

Інститут імпульсних процесів і технологій  
Національної академії наук України

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича  
Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

ПРИСТАШ МИКОЛА СЕРГІЙОВИЧ

УДК 621.762.53: 621.762.3: 537.77

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ЗАКОНОМІРНОСТІ ФАЗО- ТА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ**  
**МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМ Fe–Ti–C ТА Fe–Ti–C–W**  
**В УМОВАХ ІСКРО-ПЛАЗМОВОГО СПІКАННЯ**

Спеціальність 05.16.06

«Порошкова металургія та композиційні матеріали»

13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

М. С. Присташ (підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Сизоненко Ольга Миколаївна, д.т.н., с.н.с.

Київ – 2017

## АНОТАЦІЯ

Присташ М.С. «Закономірності фазо- та структуроутворення матеріалів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V в умовах іскро-плазмового спікання». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 «Порошкова металургія і композиційні матеріали» (132 Матеріалознавство). Підготовка праці відбувалась у Інституті імпульсних процесів і технологій Національної академії наук України, Миколаїв. Подається на захист в Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Київ, 2017.

Дисертацію присвячено вивченню закономірностей фазо- та структуроутворення матеріалів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V в умовах іскро-плазмового спікання та отриманню матеріалів із підвищеними фізико-механічними властивостями. Актуальність цього напрямку досліджень обґрунтовано дефіцитом сировини для синтезу основних легуючих елементів для зносостійких матеріалів (вольфрам, молібден, кобальт тощо), а також відсутністю в Україні розроблювальних родовищ цих стратегічних матеріалів та їх висока вартість на зовнішньому ринку. Для вирішення цієї проблеми запропоновано використання металоматричних композиційних матеріалів (ММК) на основі заліза з рівномірно розподіленими тугоплавкими частинками ультрадисперсного діапазону, собівартість яких в рази менша від собівартості матеріалів на основі високолегованих сталей.

Для збереження ультрадисперсних структур у ММК запропоновано обробку матеріалів електричним струмом високої щільності. Це дозволить забезпечити високі швидкості нагрівання, зменшити час витримки при максимальній температурі та отримувати компакти з більшою відносною щільністю та більш тонкою структурою, ніж при використанні традиційних методів консолідації, таких як гаряче та ізостатичне пресування. До таких методів впливу відноситься метод іскро-плазмового спікання (ІПС), який дозволяє отримати матеріали високої щільності за короткий проміжок часу та

при незначному (до 60 МПа) механічному тиску. Однак зазначено, що у наявній літературі не достатньо даних, які б дозволили керувати процесом створення ММК систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B в умовах ППС.

Метою даної роботи є розробка фізико-технологічних засад отримання металоматричних композитів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B з високими фізико-механічними характеристиками в умовах іскро-плазмового спікання.

Для досягнення поставленої мети вирішено наступні завдання:

- експериментально досліджено вплив гармонійного складу струму під час консолідації на структуру та фізико-механічні властивості зразків систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B;

- експериментально досліджено вплив складу шихти на фізико-механічні властивості консолідованих матеріалів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B;

- теоретично та експериментально встановлено закономірності впливу швидкості нагрівання під час ППС на кінетику ущільнення, структуроутворення та фізико-механічні властивості металоматричних композитів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B;

- розроблено технологічні прийоми створення металоматричних композитів на основі систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B методом ППС із високими показниками твердості та стійкості до абразивного зношування.

Для вирішення цих завдань автором обрано об'єкт та методики досліджень, теоретично обґрунтовано режими консолідації, проведено експериментальні дослідження, узагальнено результати, сформульовано практичні рекомендації для впровадження розроблених матеріалів у виробництво.

Об'єкт дослідження – порошкові металоматричні композити систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B та їх фізико-механічні властивості.

Предмет дослідження – процеси фазо- та структуроутворення, що протікають у системах Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B в умовах іскро-плазмового спікання.

Наукова новизна роботи полягає у наступному.

1. При узагальненні результатів теоретичних та експериментальних досліджень вперше досліджено зв'язок між збільшенням введеної потужності з 1,3 кДж/с до 4 кДж/с шляхом зміни гармонійного складу струму при електрострумовій консолидації, із змінами структури та фізико-механічних властивостей ММК класу карбідосталей систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B, що дало змогу збільшити щільність консолидованих матеріалів з ~80 до 98 % від теоретичної, твердість з ~35 HRC до ~50-60 HRC, та підвищити стійкість проти абразивного зношування у 7 разів у порівнянні із швидкоріжучими сталями.

2. На основі розрахунків континуальної теорії спікання доведено та експериментально підтверджено, що збільшення швидкості нагрівання під час ПС порошку заліза з 10 °C/с до 20 °C/с дозволяє зменшити час ущільнення з 60 с до 40 с, збільшити капілярний тиск з 0,5 МПа до ~2 МПа, та збільшити твердість з 60 HRB до 85 HRB за рахунок отримання більш дрібнозеренної структури.

3. Вперше встановлено, що зміна швидкості нагрівання з 10 °C/с до 20 °C/с при ПС консолидації композитів системи Fe–Ti–C–B із введеною потужністю 4 кДж/с за рахунок інтенсифікації процесів боридоутворення дозволяє підвищити їх щільність до 98 % від теоретичної, та твердість до ~60 HRC.

Для створення ММК систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B обрано наступні вихідні матеріали: Fe (ГОСТ 9849-86) середнім розміром ~60 мкм, Ti (ТУ У 14-10-26-98) середнім розміром ~60 мкм, B<sub>4</sub>C (M7 згідно ГОСТ 5744-85, розміром від 5 до 7 мкм), TiC (ТУ 6-09-4704-86) розміром від 2 до 5 мкм та їх сумішей складу 75 % Fe – 25 % Ti, 50 % Fe – 50 % Ti, 25 % Fe – 75 % Ti, 75 % Fe – 20 % Ti – 5% B<sub>4</sub>C, 75 % Fe – 25 % TiC.

Ультрадисперсну шихту отримано шляхом високовольтної електророзрядної (ВЕР) обробки сумішей порошків вихідного складу 75 % Fe – 25 % Ti, 50 % Fe – 50 % Ti, 25 % Fe – 75 % Ti та 75 % Fe – 20 % Ti – 5 % B<sub>4</sub>C



у гасі, згідно умов карбідизації титану у режимах із питомою енергією в діапазоні від 6,25 МДж/кг до 18,75 МДж/кг відповідно складу суміші.

