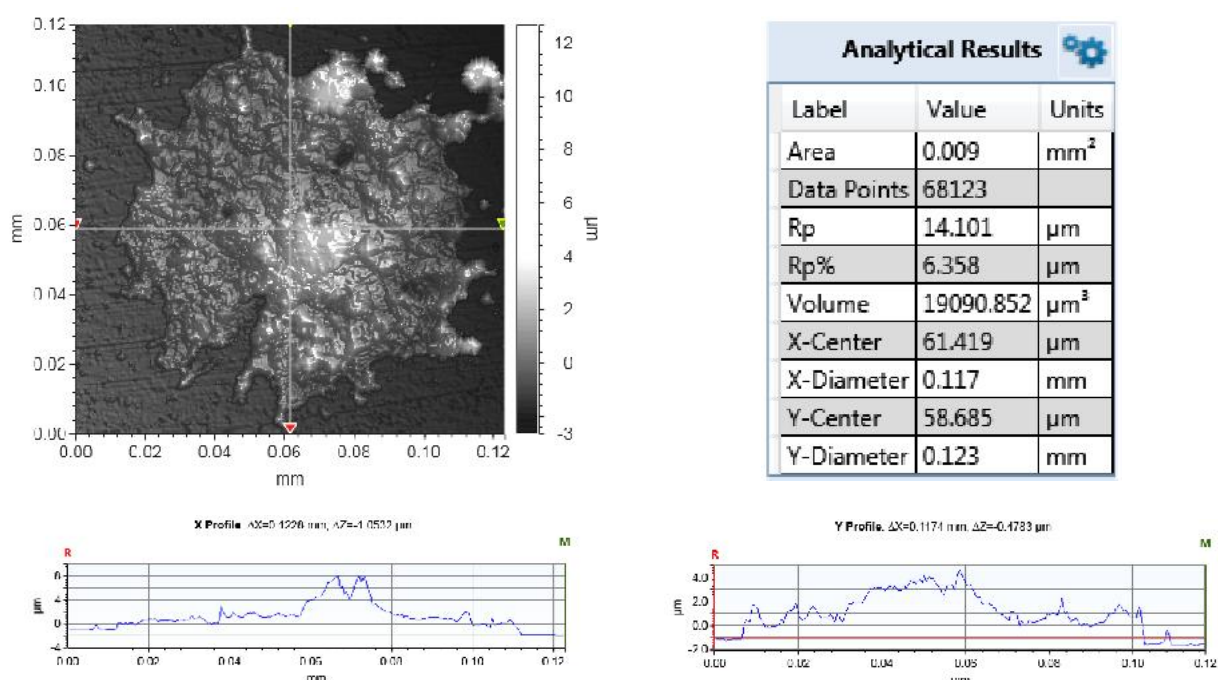


Рис. 37. Результат сканирования и обработки металлокерамического сплэта 2-21 (см. таблицу 11), полученные с помощью профилометра CONTOURGT-K1 (Bruker, Германия).

Для образцов с покрытиями, перечисленными в таблице 7, были исследованы основные параметры, характеризующие их физические

свойства: микротвердость, износостойкость, пористость и фазовый состав, а также микроструктуру поперечных сечений.

Износостойкость покрытий определялась по стандартной методике ASTM G65. Анализируя результаты измерений, представленных в таблице 12, можно сделать вывод о влиянии внутренней структуры покрытия на их износостойкость.

Таблица 12. Результаты тестирования покрытий по стандарту ASTM G6.

№ покрытия	Износостойкость, мм ³ /1000 оборотов ^(*)
2-21	15.85 мм ³ /1000 оборотов (11.14 мм ³ /500 оборотов)
2-27	14.21 мм ³ /1000 оборотов (10.58 мм ³ /500 оборотов)
2-44	12.89 мм ³ /500 оборотов

^(*) Сталь (Ст. 45) характеризуется износостойкостью, равной 107 мм³/1000 оборотов

Для изучения внутренней структуры покрытий были подготовлены их поперечные шлифы. СЭМ-фотографии, иллюстрирующие морфологические особенности полученных шлифов покрытий, представлены на рис. 38.

Анализ их внутренней структуры позволяет сделать следующие выводы: 1) ультрадисперсные карбидные включения равномерно распределены по всему объему покрытия; 2) при формировании покрытий металлокерамические частицы при соударении с основой, деформируясь, принимают дискообразную форму, это означает, что они перед соударением с основой имели температуру, при которой металлическая связка в объеме частиц либо была полностью расплавлена, либо находилась в пластифицированном состоянии при температуре, близкой к температуре плавления связки; 3) покрытия характеризуются достаточно высокой макропористостью, которая обусловлена неполным заполнением пустот при последовательной деформации и затвердевании частиц на поверхности покрытия.

С помощью инвертированного металлографического микроскопа OLYMPUS GX-51 и пакета программ для обработки данных была выполнена оценка пористости металлокерамических покрытий. На рис. 39 представлены

результаты обработки полученных изображений. Видно, что значение пористости растет с увеличением размера напыляемых металлокерамических частиц.

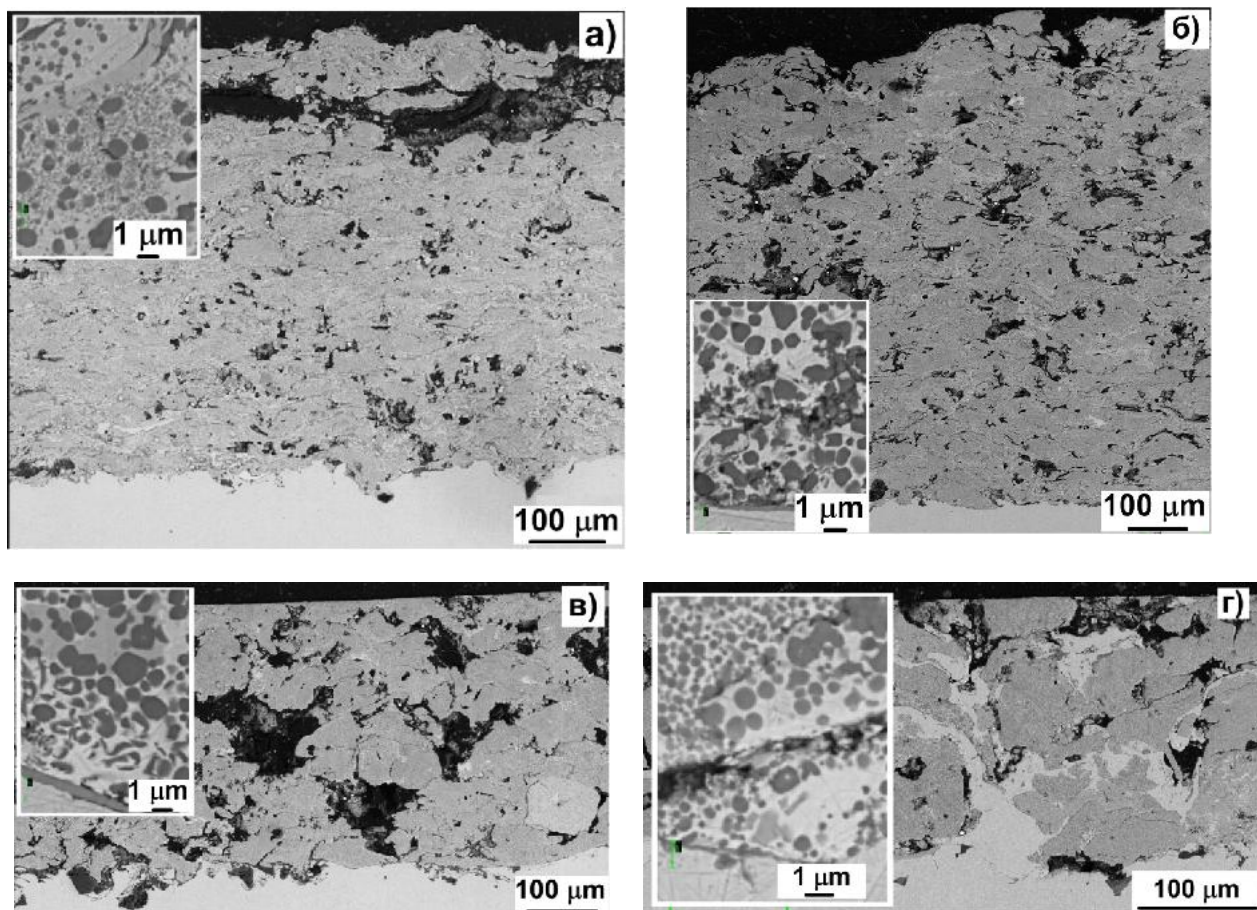


Рис. 38. Электронная микроскопия поперечных шлифов образцов с покрытиями. (а) - образец 2-21, (б) - образец 2-27, (в) - образец 2-44, (г) - образец 2-71.

Соответственно, можно сделать вывод, о том, что выбранные режимы напыления металлокерамических покрытий для порошковых фракций 56-71 и 71-90 мкм не являлись оптимальными, поскольку формирование покрытий производилось из не полностью расплавленных частиц металлокерамического порошка.

Результаты измерения микротвердости покрытий с использованием твердомера Виккерса DuraScan 50 представлены в таблице 13.

Таблица 13. Результаты определения микротвердости по методу Виккерса.

№ покрытия	Микротвердость HV
2-21	909
2-27	902
2-44	721
2-71	903

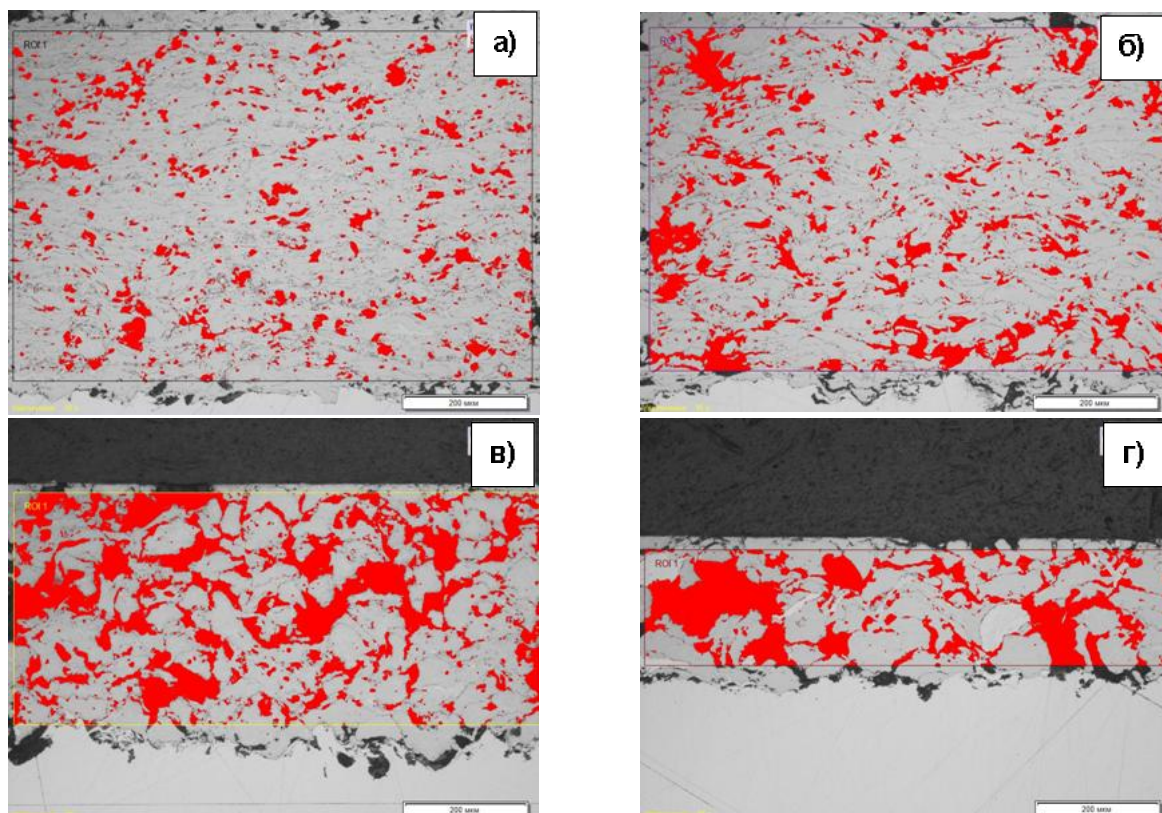


Рис. 39. Пористость покрытий. (а) - образец 2-21, пористость 8.75%; (б) - образец 2-27, пористость 14.4%; (в) - образец 2-44, пористость 29.2%; (г) - образец 2-71, пористость 31.3%.

Рентгенофазовый анализ образца материала, полученного путем механического измельчения отделенного от подложки металлокерамического покрытия, не выявил присутствия в нем карбоксидных и металлоксидных фаз. Рентгенофазовый анализ показал наличие только двух фаз - карбидной (TiC) и металлической фазы (рис. 40).

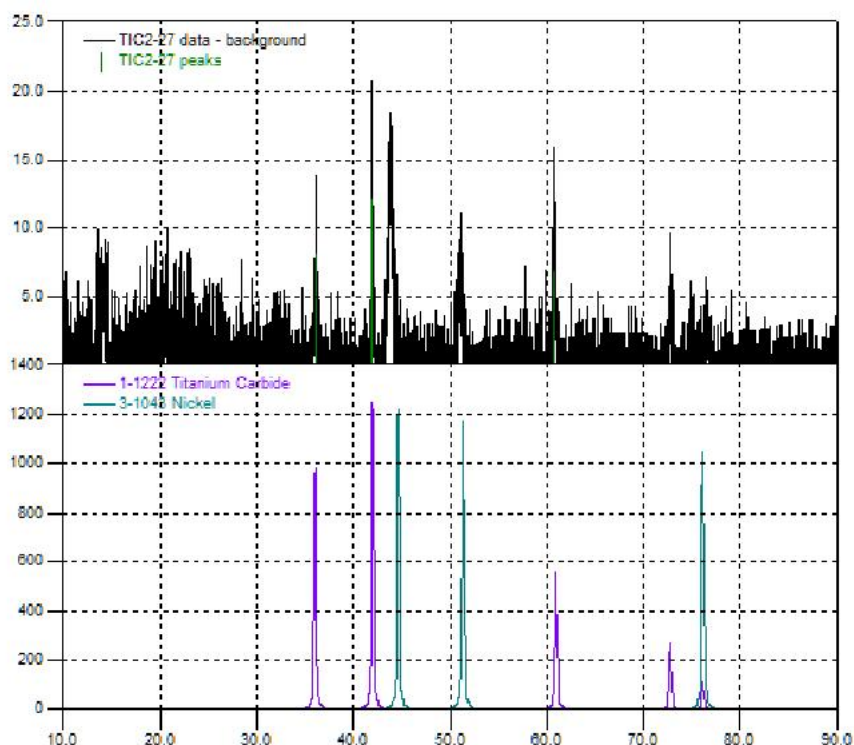


Рис. 40. Рентгенограмма образца материала, полученного путем механического измельчения отделенного от подложки металлокерамического покрытия (образец 2-21, таблица 11).

На поверхности поперечного излома образца с плазменным металлокерамическим покрытием видно, что граница раздела покрытия со стальной подложкой содержит микротрещины и микроотслоения (рис. 41).

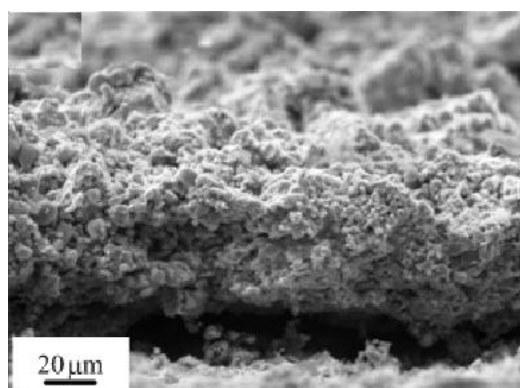


Рис. 41. Структура излома плазменного металлокерамического покрытия, напыленного из металлокерамических порошковых частиц фракции 56-71 μm .

3.2. Импульсная электронно-пучковая обработка плазменных металлокерамических покрытий TiC-NiCr

Повышение прочности связи металлокерамического покрытия со стальной основой и увеличение его сплошности можно достигнуть путем дополнительной термообработки напыленных металлокерамических покрытий. При объемном нагреве образца с покрытием до температуры образования на границе раздела стальной основы с покрытием легкоплавкой эвтектики происходит образование переходной зоны переменного состава и пропитка пористого покрытия эвтектическим расплавом. В результате формируется структура сплошного металлокерамического покрытия с высокой прочностью его связи со стальной основой.

Одним из методов термической обработки металлокерамических покрытий толщиной $< 100 \text{ мкм}$, сохраняющей неизменной структуру стальной подложки и, соответственно, ее прочностные свойства, является электронно-пучковое облучение импульсами субмиллисекундной длительности [159]. Исследования структуры поверхности плазменного металлокерамического покрытия после импульсного электронно-пучкового облучения показали, что степень шероховатости поверхности покрытия в значительной мере зависит от начальных размеров порошковых частиц и типа инертного газа, используемого в установке для генерации пучка электронов [162].

Установлено, что, независимо от типа инертного газа, используемого в электронно-пучковой установке, чем меньше размер порошковых частиц, тем сложнее снизить шероховатость поверхности покрытия методами электронно-пучковой обработки. Так, при крупности исходного порошка $71\text{-}90 \text{ мкм}$ поверхность металлокерамического покрытия становится зеркальной после 50 импульсов воздействия пучка электронов, генерируемого при использовании инертного газа аргона (рис. 42,а). В то же

время, при крупности частиц 56-71 μm не удается выгладить поверхность покрытия даже при 200 импульсах воздействия пучка электронов (рис. 42,б).

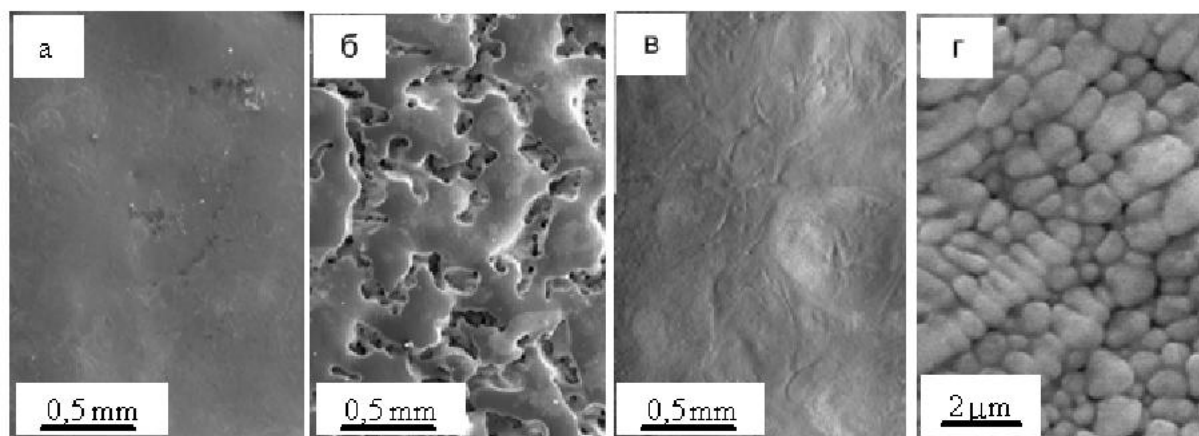


Рис. 42. Структура поверхности плазменного металлокерамического покрытия после импульсного электронно-пучкового облучения, состава 70%об. TiC-30%об. NiCr. Сканирующая электронная микроскопия. Размер частиц исходного порошка: *а* – фракция 71-90 μm ; *б* – фракция 56-71 μm ; *в, г* – фракция 45-56 μm ; *а, б* – генерация электронного пучка с использованием газа аргона; *в, г* – газа криптона. Число импульсов облучения: *а* – 50; *б* – 200; *в, г* – 100.

Начальные размеры порошковых частиц оказывают значительное влияние на объемную пористость плазменного покрытия, обработанного импульсным электронным пучком. Установлено, что при неизменном режиме работы источника электронов пористость покрытия уменьшается с увеличением размера порошковых частиц, вплоть до полного ее устранения (рис. 43). Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о значительном влиянии размера порошковых частиц как на шероховатость и пористость исходного покрытия, так и на шероховатость его поверхности и объемную пористость после импульсного электронно-пучкового облучения: с увеличением крупности исходного порошка пористость плазменного покрытия и шероховатость его поверхности уменьшаются.

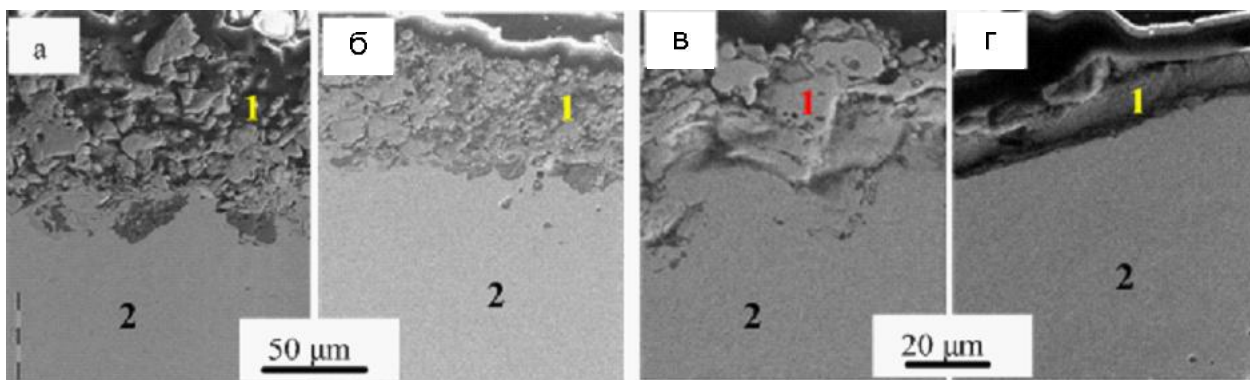


Рис. 43. Структура поперечных шлифов плазменного металлокерамического покрытия до (*а, в*) и после (*б, з*) электронно-пучкового облучения. Сканирующая электронная микроскопия. Размер частиц исходного порошка: *а, б* – фракция 56-71 μm ; *в, з* – фракция 71-90 μm ; число импульсов облучения – 200; облучение в среде аргона; 1 – покрытие; 2 - подложка.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована тонкая структура поверхности плазменного металлокерамического покрытия после электронно-пучкового облучения. Установлено, что в поверхностном слое формируется поликристаллическая структура, в объеме зерен которой, вследствие высокой скорости охлаждения, имеющей место при электронно-пучковой обработке покрытия, образуются ячейки кристаллизации с размером кристаллитов 0.4-0.7 μm (рис. 44). Структура ячеистой кристаллизации существенным образом зависит от дисперсности исходного порошка. Электронно-пучковое облучение покрытия, напыленного порошком фракции 45-56 μm , приводит к образованию в его поверхностном слое областей, характеризующихся повышенным уровнем пористости (рис. 44,*а,б*). С увеличением крупности порошка количество таких областей снижается; формируется практически беспористый поликристаллический агрегат со структурой ячеистой кристаллизации (рис. 44,*в,з*).