Консолідацію порошкових матеріалів було виконано у захисному середовищі (вакуум  $10^{-4}$  МПа) шляхом пропускання суперпозиції постійного та імпульсного струму з частотою 10 кГц при робочій напрузі  $U = 2$  В (метод ПС), та змінного струму промислової частоти 50 Гц при напрузі  $U = 10$  В. Для дослідження впливу струму різного гармонічного складу на процеси фазо- та структуроутворення, що протікають у системах Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V, використано дані щодо консолідації обраних сумішей на обладнанні «ЕРАН 2/1» (постійним струмом або кондуктивне спікання (КС)) та «Імпульс БМ» (високовольним розрядом або ВЕС). Консолідація у режимах КС, ПС та струмом промислової частоти проводилась за температури 1100 °С (згідно діаграми стану залізо-титан) протягом 180 с під дією тиску у 60 МПа зі швидкістю нагрівання 10 °С/с. Для методу ВЕС компактування відбувалось протягом 30 мкс за температури 1100 °С та одночасному впливі на зразки тиску до 600 МПа у керамічній матриці. Отримані зразки було порівняно за показниками щільності, твердості, міцності на згин та втратою ваги при абразивному зношуванні.

Для дослідження впливу гармонійного складу струму під час консолідації на структуру та фізико-механічні властивості зразків систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V запропоновано величину введеної потужності спікання, яка складає складають для методу ВЕС - 1,3 кДж/с, спікання змінним струмом промислової частоти – 1,65 Дж/с, КС – 3 кДж/с, а для методу ПС – 4 кДж/с. У роботі встановлено, що збільшення введеної потужності при консолідації шихти системи Fe–Ti–C з 1,3 кДж/с до 4 кДж/с за рахунок зміни гармонійного складу струму дозволяє інтенсифікувати процеси іонної дифузії й переносу рідкого металу та підвищити щільність консолідованих зразків з ~ 80 % до 98 %, твердість з ~20 HRC до ~50 HRC, зменшити втрату ваги про абразивному зношуванні з 30 % маси до 7 %, а для системи Fe–Ti–C–V

збільшити щільність з 70 % до 98 %, твердість з ~20 HRC ~50 HRC, та зменшити втрату ваги з 20 % маси до 1,8 % маси.

Для експериментального дослідження впливу дисперсності, фазового складу та кількості тугоплавких компонентів у складі шихти на фізико-механічні властивості консолидованих зразків використано суміші порошків вихідного складу 75 % Fe – 25 % TiC із середнім розміром часток 18 мкм і розміром зміцнюючої фази TiC від 2 до 5 мкм та суміші з різним вмістом зміцнюючої фази, яку отримано в результаті ВЕР обробки вихідних порошків. Встановлено вплив дисперсності та фазового складу шихти на фізико-механічні властивості консолидованих матеріалів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B. Показано, що за рахунок впливу дисперсності (70 % Fe розміром ~ 20 мкм та 25 % TiC, Fe<sub>3</sub>C розміром від 100 до 600 нм) та наявності у складі шихти карбідів та інтерметалідів заліза твердість консолидованих методом ПС матеріалів складає ~50 HRC, що вдвічі вище, ніж при використанні вихідного порошку 75 % Fe, зміцненого 25 % TiC розміром 5 мкм. Також встановлено, що використання шихти, що містить у своєму складі 5 % карбиду бору, дозволяє, за рахунок утворення в процесі ПС боридів заліза та титану, отримати консолидовані зразки системи Fe–Ti–C–B зі стійкістю до абразивного зношування 1,8 % M, що відповідає сталі P6M5.

У роботі теоретично обґрунтовано та експериментально встановлено, що збільшення швидкості нагріву з 10 °C/с до 20 °C/с дає можливість зменшити час ущільнення компактів заліза з 60 с до 40 с та отримати у їх структурі середній розмір зерна на рівні 10 мкм, що призвело до збільшення твердості зразків з 60 HRB до 85 HRB.

Експериментально показано, що ПС системи Fe–Ti–C–B із введеною потужністю 4 кДж/с у режимі зі швидкістю нагрівання 20 °C/с з тиском у 60 МПа та ізотермічною витримкою 1100 °C протягом 180 с дозволяє, за рахунок пригнічення об'ємної дифузії, отримати розмір зерна у залізній матриці на рівні 1 мкм, та за рахунок повного розкладання карбиду бору

збільшити кількості боридів  $Ti_2B$  та  $FeB$  з 5 % до 10 %. Це дало можливість отримати ММК твердістю 60 HRC та зносостійкістю при абразивному зносі у 7 разів вищою, ніж у вольфрамівмісної сталі Р6М5.

Отримані у роботі результати дозволили розробити технологічні прийоми створення ММК на основі системи  $Fe-Ti-C$  та  $Fe-Ti-C-B$ , які полягають у наступному:

- для отримання ММК системи  $Fe - Ti - C$  рекомендовано використовувати шихту, яку було отримано шляхом ВЕР обробки вихідної суміші складу 75 %  $Fe - 25 \% Ti$  у гасі з питомою енергією 6,25 МДж/кг. ПС обраної шихти необхідно проводити при осьовому тиску 60 МПа, швидкості нагрівання  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$  з витримкою при  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 180 с у вакуумі. Для отриманих зразків рекомендовано подальшу термообробку, яка полягає у гартуванні у воду при нагріванні до температури  $830 \text{ }^\circ\text{C}$ , та низькотемпературному відпуску при  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 120 с. Це дозволяє отримати матеріал щільністю  $\sim 98 \%$ , твердістю 53 HRC та зносостійкістю на рівні сталі Р6М5;

- для отримання ММК на основі системи  $Fe-Ti-C-B$  рекомендовано використовувати шихту, яку було отримано шляхом ВЕР обробки вихідної суміші складу 75 %  $Fe - 20 \% Ti - 5\% B_4C$  у гасі з питомою енергією 5 МДж/кг. ПС обраної шихти необхідно проводити при осьовому тиску 60 МПа, швидкості нагрівання  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$  з витримкою при  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 180 с у вакуумі. Подальша термообробка проводиться відповідною системою  $Fe - Ti - C$ . Це дозволяє отримати матеріал, що має високу ( $\sim 98 \%$ ) щільність, твердість до 65 HRC, міцність на згин  $\sim 1500$  МПа, та втрату ваги при абразивному зношуванні  $\sim 0,2 \%$  маси (що у 7 разів нижче, ніж у сталі Р6М5).