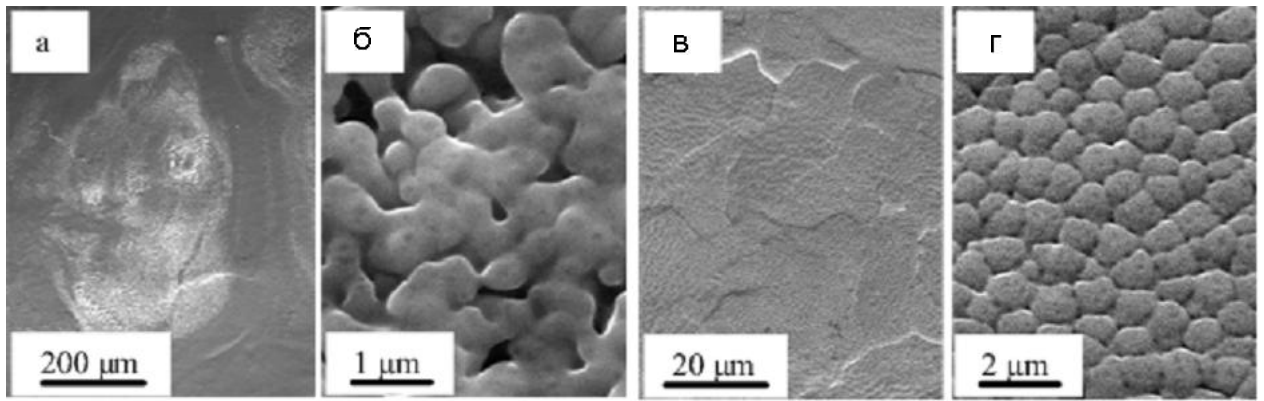


Рис. 44. Микроструктура поверхности плазменных металлокерамических покрытий, напыленных композиционным порошком фракций 45-56 μm (*а, б*) и 71-90 μm , *в, г*, после 100 импульсов воздействия пучка электронов (облучение осуществляли в среде криптона). Сканирующая электронная микроскопия.

Электронно-пучковая обработка сопровождается взаимным легированием покрытия и подложки. Исследования элементного состава поверхностного слоя образцов, выполненные методами микрорентгеноспектрального анализа, показали, что с увеличением количества импульсов облучения в поверхностном слое покрытия увеличивается концентрация железа и снижается концентрация титана, хрома и никеля. Последнее указывает на легирование подложки элементами, формирующими покрытие.

Электронно-пучковая обработка, модифицируя структуру поверхностного слоя плазменного металлокерамического покрытия, изменяет его прочностные свойства, которые в настоящей работе характеризовали величиной микротвердости. Установлено, что микротвердость поверхностного слоя покрытия, независимо от типа инертного газа, используемого для генерации пучка электронов, снижается (при равных параметрах облучения) с увеличением крупности исходного порошка. При этом максимальное значение микротвердости поверхностного

слоя плазменного металлокерамического покрытия, напыленного композиционным порошком состава 70%об. TiC+30%об. NiCr, превышающее микротвердость подложки в ~ 4.5 раза, достигается после 50 импульсов электронно-пучкового облучения при использовании для генерации электронного пучка газа аргона; при использовании газа криптона максимальные значения микротвердости металлокерамического покрытия, (превышение в ~ 3.5 раза) достигаются после 100 импульсов облучения.

3.3 Детонационное напыление металлокерамических покрытий составами Cr₃C₂-NiCr и TiC-NiCr из порошков различного фракционного состава. Изучение и анализ характеристик нанесенных покрытий

Износостойкие, защитные и восстановительные функциональные покрытия нанесенные методом детонационного напыления широко используются в таких отраслях промышленности как авиационная, ракетно-космическая, нефтегазодобывающая, энергетическая и др. В качестве исходных материалов для нанесения покрытий используются порошки металлов и их сплавов, оксидов, а также твердосплавных композитов на основе карбидов с металлической связкой. К особенностям метода детонационного напыления можно отнести высокую скорость напыляемых порошковых частиц, вследствие чего покрытия характеризуются плотностью, близкой к истинной плотности материала, и высокой прочностью сцепления с подложкой (~ 100 МПа).

В настоящее время большое внимание уделяется покрытиям, имеющим высокую износостойкость, адгезию и микротвердость, косвенно определяющую плотность покрытия. Как правило, для нанесения таких покрытий используются металлокерамические порошки, частицы которых состоят из ультрадисперсных карбидных включений, равномерно распределенных в металлической связке (WC-12%Co, Cr₃C₂-25%NiCr и др.).

В настоящем разделе работы представлены результаты сравнительных исследований основных характеристик металлокерамических покрытий, полученных, при прочих равных условиях, с помощью детонационного напыления коммерческого порошка "карбид хрома - нихром" и металлокерамических порошков, полученных в результате механического измельчения СВС-компактов, синтезированных из механоактивированных порошковых композиций "титан-углерод-нихром" как в свободном режиме горения, так и в условиях одновременного динамического нагружения, и их последующего рассева [161].

Материалом для детонационного напыления металлокерамических покрытий являлись: порошки $TiC-n\%об.NiCr$ ($n=30, 40$ и 50), полученные в результате механического измельчения СВС-компактов, синтез которых осуществлялся с использованием механоактивированных порошковых композиций "титан-углерод-нихром" как в свободном режиме горения, так и под давлением [161], и последующего выделения фракции $20-45 \mu m$, а также коммерческий порошок $Cr_3C_2-21\%об.NiCr$ (агломерированный и спеченный, марка 1375VM, производитель Praxair, фракция $15-45 \mu m$).

Основные характеристики металлокерамических порошков для напыления покрытий представлены в таблице 14. Для изучения свойств композиционных порошков использовали следующие методы и оборудование: значение удельной поверхности определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном; гистограммы объемного распределения частиц по размерам устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц «LS13320» фирмы «Beckman Coulter» (США); морфологию частиц изучали, анализируя снимки, полученные на сканирующем электронном микроскопе Evo MA15 (Carl Zeiss, Германия).

Таблица 14. Основные характеристики металлокерамических порошков для напыления покрытий.

Состав металлокерамического порошка		Средний размер частиц (объемное распределение), μm	
Cr_3C_2 -21 _{об.} %NiCr		34.42	
		d_{10} 21.22	d_{90} 47.38
свободный режим горения, фракция 20-45 μm	TiC-30%об.NiCr	21.88	
		d_{10} 2.69	d_{90} 42.08
	TiC-40%об.NiCr	34.54	
		d_{10} 12.14	d_{90} 55.54
	TiC-50%об.NiCr	36.31	
		d_{10} 13.85	d_{90} 57.60
режим горения с динамическим нагружением, фракция 20-45 μm	TiC-30%об.NiCr	23.35	
		d_{10} 4.08	d_{90} 50.08
	TiC-40%об.NiCr	35.42	
		d_{10} 10.83	d_{90} 59.90
	TiC-50%об.NiCr	37.47	
		d_{10} 17.56	d_{90} 59.61

Микрофотографии частиц металлокерамических порошков представлены на рис. 45. Металлокерамический порошок Cr_3C_2 -21%об.NiCr является полидисперсным, в нем присутствует существенное количество частиц с размером меньше среднего значения 34 μm (см. таблицу 14). Все композиционные частицы имеют правильную форму (рис. 35,а). Порошок состоит из частиц, как с высокой степенью пористости, так и более плотных. Анализ шлифов частиц напыляемых порошков позволил оценить их пористость, которая для частиц Cr_3C_2 -21%об.NiCr изменяется в широком диапазоне (0-40%), рис. 36,а-г. Объемная доля металлического связующего у некоторых композиционных частиц значительно отличается от заданного значения, указанного в спецификации. Анализ микроструктуры порошковых частиц свидетельствует о наличии множества частиц, содержащих как большую, так и меньшую объемную долю металлического связующего. Композиционные частицы с большим содержанием металлического связующего характеризуются более высокой плотностью и наименьшим размером карбидных включений 50-300 нм. И, напротив, металлокерамические частицы с обедненным содержанием металлического связующего имеют более высокую пористость и наибольший размер

карбидных включений до 8 μm . Все карбидные включения имеют форму кристаллов и равномерно распределены по всему объему металлической матрицы.

Металлокерамические порошки составом TiC-30%об.NiCr, а также содержащие 40% и 50% металлического связующего, имеют большое количество частиц с размерами меньше среднего значения (см. таблицу 14). Геометрическая форма частиц неправильная (рис. 35,в,г). Композиционные частицы, полученные механическим разрушением компакта, синтезированного в свободном режиме горения, имеют остаточную пористость в диапазоне 0-10% (рис. 36,д-з), в отличие от композиционных частиц, полученных при прочих равных условиях, в результате механического измельчения компакта, синтезированного под давлением, которые являются абсолютно плотными. Карбидные включения равномерно распределены по всему объему частиц, имеют правильную форму, как для пористых, так и для плотных металлокерамических частиц. Средний размер карбидных включений для пористых композиционных частиц, как показано в работе [163], уменьшается с увеличением содержания объемной доли металлической связки - от 0.87 μm до 0.3 μm , для плотных композиционных частиц, соответственно, - от 0.86 μm до 0.21 μm .

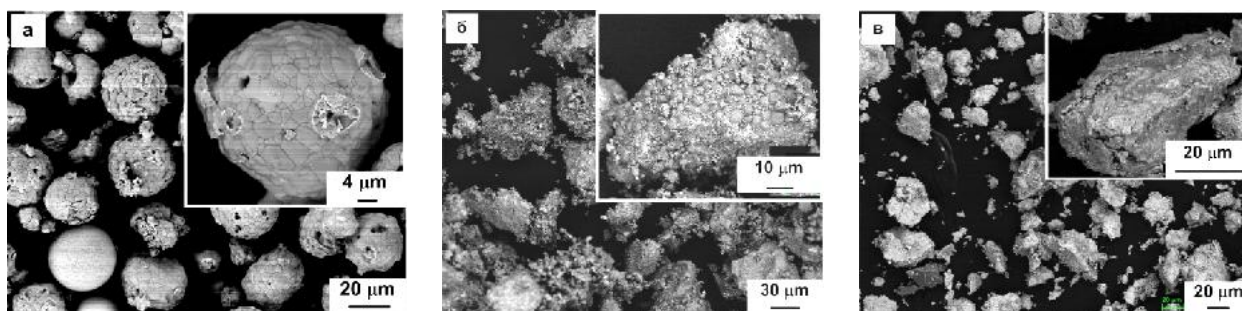


Рис. 35. Микрофотографии композиционных частиц: Cr_3C_2 -21%об.NiCr (а); TiC-30%об.NiCr, синтезированных в свободном режиме горения (б); TiC-30%об.NiCr, синтезированных под давлением (в).

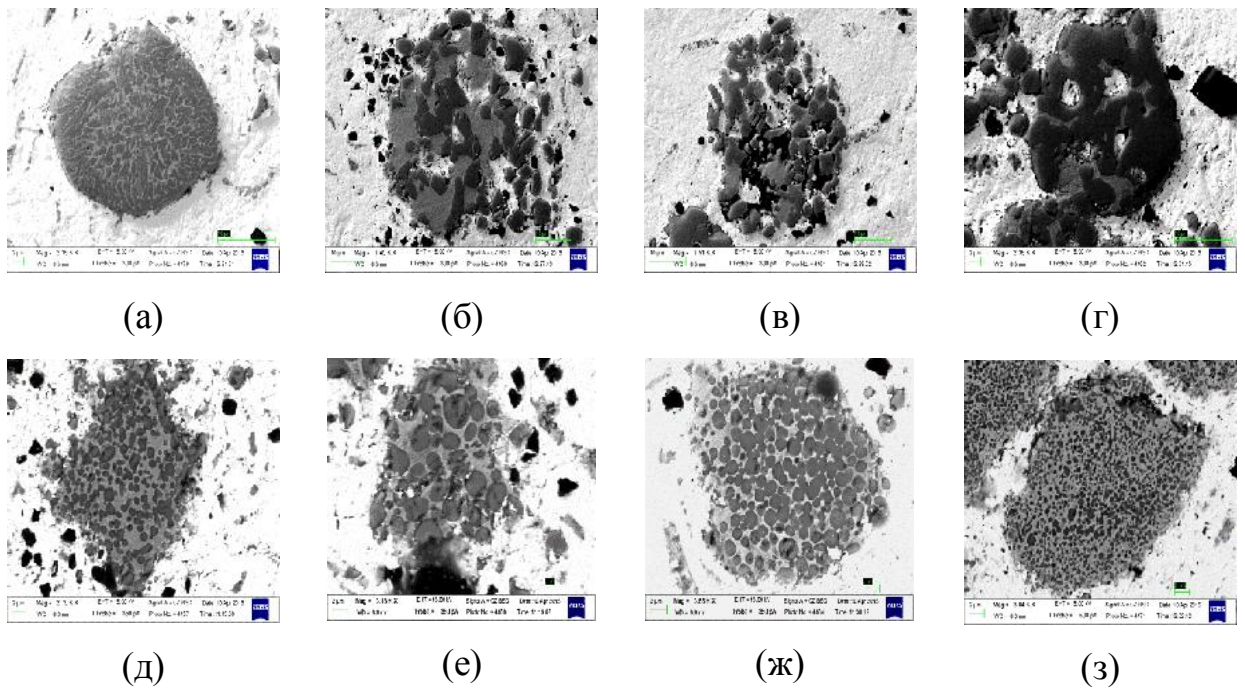


Рис. 36. Микрофотографии поперечных шлифов композиционных частиц: Cr_3C_2 -21%об.NiCr (а)-(з); TiC -30%об.NiCr, синтезированных в свободном режиме горения (д)-(з).

Детонационные металлокерамические покрытия из перечисленных порошков были получены на компьютеризированном комплексе детонационного напыления нового поколения CCDS2000 (Computer Controlled Detonation Spraying), разработанного в ИГиЛ СО РАН [164-166]. Принципиальная схема процесса детонационного напыления представлена на рис. 37. Детонация реализуется внутри ствола с переменным сечением [166] во взрывчатой смеси, формируемой в результате проточной подачи газовых компонентов через специальное смесительное устройство.

Ствол с камерой смешения-зажигания 1 имел камеру сгорания 2, диаметром 26 мм и дульную секцию 3, диаметром 20 мм, которые соединялись конически сужающимся патрубком 4. Смесь подавалась в ствол через управляемый от компьютера 5 газораспределитель 6, работающий на пневмораспределителях фирмы «Festo» со временами срабатывания 3-4 мсек, обеспечивавшими при характерном времени подачи компонентов взрывчатой смеси ~ 50 мсек повторяемость объема заряда с точностью не хуже 5%.

Инициирование производилось внутри специализированной камеры смешения-зажигания [167] автомобильной свечой 7. Каждая компонента взрывчатой смеси с заданным расходом подается в CCDS2000 через прецизионную систему стабилизации расхода. Для максимального ускорения частиц, как было показано ранее в [168], заряд взрывчатой смеси 8 ограничивался областью до порошкового облака, которое располагалось в зоне инертного газа 9. В экспериментах по напылению металлокерамических покрытий порошок с помощью оригинального [169] импульсного дозатора 10 инжектировался через отверстие в боковой стенке дульной части в ствол детонационной пушки. Покрытие формировалось на неподвижной подложке 11 в виде пластины толщиной 2 мм из нержавеющей стали. Подложка располагалась на расстоянии L от среза ствола, равном 200 мм.

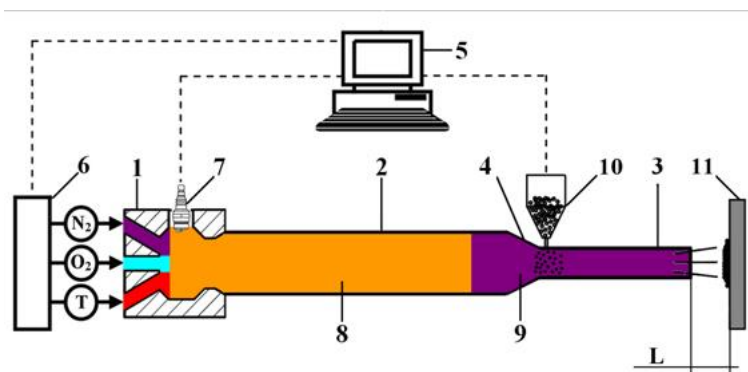


Рис. 37. Принципиальная схема установки CCDS2000. 1 – камера зажигания, 2 – камера сгорания, 3 – дульная секция, 4 – конический патрубок, 5 – управляющий компьютер, 6 – газораспределитель, 7 – свеча зажигания, 10 – порошковый дозатор, 11 – подложка.

Напыление металлокерамических покрытий производилось с использованием бинарного (ацетилен-пропанового) топлива, для реализации, так называемого, Super D-Gun режима [164, 170, 171]. Отличительной чертой режима является возможность подбора оптимального термического воздействия продуктов детонации, при вариации соотношения C_2H_2/C_3H_8 , на

напыляемые порошковые частицы без их существенного перегрева с сохранением высокого динамического воздействия, то есть максимально возможного разгона напыляемых частиц. В целях предотвращения декарбидизации и окисления порошковых частиц продуктами детонации концентрация O_2 во взрывчатой смеси подбирались таким образом, чтобы кислород-углеродный баланс был равен единице ($O/C \approx 1$).

Перед проведением напыления покрытий были выполнены расчеты режимов напыления с помощью программного кода «ЛН», подробно описанного в [172]. В соответствии с концепцией [164] было определено соотношение топливных компонентов и полный состав взрывчатой смеси $C_2H_2/C_3H_8/O_2$, при котором частицы основного размера 35 мкм и максимального размера 45 мкм вылетают из ствола в расплавленном состоянии, а их скорость $V_p(35 \text{ мкм}) = 581, 568 \text{ и } 554 \text{ м/с}$ и $V_p(45 \text{ мкм}) = 515, 503 \text{ и } 491 \text{ м/с}$ для порошков TiC-NiCr с объемными долями связки 30, 40 и 50% соответственно, а частицы минимального размера 20 мкм вылетают из ствола в полурасплавленном состоянии и имеют скорость $V_p = 736, 720 \text{ и } 707 \text{ м/с}$, соответственно.

Для анализа микроструктуры, микротвердости и абразивной стойкости в результате линейного сканирования 300 микронное покрытие наносилось на стальные пластины (марка стали Ст3) размерами 25x75 мм. Напыление проводили в оптимальных режимах (объем взрывчатой смеси 110–125 см³) при этом коэффициент использования порошка (КИП), измеряемый в процентах отношения массы напыленного материала к массе материала инжектированного в ствол детонационной пушки достигал достаточно высокого значения (около 63%) для металлокерамических порошков, имеющих объемное содержание металлического связующего более 40% (см. таблица 15). Очевидно, что композиционные частицы металлокерамического порошка перед соударением с подложкой имели достаточно высокую температуру близкую к температуре плавления

металлической связки или находились в расплавленном состоянии, что подтверждается теоретическими расчетами.

Определение пористости напыленных покрытий (см. таблицу 15) с помощью прикладного пакета программы Image Analysis Software, поставляемого совместно с металлографическим микроскопом OLYMPUS GX-51, позволяет сделать следующие выводы.

Во-первых, при увеличении объемной доли металлической связки в металлокерамическом порошке, вследствие того, что она находится либо в расплавленном состоянии, что характерно для плотных металлокерамических частиц, обладающих высокой теплопроводностью, либо имеющая температуру, близкую к температуре плавления для пористых металлокерамических частиц, происходит увеличение плотности покрытия. Например, покрытия, полученные из композиционных частиц TiC-50%об.NiCr имеют измеренное значение пористости: 0.32% для покрытия из порошков, синтезированных в свободном режиме горения, и 0.23% для покрытия, из порошков, синтезированных под давлением.

Во-вторых, на плотность покрытий оказывает влияние также пористость исходных композиционных частиц. Чем выше пористость композиционных частиц, тем плотнее напыленное покрытие (см. таблицу 15). Например, пористость покрытия, полученного из пористого металлокерамического порошка составом Cr₃C₂-21%об..NiCr (см. таблицу 15), имеет значение 0.55% в отличие от покрытий, полученных из плотных металлокерамических частиц составом TiC-30%об.NiCr, пористость которого составила 0.96%.

Трибологические исследования покрытий проводили на абразивно-эрозионном стенде (АЭС), спроектированном и изготовленном в ИГиЛ СО РАН и обеспечивающем параметры испытаний в соответствии со стандартами ASTM G65 и G76, соответственно, для абразивного и эрозионного испытаний покрытий. В абразивных испытаниях плоский образец прижимается с усилием 38Н к обрешиненному диску диаметром

235мм, вращающемуся со скоростью 240 об/мин. На поверхность трения подается порошок – электрокорунд нормальный марки 13А зернистость 20П ГОСТ 28818-90 (размер частиц 200-250мкм). Расход абразива 220 г/мин. В каждом испытании проводится 3 теста по 1000 оборотов диска, после каждого теста образец взвешивается на аналитических весах. Рассматривается объемный износ, определяемый делением потери массы на плотность материала покрытия, результаты выработанного объема материала представлены в таблице 15. Максимальный объемный износ приходится на покрытия, полученные из металлокерамического порошка составом TiC-50%об.NiCr. Для объяснения полученного результата проведем сравнение размера ультрадисперсных карбидных включений исходной композиционной частицы с толщиной вырабатываемого материала покрытия за один оборот вращения диска при определении износостойкости покрытия. Из [173] известно, что размер ультрадисперсных карбидных включений композиционного порошка составом TiC-50%об.NiCr не превышает 0.2 мкм. Для оценки толщины выработанного материала за один оборот вращения диска воспользуемся следующими данными: из таблицы 15. Нам известен объем выработанного материала из покрытия за 1000 оборотов; проведенные измерения геометрических размеров «отпечатка» диска на покрытии позволят вычислить площадь контакта, которая составляет 180 мм². Таким образом, полученная оценка толщины слоя потери материала покрытия за один оборот вращения диска составляет 0.1 мкм. Данный размер соизмерим с размерами карбидов, т.е. при проведении теста на износостойкость покрытия происходит потеря связующего металла, модифицированного карбидными включениями. Таким образом, можно сделать вывод о том, что существует некий критический размер карбидных включений, при котором карбидные включения перестают выполнять свою функцию, резко ухудшаются свойства износостойкости покрытий.