Металоматричний композит системи  $Fe-Ti-C-B$ , виготовлений за даними рекомендаціями, було використано в ролі пластин для різання полімерної ізоляції та пробійників титанової фольги на державному підприємстві «Експериментальне виробництво Інституту імпульсних

процесів і технологій». За результатами випробувань стійкість представленого композиту була на рівні інструментальної сталі Р6М5, але за рахунок того, що вартість матеріалу системи Fe–Ti–C–B менша, з економічної точки зору це дозволить значно збільшити прибуток виробництва.

**Ключові слова:** металоматричні композиційні матеріали, ультрадисперсні тугоплавкі частинки, струм високої щільності, іскроплазмове спікання, гармонійний склад струму, введена потужність спікання, швидкість нагрівання, капілярний тиск.

## SUMMARY

Prystash M. S. “Regularities of phase- and structure formation of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B materials in conditions of spark-plasma sintering” – Qualification scientific work with the rights of manuscript.

Thesis for qualification for PhD in Engineering science majoring in 05.1.06 “Powder metallurgy and composite materials” (132 Materials science). Work was performed at Institute of Pulse Processes and Technologies of National Academy of Sciences of Ukraine. Submitted for defense at I. M. Frantsevich Institute of Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2017.

Thesis focuses on studying regularities of phase- and structure formation of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B materials in conditions of spark-plasma sintering and on the creation of materials with improved physico-mechanical properties. Urgency of this research direction is justified by the deficit of raw materials for the synthesis of main hardening elements for wear resistant materials (Tungsten, Molybdenum, Cobalt etc.), as well as by lack of mined deposits of these strategic materials in Ukraine and their high costs on foreign market. Usage of metal matrix composite materials (MMC) based on Ferrum with homogeneously distributed refractory ultrafine size range particles, self-cost of which is several times lower than self-

cost of materials based on high-alloy steels, is proposed as a solution to this problem.

Treatment of materials by high density electric current is proposed to protect ultrafine structures in MMC. This ensures high heating rates, allows decreasing time of holding at maximal temperature and obtaining compacts with higher relative density and finer structure than in case of application of conventional consolidation methods, such as hot and isostatic pressing. Spark-plasma sintering (SPS) is one of such methods, which allows obtainment of high density materials during short period of time with insignificant (up to 60 MPa) mechanical pressure.

But it is noted that there is not enough data in the existing literature which would allow control of the process of creation of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems MMC in conditions of SPS.

The goal of present work is the development of physico-technological basics for obtaining of metal matrix composites of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems with high physico-mechanical characteristics in conditions of spark-plasma sintering.

Following tasks were solved to reach the stated goal:

- The impact of harmonic composition of current during consolidation on the structure and physico-mechanical properties of specimens of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems is experimentally studied.

- The impact of powder mixture composition during sintering on the structure and physico-mechanical properties of specimens of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems is experimentally studied.

- Regularities of the impact of heating rate on the kinetics of densification, structure forming and physico-mechanical properties of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems MMC are found theoretically and experimentally.

- Technological approaches to development of metal matrix composites based on Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems by SPS method with high levels of hardness and abrasive wear resistance are developed.

In order to solve these tasks, the author has selected an object and methodologies of studies, theoretically justified consolidation regimes, conducted

experimental studies, summarized the results, issued practical recommendations for implementation of developed materials in industry.

Object of studies – powder metal matrix composites of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems and their physico-mechanical properties.

Subject of studies – processes of phase and structure formation that take place in Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems in conditions of spark-plasma sintering.

Scientific novelty of work is as follows:

1. During the summarization of results of theoretical and experimental studies, connection between an increase of input power from 1.3 kJ/s to 4 kJ/s by changing current harmonic composition during electric current sintering, and the changes of structure and physico-mechanical properties of MMC of carbide steel class of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems were studied for the first time, which allowed increasing density of consolidated materials from ~ 80 to 98 % of theoretical value, hardness – from ~35 HRC to ~50-60 HRC, and increasing resistance to abrasive wear 7 times if compared to high-speed steels.

2. Basing on continual sintering theory evaluations, it is proven and experimentally confirmed, that an increase of heating rate during SPS of Ferrum powder from 10 °C/s to 20 °C/s allows decreasing densification time from 60 to 40 s, increasing capillary pressure from 0.5 MPa to ~2 MPa, and increasing hardness from 60 to 85 HRB due to obtaining a structure with fine-grain.

3. It is determined for the first time, that a change of heating rate from 10 °C/s to 20 °C/s during SPS consolidation of Fe–Ti–C–B system composites with input power of 4 kJ/s, due to intensification of boride formation processes, allows increasing their density up to 90 % of theoretical, and hardness up to ~60 HRC.

The following initial materials were selected for creation of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems MMC: Fe (GOST 9849-86) with mean diameter of ~60 μm, Ti (TU U 14-10-28-98) with mean diameter of ~ 60 μm, B<sub>4</sub>C (M7 according to GOST 5744-85, with size from 5 to 7 μm), TiC (TU 6-09-4704-86) with size from 2 to 5 μm and their mixtures of 75 % Fe – 25 % Ti, 50 % Fe – 50 % Ti, 25 % Fe – 75 % Ti, 75 % Fe – 20 % Ti – 5% B<sub>4</sub>C, 75 % Fe – 25 % TiC composition.

Ultrafine powder mixtures were obtained by high voltage electric discharge (HVED) treatment of powder mixtures of 75 % Fe – 25 % Ti, 50 % Fe – 50 % Ti, 25 % Fe – 75 % Ti and 75 % Fe – 20 % Ti – 5 % B<sub>4</sub>C initial compositions in kerosene, according to conditions of Titanium carbidization in regimes with specific energy in range from 6.25 MJ/kg to 18.75 MJ/kg according to mixture composition.

Powders were consolidated in protective environment ( $10^{-4}$  MPa vacuum) by passage of superposition of direct and pulsed with frequency of 10 kHz currents at working voltage of  $U = 2$  V (SPS method), and alternating current of 50 Hz industrial frequency at the voltage of  $U = 10$  V. Data on consolidation of selected mixtures on “ERAN 2/1” (by direct current, or conductive sintering (CS)) and “Impulse-BM” (high voltage discharge, or HVD) devices was used for studies of the impact of current of different harmonic composition on the processes of phase and structure formation that occur in Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems. Consolidation in CS and SPS regimes and by industrial frequency current was performed at the temperature of 1100 °C (according to Ferrum – Titanium phase diagram) during 180 s under pressure of 60 MPa with heating rate of 10 °C/s. For HVD method, compaction was performed during 30  $\mu$ s at the temperature of 1100 °C and pressure up to 600 MPa in ceramic matrix. Obtained specimens were compared by levels of their density, hardness, bending strength and loss of mass during abrasive wear.