Макро- и микротвердость, как правило, рассматривается в качестве косвенной характеристики износостойкости и/или плотности получаемых

покрытий. В научной литературе принято характеризовать покрытия микротвердостью HV_{300} (нагрузка 300 г), в то время как в производственной практике для твердых материалов применяется метод Роквелла с нагрузкой 150 кгс, что часто приводит к ошибкам и недоразумениям, так как при такой нагрузке происходит разрушение (продавливание) относительно тонкого покрытия толщиной в 300-500 мкм. Микротвердость HV_{300} измерялась на твердомере DuraScan-50, полученные результаты представлены в таблице 15. Необходимо отметить, что микротвердость всех напыленных покрытий существенно больше микротвердости стандартной подложки выполненной из стали 3.

Таблица 15. Трибологические свойства детонационных покрытий.

Состав покрытия	КИП, %	Выработанный объем материала, мм ³ за 1000 оборотов	Твердость ед. HRa	Пористость %	Микротвердость HV_{300}
Cr_3C_2 -21 об. NiCr	33	5	80	0.55	988
Свободный режим горения, фракция 20-45 μ m	TiC-30%об. NiCr	4	84	0.86	763
	TiC-40%об. NiCr	7.4	80	0.64	852
	TiC-50%об. NiCr	17	84	0.32	788
Режим горения под давлением, фракция 20-45 μ m	TiC-30%об. NiCr	6.2	80	0.96	830
	TiC-40%об. NiCr	12.5	81	0.64	851
	TiC-50%об. NiCr	21	81	0.23	892

На рисунке 38 приведены микрофотографии поперечных шлифов металлокерамических покрытий. Структуру всех покрытий можно охарактеризовать как сплошную. Покрытия являются плотными (пористость менее 1%), вертикальные трещины отсутствуют, ультрадисперсные карбидные включения равномерно распределены по всему объему покрытий. По своей структуре и трибологическим свойствам (таблица 15) видно, что покрытия на основе карбида титана ничем не уступают, а даже превосходят покрытие из коммерческого порошка карбид хрома - нихром.

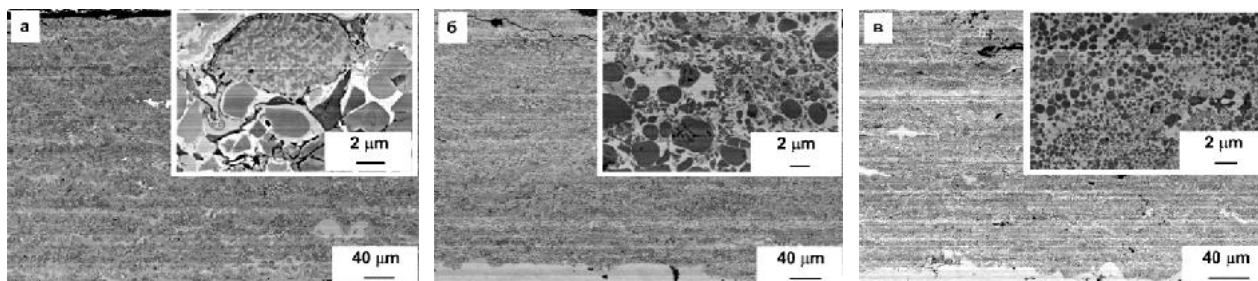


Рис. 38. Микрофотографии шлифов металлокерамических покрытий из порошков: Cr_3C_2 -21%об.NiCr (*a*); TiC-30%об.NiCr, синтезированного в свободном режиме (*б*); TiC-30%об.NiCr, синтезированного под давлением (*в*). Сканирующая электронная микроскопия.

Проведенное сравнение характеристик детонационных покрытий, полученных с использованием СВС порошков с различным содержанием NiCr инерта и коммерческого порошка Cr_3C_2 -NiCr, показало перспективность использования СВС порошков TiC-NiCr для газотермического напыления износостойких покрытий.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Плазменные металлокерамические покрытия, напыленные с использованием синтезированных порошков на основе высокодисперсного карбида титана с никельхромовым связующим, характеризуются высокой степенью шероховатости внешней поверхности и наличием остаточной пористости, которая зависит от дисперсности исходного порошка и уменьшается при увеличении размеров частиц в диапазоне 40-100 μm .

2. Импульсное электронно-пучковое облучение плазменных металлокерамических покрытий снижает как шероховатость их поверхности, так и их пористость и тем в большей степени, чем больше размер напыляемых частиц композиционного порошка и выше относительная атомная масса рабочего газа, используемого в источнике электронов. На

облученной поверхности покрытия формируется структура ячеистой кристаллизации с размером кристаллитов 0.4 - 0.7 μm .

3. Величина микротвердости покрытия зависит от дисперсности напыляемого композиционного порошка, относительной атомной массы плазмообразующего газа источника электронов и режима облучения электронным пучком.

4. Оптимизирован режим напыления коммерческого порошка $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ на детонационной установке *CCDS2000* и выполнено сравнение характеристик покрытий, напыленных с использованием полученных СВС порошков, и из коммерческого порошка $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, которое показало перспективность применения СВС порошков TiC-NiCr для газотермического напыления износостойких покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из результатов проведенного цикла экспериментов по формированию высокопрочных многоуровневых структур в СВС металлокерамических порошках и газотермических покрытиях при контролируемых высокоэнергетических воздействиях можно сформулировать следующие выводы.

1. Показано, что механическая обработка, в экспериментально установленном режиме, обеспечивающем максимальное значение удельной поверхности и минимальное среднее счетное значение размеров частиц, порошков титана (ПТОМ-2) и никельхромового сплава (ПХ20-Н80) в порошковой смеси с ламповой сажей (П803) позволяет формировать в металлокерамическом сплаве однородную структуру с высокодисперсными включениями карбида титана сфероподобной формы и размером не более 500 нм, обеспечивающую повышение твердости сплава с 56 до 67 НRс.

2. Выполненный цикл модельных экспериментов по влиянию объемной доли инертного металлического связующего NiCr на микроструктуру металлокерамических компактов TiC-n%об.NiCr (n=15, 30, 40, 50), синтезированных, при прочих равных условиях, как в свободном режиме горения, так и под давлением, позволил впервые установить, что увеличение объемной доли связующего в СВС компактах приводит к уменьшению размеров карбидных включений. При этом, их средний размер в металлокерамическом компакте, синтезированном в свободном режиме горения, уменьшается с 0,87 мкм до 0,3 мкм, а в компакте, синтезированном под давлением, - с 0,86 мкм до 0,21 мкм. Дано физическое обоснование обнаруженному явлению в зависимости от объемного содержания инертной металлической связки и режима проведения СВ-синтеза.

3. Экспериментально показано, что последующее механическое воздействие на СВС компакты позволяет получать порошковые продукты с размером частиц от 20 до 90 мкм, наследующие микроструктуру

синтезированных компактов. При этом, измельчение компактов, синтезированных в свободном режиме горения, позволяет получать композиционные частицы с пористостью до 10%, в то время как, частицы, полученные измельчением компактов, синтезированных под давлением, являются плотными (беспористыми).

4. Установлено, что плазменные покрытия, полученные напылением металлокерамических порошков TiC-n%об.NiCr (n=30, 40, 50) фракций 45-56, 56-71 и 71-90 мкм, характеризуются достаточно высокой шероховатостью ($R_a \sim 100$ мкм) и пористостью (до 30%). Показано, что последующая обработка импульсным электронным пучком, позволяет полностью устранить пористость покрытий толщиной до 70 мкм, и существенно уменьшить их шероховатость вплоть до зеркальной, которая достигается при обработке покрытия, полученного из частиц размерами 71-90 мкм после 50 импульсов воздействия пучка электронов, генерируемого при использовании инертного газа аргона.

5. Выполнено сравнение внутренней микроструктуры и физических свойств, как плотных, так пористых, СВС порошковых частиц TiC-n%об.NiCr (n=30, 40, 50) фракции 20-45 мкм с частицами аналогичной фракции коммерческого порошка Cr₃C₂-21%об.NiCr (марка 1375VM, производитель Prahair, США), широко используемого при газотермическом напылении. Показано, что износостойкость детонационного покрытия Cr₃C₂-21%обNiCr, измеренная по стандарту ASTM G65, равна 5 мм³/1000 об., в то время как износостойкость детонационных покрытий, полученных, при прочих равных условиях, из синтезированного в свободном режиме горения порошка TiC-30%об.NiCr составляет 4 мм³/1000 об.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Performance of plasma sprayed Nanostructured and Conventional Coatings / Chawla Vikas, Sidhu Buta Singh, Puri D, Prakash S. // Journal of the Australian Ceramic Society. – 2008 – Vol. 44, N 6. – P. 56–62.
2. Павленко А.В., Горбань С.А. Поверхность имплантата – ее роль и значение в остеоинтеграции // Современная стоматология. – 2009 – № 4. – С. 100–108.
3. Лясникова А.В., Воложин Г.А. Повышение остеоинтегративных свойств дентальных имплантатов путем электроплазменного напыления биокomпозиционных покрытий на основе трикальцийфосфата // Стоматология. – 2007. – С. 366–367.
4. Стоматологические имплантаты. Исследование, разработка, производство и клиническое применение / А.В. Лясникова, А.В. Лепилин, Н.В. Бекренев, Д.С. Дмитриенко. – Саратов.: 2006. – 256.
5. Barbezat G., Keller S., Wuest G. Internal Plasma Spray Process for Cylinder Bores in Automotive Industry // Proc. of the 15th Int. Thermal Spray Conf. – France, 1998. – P. 963-974
6. Marc Delaet. Thermally Sprayed Piston Ring Coatings for Use in Tomorrow's Heavy Duty Engines // Proc. Of the 11th Int. Conf. on Surface Modification Technologies held in Paris, – France, 1997, P. 256-273
7. Harris D.H., Lutz J. Thermal barrier coatings-technology for diesel engines // SAE Techn. Pap. Ser. – 1998. – N 880437., pp. 6.
8. Балдаев, Л.Х. Реновация и упрочнение деталей машин методами газотермического напыления. / Л.Х. Балдаев. – М.: КХТ, 2004. – 134 с.
9. Защита от коррозии оборудования предприятий агропромышленного комплекса / Л.Г. Ворошнин, Ю.С. Шолпан, С.А. Тамело и др. – Кишинев.: Щтиница, 1992. – 236 с.
10. Сонин В. И. Газотермическое напыление материалов в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1973. – 152 с.

11. Barbezat G., Keller S., Wuest G. Internal Plasma Spray Process for Cylinder Bores in Automotive Industry // Proc. of the 15th Int. Thermal Spray Conf. – France, 1998. – P. 963-974.
12. Marc Delaet. Thermally Sprayed Piston Ring Coatings for Use in Tomorrow's Heavy Duty Engines // Proc. Of the 11th Int. Conf. on Surface Modification Technologies held in Paris. – France, 1997. – P. 256 – 273.
13. Harris D.H., Lutz J. Thermal barrier coatings-technology for diesel engines// SAE Techn. Pap. Ser. – 1998. – N 880437, PP.6
14. Демидов В.Д. Пути увеличения ресурса работы цилиндропоршневой группы в дизельных двигателях (плазменные технологии в восстановлении и упрочнении деталей) // Российские железные дороги-партнер. – 2004. – №6. – С. 103 – 106.
15. Finley M. Composites make for greener aircraft engines. // Reinforced Plastics. – 2008. – Vol. 52. – P. 7-24.
16. Bose S., J. de Masi-Marcin. (1997) Thermal Barrier Coating Experience in Gas Turbine Engines at Pratt & Whitney // Journal of Thermal Spray Technology. –1997. – Vol. 6(1). – P. 99-104.
17. Fukuda Y., K. Kawahara, T. Hosoda, Application of High Velocity Flame Sprayings for Superheater Tubes in Waste Incinerators // Corrosion – 2000. – P. 00264.1 – 00264.14
18. G.R. Heath, R. Polak, T. Tsujita, S. Gustafsson. Role of Thermal Spray Coatings in Boilers // Development of Reliable Spray and Fuse Coatings for Boiler Protection. NTSC'96 – Ohio – 1996. – P.1 – 8.
19. Deepa Mudgal, Surendra Singh, Satya Prakash. Corrosion Problems in Incinerators and Biomass-Fuel-Fired Boilers // Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion. – 2014. – P. 10 – 24.
20. Ernst, P., Barbezat, G. Thermal spray applications in power train contribute to the saving of energy and materials resources // Surface & Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 4428-4431.

21. Борисов Ю.С. Газотермические покрытия из порошковых материалов. – Киев: Наукова думка, 1987. – 540 с.
22. Thermal Arc Spray Overview / Muhamad Hafiz Abd Malek, Nor Hayati Saad, Sunhaji Kiyai Abas, Noriyati Mohd Shah. // Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol.46 – P. 20 – 30.
23. Пузряков А.Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления. – Учебное пособие 2-е изд. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 360 с.
24. Optimization and Characterization of High Velocity Oxy-fuel Sprayed Coatings / Maria Oksa, Erja Turunen, Tomi Suhonen et all // Techniques, Materials, and Applications Coatings. – 2011. – Vol. 1. – P. 17-52.
25. Шоршоров М.Х., Харламов Ю.А. Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытий. – М.: Наука, 1978. – 227 с.
26. V.N. Shukla, R. Jayaganthan, V.K. Tewari. Surface Engineering Analysis of HVOF Sprayed Cr₃C₂-NiCr Coating under High-Temperature Oxidation // International Journal of Surface Engineering & Materials Technology. –2014. – Vol. 4, No. 1. – P. 44 – 49.
27. The tribological behaviour of detonation sprayed TiMo(CN) based cermet coatings / Sundarajan G., Sivakumar G., Sen D. et all // International journal of refractory metals and hard materials – 2010. – Vol. 28. – P. 71 – 81.
28. Design of separation device used in detonation gun spraying system and its effects on the performance of WC-Co coatings / Wang Tie-Gang, Zhao Sheng-Sheng, Hua Wei-Gang, et all // Surface and Coatings Technology – 2009. – Vol. 203, N. 12. – P. 1637 – 1644.
29. Performance of plasma sprayed and detonation gun sprayed Cu-Ni-In coatings on Ti-6Al-4V under plain fatigue and fretting fatigue loading / Rajasekaran B., Sundara Raman Ganesh S., Joshi S.V., Sundarajan G. // Materials science and engineering. – 2008. – Vol. 479, N. 1-2. – P. 83 – 92.
30. Park S.Y., Kim M.C., Park C.G. Mechanical properties and microstructure evolution of the nano WC-Co coatings fabricated by detonation gun spraying with

post heat treatment // Material science and engineering. –2007. – Vol. 4 – P. 894 – 897.

31. Influence of process variables on the qualities of detonation gun sprayed WC-Co coatings / Du Hao, Hua Weigang, Liu Jianguang et all // Materials Science and Engineering. – 2005. – Vol. 408, N. 1–2. – P. 202 – 210.

32. Study of the Cr₃C₂-NiCr detonation spray coating / Wang Jun, Zhang Li, Sun Baode, Zhou Yaohe // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 130, N. 1. – P. 69 – 73.

33. Sukhpal Singh Chatha, Hazoor S. Sidhu, Buta S. Sidhu. Characterisation and Corrosion-Erosion Behaviour of Carbide based // Thermal Spray Coatings. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2012. – Vol. 11, N. 6. – P. 569 – 586.

34. Microstructural characterization and abrasive wear performance of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr coating / Gang-Chang Jia, Chang-Jiu Lib, Yu-Yue Wangb, Wen-Ya Lib. // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200, N. 24. – P. 6749 – 6757.

35. High-Temperature Erosion of HVOF Sprayed Cr₃C₂-NiCr Coating and Mild Steel for Boiler Tubes / Basil R. Marple, Margaret M. Hyland, Yuk-Chiu Lau et all // Journal of Thermal Spray Technology December. – 2008. – Vol. 17, N. 5–6. – P. 782 – 787.

36. Effect of Powder Characteristics on the Microstructure and Abrasive Wear Performance of HVOF Sprayed Cr₃C₂-25%NiCr Coatings / Hong-Duo WANG, Yong ZHOU, Kai SHI et all // Transactions of JWRI, Special Issue. – 2011. – P. 43 – 44.

37. Š. Houdková, M. Kašparová, Z. Česánek, J. Schubert, Plzeň CZ. Wear resistant HVOF coatings for high temperature applications // Thermal Spray 2014: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Spain, 2014. – P. 506-512.

38. Abrasive Wear Performance of Cr₃C₂-25%NiCr Coatings by Plasma Spray and CDS Detonation Spray / G. Barbezata, A. R. Nicola, Y. S. Jinb et al // Tribology Transactions – 1995. – Vol. 38, N. 4. – P. 845 – 850.
39. Ekrem Altuncu. Solid Abrasive Wear Behaviour of Cr₃C₂-20(NiCr) Deposited By HVOF. // Thermal Spray 2014: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Spain, 2014. – P. 899 – 902.
40. M. Prantnerová, Š. Houdková, Z. Česánek and J. Schubert. Mechanical properties of Hastelloy C-276 coating sprayed by HVOF technology. // Thermal Spray 2014: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Spain, 2014. – P. 968 – 972.
41. Effect of laser melting on plasma sprayed WC-12wt.%Co coatings / M. Afzal, A. Nusair Khanb, T. Ben Mahmudd, et al // Surface and Coatings Technology – 2015. – Vol. 266. – P. 22 – 30.
42. Plasma Spraying and Characterization of Tungsten Carbide-Cobalt Coatings by the Water-Stabilized System WSP / Pavel Ctibor, Micheala Kařsparov' Jeremy Bellin, Emmanuel Le Guen, Frantiřek Zah'alka // Advances in Materials Science and Engineering. – Vol. 2009. – Article ID 254848. – 11 p.
43. Cr₃C₂-NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance / N. Espallargasa, J. Bergetb, J.M. Guilemany et al // Surface and Coatings Technology – 2008. – Vol. 202. – P. 1405 – 1417.
44. Gusev A.I., Rempel A.A., Magerl A.J. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. – Springer Science & Business Media, 2001 – 608 p.
45. Gusev A.I., Nonstoichiometry, Disorder, Short- Range and Long-Range Order in Solids – M.: Nauka, Moscow, 2007 – 856 p.
46. C.R.C. Lima, R. Libardi, F. Camargo, M.A.R. Mojena, H.C. Fals, V. A.Ferraresi, São Paulo BR. Performance analysis of hard coatings applied by different processes on carbon steel. // Thermal Spray 2014: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Spain, 2014. – P. 572-576.

47. S. Zimmermann, Laufenburg D, B. Gries and B. Brüning, Goslar D. New cermet powders for HVOF spraying with improved corrosion and oxidation resistance for offshore, mining and power generation applications. // Thermal Spray 2011: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Germany, 2011. – P. 177 – 181.
48. Sintering of WC-Co powder with nanocrystalline WC by spark plasma sintering / Wang Xingqing, Xie Hngfang, Guo Hailiang et all // Rare metals. – 2006. – Vol. 25, N. 3. – P. 246 – 252.
49. Xu Wang, Zhigang Zak Fang , Hong Yong Sohn. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2008. – Vol. 26. – P. 232 – 241.
50. Wear resistant powder coatings on the base of recycled hardmetal / R. Tarbe, S. Zimakov, V. Mikli et all // Powder Metallurgy Progress. – 2004. – Vol. 4, N. 3. – P. 145 – 157.
51. Microstructure of nanocrystalline WC powders and WC-CO hard alloys / A.S. Kurlov, A. Leenaers, S. van den Berghe et all // Microstructure of nanocrystalline WC powder. – 2011. – Vol. 27. – P. 165 – 172.
52. Consolidation of ultra fine WC-Co hard materials by a spark plasma sintering method and their mechanical properties / Hyun-Kuk Parka, Hee-Jun Youna, Seung-Min Leea et all // Journal of Ceramic Processing Research. – 2011. – Vol. 12, N. 3. – P. 304 – 309.
53. Microstructure and wear resistance of WC–Co by three consolidation processing techniques / J.A. Picas, Y. Xiong, M. Punset et all // Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2009. – Vol. 27. – P. 344 – 349.
54. Microstructured cermet powders for HVOF spraying / S. Zimakov, P. Kulu, D. Goljandin et all // Welding & Powder Metallurgy. – 2005. – Vol. 1. – P. 1 – 8.
55. L.-M. Berger, S. Thiele, T. Börner, L. Janka, M. Rodriguez Ripoll Influence of Cr₃C₂-NiCr Feedstock Powder Characteristics on the Deposition Efficiency, Coating Microstructures and Abrasion Wear Resistance // Thermal

Spray 2014: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Spain, 2014. – P. 806-812.

56. C. Lyphout, S. Björklund. Internal Diameter HVOF spraying for Wear and Corrosion Applications. // Thermal Spray 2014: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Spain, 2014. – P. 962-967.

57. W. Żórawski and N. Radek. Properties of HVOF sprayed WC-Co coatings after ESD process. // Thermal Spray 2011: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Germany, 2011. – P. 1457 – 1460.

58. W. Tillmann, P. Hollingsworth, I. Baumann, M. Tolan and M. Paulus. Nanostructured WC-Co coatings manufactured by fine powders ($-10+2 \mu\text{m}$) with ultra-fine carbides (400 nm) by means of HVOF // Thermal Spray 2011: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Germany, 2011. – P. 145 – 151.

59. C. Melnyk, Cerritos, R. Gansert, Simi Valley, D. Lajun, B. Weinstein, D. Grant, Cerritos, and M. Watson, Buffalo. Investigation of mechanical properties of coatings and bulk components of various grain sized tungsten-carbide-cobalt based materials // Thermal Spray 2011: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Germany, 2011. – P. 157 – 161.

60. G.M. Balamurugan, M. Duraiselvam. Influence of temperature on the wear behaviour of WC-CO plasma sprayed AISI 304 austenitic stainless steel // Computer Modelling and New Technologies. – 2010. – Vol. 14, N. 3. – P. 30 – 40.

61. P. Vuoristo, K. Niemi, T. Mantyla, L.M. Berger, M. Nebelung. Comparison of different hard, metal like coatings sprayed by plasma and detonation gun processes // Thermal Spray Science & Technology, ASM International. – USA, 1995. – P. 309 – 315.

62. L. Russo, M. Dorfman, in: A. Ohmori A structural evaluation of HVOF sprayed NiCr-Cr₃C₂ coating // Thermal Spraying: Current Status and Future Trends, High Temperature Society of Japan. – Japan, 1995. – P. 681 – 686.

63. Investigation of wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings for automotive parts in different working conditions / Abdullah Uzun, Ekrem Altuncu,

Fatih Ustel, et all // *Int. J. Surface Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 5. – P. 180 – 192.

64. Tribological Coatings for Aerospace Applications and the Case of WC-Co Plasma Spray Coatings / A. Koutsomichalis, N. Vaxevanidis, G. Petropoulos, et. all // *Tribology in industry*. – 2009. – Vol. 31, N. 1-2, – P. 37 – 42.