A value of input sintering power is proposed in order to study the impact of current harmonic composition during consolidation on the structure and physico-mechanical properties of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems specimens; for HVD it is 1.3 kJ/s, for sintering by industrial frequency current – 1.65 kJ/s, CS – 3 kJ/s, and for SPS method it is 4 kJ/s. It is found out in present work, that an increase of input power during consolidation of Fe–Ti–C system powder mixture from 1.3 kJ/s to 4 kJ/s by changing current harmonic composition allows intensification of ion diffusion and liquid metal transmission processes and increasing density of consolidated specimens from ~80 % to ~98 % and hardness from ~20 HRC to

~ 50 HRC, decreasing loss of mass during abrasive wear from 30 % of mass to 7 %; and for Fe–Ti–C–B it allows increasing density from ~70 % to ~98 % and hardness from ~20 HRC to ~50 HRC, decreasing loss of mass during abrasive wear from 20 % of mass to 1.8 %.

Powder mixtures of initial 75 % Fe – 25 % TiC composition with mean particles size of 18  $\mu\text{m}$  and size of hardening TiC phase from 2 to 5  $\mu\text{m}$  and the mixtures with different content of hardening phase, which was obtained as a result of initial powders HVED treatment, were used for experimental studies of the impact of powder mixtures dispersity, phase composition and content of refractory component on physico-mechanical properties of consolidated specimens. The impact of dispersity and phase composition of powder mixture on physico-mechanical properties of Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems consolidated specimens. It is shown, that due to the impact of dispersity (70 % Fe have size of ~ 20  $\mu\text{m}$  and 25 % TiC,  $\text{Fe}_3\text{C}$  have size from 100 to 600 nm) and the presence of carbides and Ferrum intermetallic compounds in powder mixture composition, hardness of materials, consolidated by SPS method, is ~50 HRC, which is 2 times higher, then in case of using initial powder of 75 % Fe hardened by 25 % TiC with size of 5  $\mu\text{m}$ . Also it is determined, that usage of powder mixture, with 5 % of Boron carbide, allows, due to the formation of Ferrum and Titanium borides during SPS process, obtainment of consolidated specimens of Fe–Ti–C–B system with resistance to abrasive wear of 1.8 % M, which is close to the values for HSS M2 steel.

In present work it is theoretically justified and experimentally determined, that increase of heating rate from 10  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  to 20  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  allows decreasing time of Ferrum compacts densification from 60 s to 40 s and obtaining mean grain size in their structure on the level of 10  $\mu\text{m}$ , which leads to an increase of specimens hardness from 60 HRB to 85 HRB.

It is experimentally shown, that SPS of Fe–Ti–C–B system, with input power of 4 kJ/s in regime with heating rate of 20  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ , pressure of 60 MPa and isothermal holding of 1100  $^{\circ}\text{C}$  during 180 s allows, due to suppression of



volumetric diffusion, obtainment of grain size in Ferrum matrix on the level of 1  $\mu\text{m}$ , and due to full decomposition of Boron carbide, increase  $\text{Ti}_2\text{B}$  and  $\text{FeB}$  borides content from 5 % to 10 %. This allows obtainment of MMC with hardness of 60 HRC and wear resistance during abrasive wear that is 7 times higher than for Tungsten-containing HSS M2 steel.

Results, obtained in present work, allowed issuing technological methods of creation of MMC based on Fe–Ti–C and Fe–Ti–C–B systems, which are as follows:

- for obtainment of Fe–Ti–C system MMC it is recommended to use power blend, obtained by HVED treatment of initial mixture of 75 % Fe – 25 % Ti composition in kerosene with specific energy of 6.25 MJ/kg. SPS of selected powder mixture have to be performed at axial pressure of 60 MPa, heating rate of 10  $^\circ\text{C}/\text{s}$  with holding at 1100  $^\circ\text{C}$  during 180 s in vacuum. A further thermal treatment is recommended for obtained specimens, which consists of quenching in water with heating to temperature of 830  $^\circ\text{C}$  and low-temperature tempering at 220  $^\circ\text{C}$  during 120 s. This allows obtainment of material with density of  $\sim 98$  %, hardness of 53 HRC and wear resistance on the level of HSS M2 steel;

- for obtainment of MMC based on Fe–Ti–C–B is recommended to use power blend, obtained by HVED treatment of initial mixture of 75 % Fe – 20 % Ti – 5%  $\text{B}_4\text{C}$  composition in kerosene with specific energy of 5 MJ/kg. SPS of selected powder mixture have to be performed at axial pressure of 60 MPa, heating rate of 20  $^\circ\text{C}/\text{s}$  with holding at 1100  $^\circ\text{C}$  during 180 s in vacuum. Further thermal treatment is similar to thermal treatment recommended for Fe–Ti–C system. This allows obtainment of material, which have high ( $\sim 98$  %) density, hardness up to 65 HRC, bending strength of  $\sim 1500$  MPa and loss of mass during abrasive wear of  $\sim 0.2$  % of mass (which is 7 times lower than for HSS M2 steel).

Metal matrix composite of Fe–Ti–C–B, produced according to recommendations, issued in work, was used as plates for cutting polymer isolation and punches for titanium foil at the state enterprise “Experimental Production of Institute of Pulse Processes and Technologies”. According to tests results,

durability of proposed composite was at the level of HSS M2 instrumental steel, but due to the fact that Fe–Ti–C–B system materials is lower, from economical point of view it allows significant increase of enterprise profit.