65. G. Barbezat, E. Mtiller, B. Walser. Metallurgy and Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Coatings Produced using the Jet Kote Process // VDI-Berlin. – Germany, 1988. – Vol. 1670. – P. 853 – 872.

66. Nerz J.E., Kushner B.A., Rotolico A.J. Effects of Deposition Methods on the Physical Properties of Tungsten Carbide-12 wt% Cobalt Thermal Spray Coatings, *Protective Coatings: Processing and Characterization* // The Minerals, Metals and Materials Society. – 1990. – P. 133 – 143.

67. Hwang S.Y., Seong B.G., Kim M.C. Characterization of WC-Co Coatings Using HPP-HVOF Process // *Proceeding of Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*. – 1996. – P. 107 – 112.

68. Khan M.S.A., Clyne T.W., *Microstructure and Abrasion Resistance of Plasma Sprayed Cermet Coatings* // *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*

69. Fincke J.R., Swank W.D., Haggard D.C. Comparison of the Characteristics of HVOF and Plasma Thermal Spray // *Thermal Spray Industrial Applications*. – 1994. – P. 325 – 330.

70. Косолапова Т.Я. Карбиды. — *Металлургия*, 1968. — 300 с.

71. Chromium carbide-CNT nanocomposites with enhanced mechanical properties / Singh V., Diaz R., Balani K. et all // *Acta Materialia*. – 2009. – Vol. 57. – P. 335 – 344.

72. Microstructure and Mechanical Properties of Thermal Sprayed Nanostructured Cr₃C₂-Ni₂₀Cr Coatings / Cecilio Alvares da Cunha, Nelson Batista de Lima, Jose Roberto Martinelli, et all // *Materials Research*. – 2008. – Vol. 11, N. 2. – P. 137 – 143.

73. Evaluation of a Cr₃C₂(NiCr) Coating Deposited on s4400 by Means of an HVOF Process and Used for Flow Plates of PEM Fuel / M. Rendón-Belmonte, J. T. Pérez-Quiroz, J. Terán-Guillén, et al // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – Vol. 7, N. 2. – P. 1079.
74. Electrochemical and Structural Characterization of Heat-Treated Cr₃C₂–NiCr Coatings / P. H. Suegama, N. Espallargas, J. M. Guilemany, et al // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – Vol. 153, N. 10. – P. 434 – 445.
75. Rapouch J. Degradation of Cr₃C₂-NiCr coating prepared by the HVOF technique // Koroze a ochrana materialu. – 2013. – Vol. 57, N. 3. – P. 82 – 86.
76. Investigation of HVOF-Sprayed Hardmetal Coatings for Static Friction Applications / L.-M. Berger, J. Spatzier, M. Gräfensteiner, et al // ITSC 2013: Innovative Coating Solutions for the Global Economy. – Republic of Korea, 2013. – P. 157.
77. Kreye, H. High velocity flame spraying – process and coating characteristics // Proceedings of 2nd Plasma Technik Symposium. – Switzerland, 1991. – P. 37 – 47.
78. Comparative evaluation of ambient temperature friction behaviour of thermal sprayed Cr₃C₂–25(Ni₂₀Cr) coatings with conventional and nanocrystalline grains / M. Roy, A. Pauschitz, R. Polak, F. Franek // Trib. Int. – 2006. – Vol. 39. – P. 29 – 38.
79. Żórawski W., Skrzypek S., Trpčevska J. Tribological Properties of Hypersonically Sprayed Carbide Coatings // Faculty of Mechanical Engineering, FME Transactions – Belgrade, 2008. – Vol. 36. – P. 81 – 86.
80. Kosolapova T.Y. Carbides: Properties, Production, and Applications. Springer US, 1971. – 298.
81. Investigation of the carbothermal reduction process of chromium oxide by micro- and lab-scale methods / L.-M. Berger, S. Stolle, W. Gruner, et al // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2001. – Vol. 19 – P. 109–21.

82. Bhatia Rakesh Development Of Erosion Corrosion Resistant HVOF Sprayed Cr₃C₂ NiCr Coatings For Boiler Tube Steels Operating At Elevated Temperatures – Punjabi University, 2013. – 252 p.

83. Toma D, Brandl W, Marginean G. Wear and corrosion behaviors of thermally sprayed cermet coatings // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 138, N. 2 – 3. – P. 149 – 158.

84. Reactive carburizing sintering—A novel production method for high quality chromium carbide–nickel cermets / J. Pirso, M. Viljus, S. Letunovits, K. Juhani // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2006. – Vol. 24. – P. 263 – 270.

85. Vuoristo P., Niemi K., Makela A., Mäntylä T. Abrasion and erosion wear resistance of Cr₃ C₂ –NiCr coatings prepared by plasma, detonation, and high-velocity oxy-fuel spraying // Proc. 7th Nat. Thermal Spray Conference. – USA, 1994. – P. 121 – 126.

86. Costil S., Baur T., Aussavy D., Montavon G. Improvements in MMC coatings – influence of powder preparation (mixture or ball milling) and powder size on the coating behavior. // Thermal Spray 2014: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Spain, 2014. – P. 849 – 854.

87. Berger L.-M., Kitamura J., Kasahara F., Yamada J., Sato K., Vuoristo P., Milanti A., Niemi K., Houdková Š., Savková J. Friction and Wear Properties of (Ti,Mo)(C,N) Hardmetal Coatings Prepared by Gas and Liquid Fuel HVOF Processes // International Thermal Spray Conference & Exposition, ITSC 2013 : Innovative Coating Solutions for the Global Economy. – Republic of Korea, 2013. – P. 51 – 56.

88. The Microstructure and Erosion Wear Performance of HVOF-Sprayed Cr C -NiCr Coatings with Different Feedstock Powder / Hong Tao Wang, Gang Chang Ji, Qing Yu Chen Xue, et all // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 3, N. 2. – P. 228 – 229.

89. Structural characterization of laser-treated Cr₃C₂-NiCr coatings / P. Serraa, J. M. Miguel, J. L. Morenza, J. M. Guilemany // *Journal of Materials Research*. – 2001. – Vol. 16, N. 12. – P. 3416 – 3422.
90. Gang-Chang Ji, Hong-Tao Wang; Qing-Yu Chen ; Wei Fu. Performance of abrasive wear of Cr₃C₂-NiCr coatings sprayed by HVOF // *Mechanic Automation and Control Engineering (MACE)*. – China, 2010. – P. 3781 – 3784.
91. Li J.F., Ding C.X. Polishing-induced pull outs of plasma sprayed Cr₃C₂-NiCr coating // *Journal of Materials Science Letters*. –1999. – Vol. 18. – P. 1719 – 1721.
92. Influence of process variables on the qualities of detonation gun sprayed WC-Co coatings / Hao Du, Weigang Hua, Jiangang Liu, et. all // *Materials Science and Engineering: A*. –2005. – Vol. 408. – P. 202 – 210.
93. A study on phase stability observed in as sprayed Alumina-13 wt.% Titania coatings grown by detonation gun and plasma spraying on low alloy steel substrates / R. Venkataraman, B. Ravikumar, R. Krishnamurthy, et all // *Surface and Coatings Technology* –2006. – Vol. 201, N. 6. – P. 3087 – 3095.
94. Structure, mechanical and sliding wear properties of WC-Co/MoS₂-Ni coatings by detonation gun spray / Hao Dua, Chao Sun, Weigang Huaa, et all // *Materials Science and Engineering: A*. –2007. – Vol. 445 – P. 122 – 134.
95. Characterization of WC-Co composite thermal spray powders and coatings / P. Peetsalu, S. Zimakov, J. Pirso, et. all // *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Engineering* – 2006. – Vol. 12, N. 4. – P. 435 – 444.
96. 1050 °C isothermal oxidation behavior of detonation gun sprayed NiCrAlY coating / Yu-Juan Zhang, Xiao-Feng Sun, Heng-Rong Guan, et all // *Surface and Coatings Technology* – 2002. – Vol. 161, N. 2. – P. 302 – 305.
97. Ульяницкий В.Ю., Lomovsky O.I., Dudina D.V., Zlobin S.B., Kwon Y.-S, Klinkov S.V., Korchagin M.A., Kwon D.-H., Kim J.-S., Kosarev V.F.. Cold and detonation spraying of TiB₂-Cu nanocomposites // *Mater. Sci. Forum*, v.534-536, 2007. P. 1373-1376.

98. Kima J.S., Kwona Y.S., Lomovskyb O.I., Dudinab D.V., Kosarevc V.F., Klinkovc S.V., Kwona D.H., Smurovd I. Cold spraying of in situ produced TiB₂-Cu nanocomposite powders // *Composites Science and Technology*, Volume 67, Issues 11–12, 2007, P. 2292–2296.
99. Barletta M., Rubino G., Gisario A. Adhesion and wear resistance of CVD diamond coatings on laser treated WC-Co substrates // *Wear*. – 2002. – Vol. 271, N. 9–10. – P. 2016 – 2024.
100. Laser Surface Modification of H13 Die Steel using Different Laser Spot Sizes / T. Li, Q. Lou, J. Dong, et all // *Applied Surface Science*. – 2001. – Vol. 172, N. 3–4. – P. 331 – 344.
101. Wang K., Liu J., Han D. Ni/Ni₃C Core-Shell Nanochains and Its Magnetic Properties: One-Step Synthesis at low temperature // *Surface Engineering* – 1996. – Vol. 12, N. 3. – P. 235 – 238.
102. Tjong S.C., Ku J.S., Ho N.J. Laser Surface Modification of Alloys for Corrosion and Erosion Resistance // *Science and Technology*. – 1997. – Vol. 13, N. 1. – P. 56 – 60.
103. Liu Y., Wang H.M. Microstructure and wear property of laser-clad Co₃Mo₂Si/Co_{ss} wear resistant coatings //
104. Effect of WC addition on microstructures of laser melted Ni-based alloy powder / Y.M. Zhang, M. Hida, A. Sakakibara, Y. Takemoto // *Surface and Coatings Technology* – 2003. – Vol. 170. – P. 384 – 388.
105. Zhou S., Dai X., Zheng H. Microstructure and wear resistance of Fe-based WC coating by multi-track overlapping laser induction hybrid rapid cladding // *Optics & Laser Technology*. – 2003. – Vol. 44, N. 1. – P. 190 – 197.
106. Effect of WC on the residual stress in the laser treated HVOF coating / Z.Y. Taha-al, M.S. Hashmi, B.S. Yilbas, J. Mater // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2009. – Vol. 209, N. 7. – P. 3172 – 3181.
107. Gruzdy E., Meškinis Š., Juraitis A. Influence of WC/Co Concentration on Structure and Mechanical Properties of the Thermally Sprayed WC/Co-NiCrBSi Coatings // *Materials Science*. – 2009. – Vol. 15, N. 1. – P. 35 – 39.

108. Solonenko O.P., Ovcharenko V.E., Ivanov Yu.F., Golovin A.A. Plasma Sprayed Metal-Ceramic Coatings and Modification of Their Structure with Pulsed Electron Beam Irradiation // Journal of Thermal Spray Technology. – 2011. – Vol. 20, N. 4. – P. 927 – 938.

109. Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1993. – 336 с.

110. Температуропроводность и теплопроводность карбидов титана и циркония при высоких температурах / И.Г. Коршунов, В.Е. Зиновьев, П.В. Гельд и др. // Теплофизика высоких температур. – 1973. – Т. 11, № 4. – С. 889 – 891.

111. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1973. – 399 с.

112. Тушинский Л.И., Плохов А.В. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий – Новосибирск: Наука, 1986 – 216 с.