**Key words:** metal matrix composite materials, ultrafine refractory particles, high density current, spark-plasma sintering, current harmonic composition, input sintering power, heating rate, capillary pressure.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Публікації у наукових фахових виданнях:

1. Sizonenko, O., Baglyuk, G., Taftai, É., Zaichenko, A., Lipyan, E., Zhdanov, A., Torpakov, A. **Pristash, N.** (2013). Dispersion and Carburization of Titanium Powders by Electric Discharge. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, [online] 52(5), pp.247-253. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-013-9520-z> [Accessed 15 Oct. 2013]. **(Журнал входить у міжнародну наукометричну базу Scopus)**

*Здобувач проводив аналіз дисперсності та морфології частинок порошку титану до та після ВЕР обробки та приймав участь у дослідженні впливу ВЕР обробки на процес карбідизації титану.*

2. Sizonenko, O., Grigoriev, E., Zaichenko, A., Lipyan, E., **Pristash, N.** and Tregub, V. (2013). High voltage electric discharge in liquid as a method of preparation of blend for carbide steels. International virtual journal for science, technics and innovations for the industry, [online] (10/2013), pp.19 – 22. Available at: [http://mech-ing.com/journal/Archive/2013/10/16\\_Sizonenko.pdf](http://mech-ing.com/journal/Archive/2013/10/16_Sizonenko.pdf). **(Журнал входить у міжнародні наукометричні бази РИНЦ та Google Scholar)**

*Здобувачем підготовлено суміші вихідних порошків, досліджено їх властивості, а також властивості після впливу високовольтним електричним розрядом.*

3. Сизоненко, О., Григор'єв, Є., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Є., **Приста́ш, М.**, Трегуб, В. (2013). Отримання карбідосталей системи Fe-Ti-B-C з використанням високовольтного розряду в рідині для підготовки шихти. Наукові нотатки. Міжвузівський збірник, №42, с.254 – 261. **(Журнал входить до переліку наукових фахових видань України, затвердженому МОН України, та у міжнародну наукометричну базу РИНЦ)**

*Здобувачем проведено дослідження структури частинок порошків системи Fe-Ti-B-C до і після ВЕР обробки. Встановлено зв'язок між*

енергією ВЕР обробки, складом отриманої шихти та властивостями консолідованих зразків.

4. Сизоненко, О., Тафтай, Э., Присташ, Н., Зайченко, А., Торпаков, Е., Жданов, А. (2013). Особенности электроразрядной обработки смесей на основе порошков Fe и Ti различного массового состава. Вісник Українського матеріалознавчого товариства, №6, с. 104 – 111. **(Журнал входить до переліку наукових фахових видань України, затвердженому МОН України, та у міжнародну наукометричну базу РИНЦ)**

*Здобувачем обрано режими ВЕР обробки, досліджено зміну дисперсності та фактору форми та встановлено взаємозв'язок морфологічних та геометричних характеристик порошку різного масового складу від режимів ВЕР обробки.*

5. Зайченко, А., Сизоненко, О., Тафтай, Э., Присташ, Н., Торпаков, А. (2014). Влияние высоковольтной обработки порошковых композиций состава Fe-Ti-C и Fe-Ti-B-C на изменение их электрического сопротивления. Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия “Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия”. Электрические контакты и электроды, с. 129 – 133. **(Журнал входить до переліку наукових фахових видань України, затвердженому МОН України, та у міжнародну наукометричну базу РИНЦ)**

*Здобувач безпосередньо приймав участь у створенні експериментального стенду та вимірюванні електричного опору порошкової шихти. Ним було встановлено зв'язок між опором порошкових композицій Fe—Ti—C і Fe—Ti—B—C та параметрами ВЕР обробки.*

6. Sizonenko, O., Torpakov, A., Zaichenko, A., Tregub, V., **Pristash, N.** (2015). Plasma technologies for obtainment of composite materials dispersion hardened by nanostructured particles. *International virtual journal for science, technics and innovations for the industry*, [online] (1/2015), pp. 32 – 35. Available

at: <http://stumejournals.com/mtm/Archive/2015/1-2015.pdf>. (Журнал входить у міжнародні наукометричні бази РИНЦ та Google Scholar)

*Здобувачем встановлено зв'язок між структурою та фізико-механічними властивостями консолідованих зразків карбідосталей.*

7. Sizonenko, O., Grigoryev, E., **Pristash, N.**, Zaichenko, A., Torpakov, A., Lypian, Y., Tregub, V., Zholnin, A., Yudin, A. and Kovalenk, A. (2016). Plasma Methods of Obtainment of Multifunctional Composite Materials, Dispersion-Hardened by Nanoparticles. *High Temperature Materials and Processes*. [online] Available at: <https://www.degruyter.com/view/j/htmp.ahead-of-print/htmp-2016-0049/htmp-2016-0049.xml> [Accessed 20 Dec. 2016].

(Журнал входить у міжнародну наукометричну базу Scopus)

*Здобувачем досліджено вплив кількості тугоплавких компонентів у складі сумішей системи Fe-Ti-C на фізичні та морфологічні характеристики шихти, отриманої шляхом ВЕР обробки. Безпосередньо автором було обрано режими та проведено консолідацію отриманої шихти.*

8. Sizonenko, O., Zaichenko, A., **Pristash, N.**, Torpakov, A. (2016). The influence of the heating rate in the process of spark-plasma sintering on the kinetics of compaction, structure formation and properties of the materials of Fe-Ti-C-B system. *Materials science. Non-equilibrium phase transformations*. Publisher: scientific technical union of mechanical engineering, [online] (4/2016), pp.3-5. Available at: <http://stumejournals.com/ms/archive/2016/4-2016.pdf>.

(Журнал входить у міжнародні наукометричні бази РИНЦ та Google Scholar)

*Здобувачем досліджено особливості іскро-плазмової консолідації порошків системи Fe-Ti-C-B із різною швидкістю нагрівання та витримки.*

9. **Присташ, Н.**, Сизоненко О., Коваленко А. (2016). Влияние скорости нагрева в процессе искро-плазменного спекания на кинетику уплотнения и структурообразование порошка железа. *Наукові нотатки Міжвузівський збірник*, 53, с. 126 – 129. (Журнал входить до переліку

**наукових фахових видань України, затвердженому МОН України, та у міжнародну наукометричну базу РИНЦ)**

*Здобувачем теоретично та експериментально досліджено вплив швидкості нагрівання під час іскро-плазмового спікання на кінетику ущільнення та структуроутворення порошку заліза.*

10. **Присташ, Н.,** Сизоненко, О., Зайченко, А. (2016). Влияние скорости нагрева в процессе искро-плазменного спекания на кинетику уплотнения, структурообразование и свойства материалов системы Fe–Ti–C–(B). *Вестник украинского материаловедческого общества*, №9, с. 19-26. **(Журнал входить до переліку наукових фахових видань України, затвердженому МОН України, та у міжнародну наукометричну базу РИНЦ)**

*Здобувачем експериментально досліджено вплив швидкості нагрівання під час іскро-плазмового спікання на структуру і властивості карбідосталей системи Fe–Ti–C–(B).*

#### **Патенти України:**

11. Сизоненко, О., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Є., **Присташ, М.,** Трегуб, В. (2015). Спосіб одержання карбідів металів перехідної групи: *Патент України на корисну модель №95795*, Бюл. №1.

*Здобувач займався теоретичним та експериментальним дослідженням зв'язку між параметрами ВЕР обробки та кількістю карбиду титану, що утворився.*

12. Сизоненко, О., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Є., **Присташ, М.,** Трегуб, В. (2015). Спосіб одержання металоматричних композиційних матеріалів: *Патент України на корисну модель №97319*, Бюл. №5.

*Здобувач обґрунтував режими консолідації та досліджував фізико-механічних властивостей консолідованих зразків.*

13. Сизоненко, О., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Є., **Присташ, М.**, Трегуб, В. (2016). Спосіб одержання карбідів металів перехідної групи: *Патент України на винахід №111396*, Бюл. №8.

*Здобувач займався теоретичним та експериментальним дослідженням зв'язку між параметрами ВЕР обробки та кількістю карбіду титану, що утворився.*

14. Сизоненко, О., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Є., **Присташ, М.**, Трегуб, В. (2016). Спосіб одержання металоматричних композиційних матеріалів: *Патент України на винахід №111411*, Бюл. №8.

*Здобувач обґрунтував режими консолідації та досліджував фізико-механічних властивостей консолідованих зразків.*

#### **Апробація результатів дисертації:**

15. Сизоненко, О., Григорьев, Е., Тафтай, Э., Липян, Е., Зайченко, А., **Присташ, Н.**, Жданов, А. (2013). Синтез композиционных металл-углеродных порошков при высоковольтных электрических разрядах. *Материалы XVI Междунар. научной конференции: Физика импульсных разрядов в конденсированных средах. Николаев*, с. 164 – 167. (Форма участі - очна)

16. Сизоненко, О., Григорьев, Е., Баглюк, Г., Зайченко, А., Липян, Е., Торпаков, А., **Присташ, Н.**, Трегуб, В. (2013). Получение карбидосталей системы Fe–Ti–V–C с использованием высоковольтного разряда в жидкости для подготовки шихты. *Материалы X Междунар. научной конференции: Импульсные процессы в механике сплошных сред. Николаев*, с. 142 – 145. (Форма участі - очна)

17. Сизоненко, О., Тафтай, Э., Торпаков, А., Зайченко, А., **Присташ, Н.**, Липян, Е., Жданов, А. (2013). Особенности электроразрядного измельчения и изменения фазового состава смесей порошков на основе

железа и титана. *Материалы X Международ. научной конференции: Импульсные процессы в механике сплошных сред. Николаев*, с. 128 – 131.

(Форма участі - очна)

18. Сизоненко О., Григорьев, Е., Зайченко, А., Липян, Е., Торпаков, А., **Присташ, Н.** (2013). Влияние подготовки порошков высоковольтными электрическими разрядами к консолидации на свойства карбидостали. *Международная конференция High Mat Tech. Тезисы докладов. Киев*, С.135.

(Форма участі - заочна)

19. Сизоненко, О., Григорьев, Е., Зайченко, А., Торпаков, А., Юрлова, М., **Присташ, Н.** (2014). Искро-плазменное спекание порошковых металломатричных композитов. *Международная конференция «Порошковая металлургия: Современное состояние и будущее». Тезисы докладов. Киев*, с. 43.

(Форма участі - очна)

20. Сизоненко, О., Григорьев, Е., Зайченко, А., Липян, Е., Торпаков, А., Юрлова, М., **Присташ, Н.** (2014). Карбидостали, дисперсноупрочненные тугоплавкими соединениями TiC, TiB, TiB<sub>2</sub>. *IV-я Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений» Труды конференции. Киев*, с. 86. (Форма участі - очна)

21. Трегуб, В., Сизоненко, О., **Присташ, Н.** (2015). Применение высококонцентрированных потоков энергии для получения износостойких материалов на основе Fe и Ti. *Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування: матеріали 6 Міжнародної науково-практичної конференції. Херсон*, с. 217. (Форма участі - очна)

22. **Присташ Н.**, Зайченко А., Коваленко, А. (2016). Влияние скорости нагрева в процессе искро-плазменного спекания на твердость и износостойкость борсодержащих карбидосталей. *Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування: матеріали 7 Міжнародної науково-практичної конференції. Херсон*, с. 198.

(Форма участі - очна)



## ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень та термінів	24
Вступ.....	27
1. Аналіз сучасних методів отримання металоматричних композиційних матеріалів.....	33
1.1 Методи синтезу ультрадисперсних компонентів для ММК .....	37
1.2 Методи консолідації ультрадисперсних ММК.....	41
1.3 Постановка задач досліджень.....	47
2. Вибір матеріалів та методів досліджень.....	49
2.1 Вибір вихідних матеріалів .....	49
2.2 Методика досліджень морфологічних характеристик порошку та мікроструктури консолідованих зразків .....	51
2.3 Методика рентгеноструктурного аналізу .....	53
2.4 Методика досліджень фізичних та технологічних характеристик порошку .....	54
2.5 Обладнання для консолідації .....	57
2.6 Вибір режиму консолідації.....	63
2.7 Визначення сили струму, необхідної для консолідації сумішей різного масового складу.....	64
2.8 Методики досліджень властивостей консолідованого матеріалу	72
3. Дослідження особливості впливу струму різного гармонічного складу на властивості консолідованих матеріалів.....	76

	22
3.1 Вибір режимів консолідації струмом різного гармонічного складу .....	76
3.2 Фізико-механічні властивості ММК, отриманих пропусканням струмів різного гармонійного складу .....	77
3.3 Залежність фізико-механічних властивостей консолідованих зразків від введеної потужності спікання .....	83
3.4 Висновки за розділом 3.....	88
4. Вплив дисперсності, фазового складу та кількості тугоплавких компонентів у складі шихти на фізико-механічні властивості консолідованих зразків.....	89
4.1 Фізико-механічні властивості консолідованих зразків з різним вмістом тугоплавких компонентів .....	89
4.2 Вплив швидкості нагрівання у процесі ІПС на кінетику ущільнення та структуроутворення порошку заліза.....	99
4.3 Визначення зміни капілярного тиску при ІПС порошку заліза ..	113
4.4 Висновки за розділом 4.....	116
5. Вплив швидкості нагрівання у процесі іпс на структуроутворення та властивості матеріалів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V .....	118
5.1 Вплив швидкості нагрівання у процесі ІПС на структуру та властивості консолідованих зразків систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V.....	118
5.2 Вплив часу витримки у процесі ІПС на структуру та властивості консолідованих зразків системи Fe–Ti–C–V .....	125
5.3 Рекомендації та впровадження отриманих результатів.....	127
5.4 Висновки за розділом 5.....	129