113. Ткаченко Ю.Г., Орданьян С.С., Юлюгин В.К. Характеристика трения, особенности деформации в зоне контакта карбида титана в области гомогенности // Порошковая металлургия. – 1979. – Т. 6. – С. 45 – 51.

114. Композиционные материалы: справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тернопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 510 с.

115. Varuan Kevorkijan, Sreo Davor Kapin. Pressureless reactive sintering of TiAl-TiC and Ti₃Al-TiC composites // Materials and technology. – 2009. – Vol. 43, N. 5. – P. 239 – 244.

116. Varuan Kevorkijan, Sreo Davor. Pressureless sintering and characterization of B₄C, TiC and TiB₂-particle-reinforced TiAl₃-matrix composites // Materials and technology. – 2009. – Vol. 43, N. 3. – P. 123 – 128.

117.. The phase evolution of the TiC cermet fabricated by spark plasma sintering / In Shup Ahn ; Sung Yeal Bae, Tek Kyung Sung, Dong Kyu Park // Materials science. – 2007. – Vol. 539 – 43, N. 3. – P. 2755 – 2760.

118. Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN based cermets for tools application / S. Cardinal, A. Malchère, V. Garnier, G. Fantozzi // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. – 2009. – Vol. 27. – P. 521 – 527.
119. Lech Pawlowski. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. – England: John Wiley and Sons Ltd, 2008 – 656 p.
120. Solonenko O.P. Formation of splats from suspension particles with solid inclusions finely dispersed in a melted metal matrix // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2012. – Vol. 21, N. 6. – P. 1135 – 1147.
121. Кудинов В.В., Бобров Г.В. *Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование*. М.: Металлургия, 1992. — 432 с.
122. Мержанов А.Г. *Твердопламенное горение* – Черноголовка: ИСМАН, 2000. – 224 с.
123. Ильющенко А.Ф. [и др.]. *50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы*. - Минск, 2010.- 632 с.
124. Singanahally T. Aruna, Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 12, 2008, P. 44–50.
125. Munir Z.A. Synthesis of High Temperature Materials By Self-Propagating Combustion Methods // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1988. – Vol. 67. – P. 342 – 349.
126. Dunmead S., Readey D., Semler C. Kinetics of Combustion Synthesis in the Ti-C and Ti-C-Ni Systems // *Journal of American Ceramics Society*. – 1989. – Vol. 72, N. 12. – P. 2318 – 2324.
127. Spectral Optical Investigation of the Mechanism of the Combustion of Mixtures of Titanium and Carbon / T. Azatyan, V. Mal'tsev, A. Merzhanov, V. Seleznev / *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 1977. – Vol. 13. – P. 156 – 158.
128. *Карбиды и сплавы на их основе* / Букатов В.Г., Князев В.И., Коростин О.С., Баранов ВМ. – Киев: Наукова думка, 1976. – С. 111 – 114.

129. Chermant J.-L., Delavignette P., Deschanvres A. Étude des bandes de precipitation dans le carbure de titane sous stoechiométrique // Journal of the Less Common Metals. – 1970. – Vol. 2, N. 2. – P. 89 – 101.

130. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое металловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 455 с.

131. Dynamic Modelling of Material and Process Parameter Effects on Self-propagating High- Temperature Synthesis of Titanium Carbide Ceramics / A.H. Advani, I.N. Thadhani, H.A. Grebe et all // Journal of Materials Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 3309 – 3317.

132. Subrahmanyam J., Vijayakumar M. Self-propagating high-temperature synthesis // Journal of Material Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 6249 – 6273.

133. Fan Q., Chai H., Jin Z. Microstructural Evolution in the Combustion Synthesis of Titanium Carbide // Journal of Materials Science. – 1996. – Vol. 31. – P. 2573 – 2577.

134. Vadchenko, S. G., Grigor'ev, Y. M., Merzhanov A. G. Investigation of the mechanism of the ignition and combustion of the systems Ti + C, Zr + C by an electrothermographic method Combustion // Explosion and Shock Waves. – 1976. – Vol. 12, N. 5. – P. 606 – 612.

135. Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Merzhanov A.G. Structural Transitions in the Gasless Combustion of Titanium-Carbon & Titanium-Boron Systems // Dokl. Akad. Nauk – SSSR, 1987. – Vol. 297. – P 1240 – 1243.

136. Lee W-C., Chung S-L., Ignition Phenomena and Reaction Mechanisms of the Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction in the Ti+C System // Journal of Materials Science. – 1995. – Vol. 30. – P. 1487 – 1494.

137. Полищук В.С. Тугоплавкие соединения. – Киев: ОНТИ ИПМ АН СССР, 1981. – С. 23-29.

138. В.В.Болдырев. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии – 2006. – Т. 7, №. 3. – С. 203 – 216.

139. Тугоплавкие соединения / В.К. Прокудина, В.И. Ратников, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – Киев: Наукова думка, 1981. – С. 29-34.

140. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при СВС. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 167 с.
141. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1988. – 305 с.
142. Болдырев В.В. Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 264с.
143. Корчагин М.А. Экспериментальное исследование механизма взаимодействия реагентов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и разработка научных основ получения нанокompозитных материалов с керамической упрочняющей фазой: дис. ... д-ра тех. наук: 05.02.01. – Новосибирск – 2007. 421 с.
144. Mohanty M., Smith R.W. Plasma Spray Processing of TiC-Reinforced Coatings for Wear Protection // 80 National Thermal Spray Conference. – USA, 1995. – P. 561 – 566.
145. Bartuli C., Smith R.W., Shtessel E. SHS Powder for Thermal Spray Applications // Ceramics International. – 1997. – Vol. 23. – P. 61 – 68.
146. Wear Test Characterization of TiC Reinforced Thermal Spray Coatings / R. W. Smith, Z. Mutasim, E. Lugscheider et all // 40 National Thermal Spray Conference. – USA, 1991. – P. 56 – 66.
147. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах / В.А. Полубояров, О.В. Андрюшкова, И.А. Паули, З.А. Коротаева. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011. – С. 182-184.
148. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. – М.: Химия, 1977. – 368 с.
149. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – Пер. с англ., М.: Мир, 1979. – 568 с.
150. Пат. 33037 РФ. Планетарная шаровая мельница. / А.А. Леуткин // Бюл. – 2003 – № – С. 6.

151. В. Полубояров, З. Коротаева, С. Киселевич и др. Влияние механической обработки аспирина на кинетику его растворения в воде // Журнал физической химии. — 1999. — Т. 73, № 7. — С. 1227–1232.

152. Степанчук А.Н., Билык П.И., Бойко П.А. Технология порошковой металлургии. – Киев: Высшая школа, 1989. – 406 с.

153. Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V. Macroscopic Theory of Mechanochemical Synthesis in Heterogeneous Systems // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis – 2007. – Vol. 16, N. 1. – P. 1 – 11.

154. Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В. Математическая модель механохимического синтеза в макроскопическом приближении // Теоретические основы химической технологии. – 2008. – Т. 42, №1. – С. 57-62.

155. Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В. Динамика неизотермического механохимического синтеза в гетерогенных системах // Теоретические основы химической технологии. – 2008. – Т. 42, №2. – С. 1 – 10.

156. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. – Новосибирск: Наука. 1983. – 65 с.

157. В.А. Полубояров, О.П. Солоненко, А.А. Жданок, А.Е. Чесноков, О.А. Быкова, Сравнение эффективности мельниц "АГО-2" и "Активатор-2SL" при механической активации порошка титана марки ПТОМ-2 // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты: сб. науч. тр. / НФИ КемГУ; под общ. ред. Ф.И. Иванова. – Россия, 2012. – С. 159-169.В.

158. В.А. Полубояров, О.П. Солоненко, А.Е. Чесноков, А.А. Жданок, Влияние ПАВ на механическую активацию металлического порошка // Материалы Международной научно-практической конференции "Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра". – Украина, 2012. – С. 190.

159. Plasma-sprayed metal-ceramic coatings and modification of their structure with pulsed electron-beam irradiation / O.P. Solonenko, V.E. Ovcharenko, Yu.F.

Ivanov, A.A. Golovin // Journal of Thermal Spray Technology. – 2011. – Vol. 20, N. 4. – P. 927 – 938.

160. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения. Часть 1. – Пер. с англ., М.: Мир, 1988. – 558 с.

161. Солоненко О.П., Чесноков А.Е. Получение металлокерамических порошков с заданным объемным содержанием ультрадисперсных включений карбида титана для газотермического напыления // Труды 11-й Международной конференции «Пленки и Покрытия – 2013» – Россия, 2013. – С. 344-348.

162. Ю.Ф. Иванов, В.Е. Овчаренко, О.П. Солоненко, А.Е. Чесноков, А.В. Смирнов, Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов, Ю.А. Колубаева, К.В. Иванов, Импульсная электронно-пучковая обработка металлокерамических плазменных покрытий TiC-NiCr // Известия ВУЗов, Физика, 2014, № 3/3. - С. 140-143.

163. Solonenko O.P., Chesnokov A.E., Smirnov A.V. Production and plasma spraying of cermet powders TiC-NiCr with given volume content of carbide ultra-fine inclusions // Thermal Spray 2014: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Spain, 2014. – P. 373 – 378.

164. Computer-Controlled Detonation Spraying: From Process Fundamentals Toward Advanced Applications / Ulianitsky V.Yu., Shtertser A.A., Zlobin S.B., Smurov I.Yu. // Journal of Thermal Spray Technology. – 2011. – Vol. 20, N. 4. – P. 791 – 801.

165. Ульяницкий В.Ю., Кирякин А.Л., Штерцер А.А., Злобин С.Б. Установка для детонационного напыления покрытий // Патент РФ: RU 2 399 430 от 17.02.2009.

166. Ульяницкий В.Ю., Кирякин А.Л., Штерцер А.А., Злобин С.Б. Установка для детонационного напыления покрытий // Патент РФ: RU 2 399 431 от 17.02.2009.

167. Batraev I.S., Prokhorov E.S., Ul'yanitskii V.Yu. Acceleration and Heating of Powder Particle by Gas Detonation Products in Channels with a Conical

Passage // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2014. – Vol. 50, N. 3. – P. 315 – 322.

168. I. Smurov, D. Pervushin, Yu. Chivel, B. Laget, V. Ulianitsky, S. Zlobin. Measurements of Particles Parameters at Detonation Spraying // International Thermal Spray Conference, Singapore, 2010. – P. 145 – 149.

169. Ульяницкий В.Ю., Кирякин А.Л., Штерцер А.А., Злобин С.Б. Импульсный дозатор порошка // Патент РФ: RU 2 400 310 от 17.02.2009.

170. EP Patent No. 0313176. Fuel-oxidant mixture for detonation gun flame-plating. J.E. Jackson. April 26, 1989.

171. Ulianitsky V., Batraev I., Smurov I. Binary Fuel Detonation Spraying of WC/Co // Thermal Spray 2014: Proceedings of the International Thermal Spray Conference. – Spain, 2014. – P. 985 – 988.

172. Gavrilenko T.P., Nikolaev Yu.A., Ulianitsky V.Yu., Kim, M.Ch., Hong J.W. Computational Code for Detonation Spraying Process. // Proc. of the 15th Int. Thermal Spray Conf. – France, 1998. – P. 1475 – 1483.

173. Солоненко О.П., Овчаренко В.Е., Чесноков А.Е. Влияние объемного содержания металлической связки на размер карбидных включений при СВ-синтезе металлокерамики TiC-NiCr // Труды 6-й Всероссийской конференции «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине» – Россия, 2015. – Т. 1. – С. 232-237.