	23
Висновки.....	130
<b>Додаток А.</b> Акт застосування результатів досліджень кандидатської дисертації М.С. Присташа на підприємстві «Експериментальне виробництво інституту імпульсних процесів і технологій».....	132
<b>Додаток Б.</b> Акт про використання результатів дисертаційної роботи в учбовому процесі Національного університету імені адмірала Макарова	134
<b>Додаток В.</b> Список опублікованих праць здобувача за темою дисертації.....	136
Перелік посилань.....	143

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

FAPAS – Field Activated Pressure Assisted Synthesis;

FAST – Field Activated Sintering Technic;

HRC – твердість за Роквеллом;

RIR – Reference Intensity Ratio

ВЕВ – високоенергетичні методи впливу;

ВЕС – високовольтне електроспікання;

ГДП – гаряче динамічне пресування;

ГП – гаряче пресування;

ПС – іскро-плазмове спікання;

КС – кондуктивне спікання;

ММК – металоматричні композиційні матеріали;

ПЗ – програмне забезпечення;

СВТ – спікання під високим тиском;

СК – спікання ковкою;

$A$  – константа дислокаційного закону повзучості, МПа·с;

$D_s$  – середній діаметр частинок порошку м;

$D_s$  – коефіцієнт поверхневої дифузії, м<sup>2</sup>/с;

$D_{gb}$  – коефіцієнт зернограничної дифузії, м<sup>2</sup>/с;

$[D_{gb} \delta_{gb}]_0$  – передекспоненційний множник для зернограничної дифузії, м<sup>3</sup>/с;

$[D_s \delta_s]_0$  – передекспоненційний множник для поверхневої дифузії, м<sup>2</sup>/с;

$E_l$  – введена потужність спікання;

$F_{\max}$  – максимальний діаметр частинок порошку м;

$F_{\min}$  – мінімальний діаметр частинок порошку м;

$G$  – величина розміру зерна, м;

$G^{fd}$  – швидкість зростання розміру зерна, м/с;

$G_0^{fd}$  – швидкість росту розміру зерна повністю щільного матеріалу, м/сd – діаметр зразка, м;

$I$  – сила струму, А;

$P$  – механічне навантаження, Па;

$P_L$  – локальний тиск спікання, МПа;

$P_l$  – капілярний тиск;

$Q_{cr}$  – енергія активації процесу переповзання дислокації, кДж/моль;

$Q_{gb}$  – енергія активації для зернограничної дифузії, кДж/моль;

$Q_s$  – енергія активації для поверхневої дифузії, кДж/моль;

$R$  – універсальна газова стала, Дж / (К·моль);

$R_z$  – електричний опір засипки, Ом;

$R_T$  – значення електричного опору при температурі  $T$ , Ом;

$R_{II}$  – початкове значення опору порошкової суміші, Ом;

$R_{Te}$  – значення електричного опору суміші при температурі  $T$ , Ом;

$S$  – площа перетину засипки, м<sup>2</sup>;

$T$  – температура, °С;

$U$  – напруга, В;

$V$  – об'єм, см<sup>3</sup>;

$W_{\text{пит}}$  – питома енергія обробки, МДж/кг;

$W$  – еквівалентна швидкість деформації, МДж/(м<sup>3</sup> · с);

$a$  – мала напіввісь зерна, м;

$a_p$  – мала напіввісь пори, м;

$a_z$  – радіус зразка, м;

$c$  – велика напіввісь зерна, м;

$c_p$  – велика напіввісь пори, м;

$d_m$  – міжплощинна відстань, м;

$di/dt$  – швидкість наростання струму, А/с;

$e$  – швидкість зміни об'єму, м/с;

$h$  – висота циліндричного тіла, м;

$h_z$  – товщина зразка, м;

$l$  – висота засипки, м;

$m$  – константа дислокаційного закону повзучості;

$m$  – маса порошку, кг;

$m_3$  – маса зразка, кг;

$r_0$  – середній радіус частинки порошку, м;

$s$  – питома поверхня порошку, м<sup>2</sup>/кг;

$\alpha$  – поверхневий натяг, Дж/м<sup>2</sup>;

$\alpha_t$  – температурний коефіцієнт опору матеріалу провідника, °С<sup>-1</sup>;

$\gamma_k$  – густина компактного матеріалу, г/см<sup>3</sup>;

$\delta_{ij}$  – символ Кронекера;

$\delta_{gb}$  – товщина границі зерна, м;

$\delta_s$  – товщина дифузійної зони, м;

$\xi$  – ступінь сферичності пори;

$\eta$  – коефіцієнт зсувної в'язкості

$\eta_m$  – коефіцієнт зсувної в'язкості

$\theta$  – поруватість;

$\zeta$  – коефіцієнт об'ємної в'язкості

$\rho$  – питомий електричний опір, Ом·м;

$\rho_{нас}$  – насипна густина порошку, г/см<sup>3</sup>;

$\sigma_{max}$  – межа міцності, Па;

$\tau$  – час спікання, с;

$\nu$  – коефіцієнт Пуассона;

$\varphi$  – двогранний кут;

$\varphi_3$  – зсувна в'язкість, Г/(см·с);

$\psi$  – об'ємна в'язкість, Г/(см·с);

$\Omega$  – атомний об'єм, м<sup>3</sup>; %М – втрата ваги, %;

$\bar{\omega}$  – швидкість нагрівання °С / с;

## ВСТУП

### Актуальність теми дослідження

Одним із ключових напрямків сучасного матеріалознавства є створення та вдосконалення існуючих методів отримання нових конструкційних матеріалів із високими функціональними та фізико-механічними властивостями. Актуальність цього напрямку досліджень з кожним роком підвищується у зв'язку з дефіцитом сировини для синтезу основних легуючих елементів для зносостійких матеріалів (вольфрам, молібден, кобальт та ін.), а також відсутністю в Україні розроблювальних родовищ цих стратегічних матеріалів та їх висока вартість на зовнішньому ринку.

Значний внесок у пошук шляхів і принципів створення матеріалів з підвищеними функціональними властивостями внесли вітчизняні та закордонні вчені: Г.А. Скороход, М.С. Ковальченко, М.Б. Штерн, О.І. Райченко, В.В. Баглюк, В.А. Маслюк, А.В. Рагуля, О.П. Уманський, Г.Г. Сердюк, В.Д. Рудь, А.Л. Максименко, Ю.Г. Гуревич, І.Д. Биков, В.О. Потапенко, В.С. Поліщук, С.С. Кіпарісов, Є.Г. Григор'єв, Б.А. Калінін, М. Tokita, D.Y Kim, A.C.F Cocks и J Ma.

Аналіз робіт показав, що використання металоматричних композиційних матеріалів (ММК) на основі заліза (класу карбідосталей) з рівномірно розподіленими тугоплавкими частинками ультрадисперсного діапазону дає змогу отримати матеріали з високими функціональними властивостями. При цьому їх собівартість в рази менша від собівартості матеріалів на основі високолегованих сталей.

Для збереження ультрадисперсних структур у металоматричних композитах все ширше використовуються технологічні процеси обробки матеріалів електричним струмом високої щільності. Вони дозволяють забезпечити високі швидкості нагрівання, зменшити час витримки при максимальній температурі та отримувати компакти з більшою відносною щільністю та більш тонкою структурою, ніж при використанні традиційних

методів консолідації, таких як гаряче та ізостатичне пресування. До таких методів впливу відноситься метод іскро-плазмового спікання (ІПС), який дозволяє отримати матеріали високої щільності за короткий проміжок часу та при незначному (до 60 МПа) механічному тиску. Однак, у наявній літературі не достатньо даних, які б дозволили керувати процесом створення ММК систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V в умовах ІПС.

Тому створення ММК систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V з високими фізико-механічними властивостями за рахунок керування процесами фазо- та структуроутворення у матеріалі в умовах іскро-плазмового спікання є актуальною задачею, як у науковому, так і прикладному застосуванні.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота є частиною досліджень, що виконувалися в Інституті імпульсних процесів та технологій (ІПТ) НАН України, в рамках державних науково-дослідних робіт за темами: «Розробка нового методу електророзрядного синтезу композиційних порошків, що мають у своєму складі вуглець та метали, та макетів обладнання для їх іскро-плазмового спікання» (№ ДР 0110U002560), «Розробка методології диспергування, активації надтвердих та вуглецевовмістних порошків та синтезу композиційних ультрадисперсних порошків карбідів і боридів заліза і титану висококонцентрованими потоками енергії» (№ ДР 0113U000625), «Розробка фізико-технологічних засад отримання високозносітьких металоматричних композитів на основі сплавів алюмінію, титану та заліза з використанням високовольної електророзрядної обробки та іскро-плазмового спікання» (№ ДР0116U003206), «Розробка імпульсних технологій отримання високозносітьких дисперснозміцнених металоматричних композиційних матеріалів на основі сплавів алюмінію, титану та заліза» (№ ДР0116U002969).

**Мета і завдання дослідження.** Метою даної роботи є розробка фізико-технологічних засад отримання металоматричних композитів систем Fe–Ti–C



та Fe–Ti–C–В з високими фізико-механічними характеристиками в умовах іскро-плазмового спікання.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні завдання:

1. Дослідити вплив гармонійного складу струму під час консолідації на структуру та фізико-механічні властивості зразків систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–В;

2. Вивчити вплив складу шихти на фізико-механічні властивості консолідованих матеріалів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–В;

3. Теоретично та експериментально встановити закономірності впливу швидкості нагрівання під час ПС на кінетику ущільнення, структуроутворення та фізико-механічні властивості металоматричних композитів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–В;

4. Розробити технологічні прийоми створення металоматричних композитів на основі систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–В методом ПС з високими показниками твердості та стійкості до абразивного зношування.

**Об'єкт дослідження** – процеси фазо- та структуроутворення, що протікають у системах Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–В в умовах іскро-плазмового спікання.

**Предмет дослідження** – порошкові металоматричні композиційні матеріали систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–В та їх фізико-механічні властивості.

**Методи дослідження:** математичне моделювання, рентгенофазовий аналіз, оптична та електронна мікроскопії, визначення фізико-механічних властивостей матеріалів (міцність на вигин, твердість), триботехнічні випробування в умовах тертя без мастильного матеріалу на повітрі. Для обробки результатів досліджень використовувалось сучасне програмне забезпечення.

Експериментальну частину досліджень реалізовано на сучасному науково-дослідному устаткуванні Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України, Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Національного університету кораблебудування імені адмірала

Макарова та Національного технічного університету «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. При узагальненні результатів теоретичних та експериментальних досліджень вперше встановлено зв'язок між збільшенням введеної потужності з 1,3 кДж/с до 4 кДж/с шляхом зміни гармонійного складу струму при електрострумовій консолідації із змінами структури та фізико-механічних властивостей ММК класу карбідосталей систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B, що дало змогу збільшити щільність консолідованих матеріалів з ~80 до 98 % від теоретичної, твердість з ~35 HRC до ~50–60 HRC, та підвищити стійкість проти абразивного зношування у 7 разів у порівнянні зі швидкоріжучими сталями.

2. На основі розрахунків континуальної теорії спікання доведено та експериментально підтверджено, що збільшення швидкості нагрівання під час ПС порошку заліза з 10 °C/с до 20 °C/с дозволяє зменшити час ущільнення з 60 с до 40 с, збільшити капілярний тиск з 0,5 МПа до ~2 МПа та збільшити твердість з 60 до 85 HRB за рахунок отримання більш дрібнозеренної структури.

3. Вперше встановлено, що зміна швидкості нагрівання з 10 °C/с до 20 °C/с при ПС консолідації композитів системи Fe–Ti–C–B із введеною потужністю 4 кДж/с за рахунок інтенсифікації процесів боридоутворення дозволяє підвищити їх щільність до 98 % від теоретичної, та твердість до ~ 60 HRC

### **Практичне значення отриманих результатів.**

1. Металоматричний композит системи Fe–Ti–C–B, виготовлений за рекомендаціями, які представлено в дисертаційній роботі, було використано в ролі пластин для різання полімерної ізоляції та пробійників титанової фольги на підприємстві «Експериментальне виробництво Інституту імпульсних процесів і технологій» (Акт застосування від 14 червня 2017). За результатами випробувань стійкість представленого композиту була на рівні

інструментальної сталі Р6М5, але за рахунок того, що вартість матеріалу системи Fe–Ti–C–V менша, з економічної точки зору, це дозволить значно збільшити прибуток виробництва.

2. Отримані здобувачем науково-практичні результати використовуються під час підготовки фахівців за спеціальністю «Композиційні та порошкові матеріали, покриття» на кафедрі матеріалознавства та технології металів Інституту комп'ютерних та інженерно-технологічних наук Національного університету кораблебудування у лекційному курсі дисциплін «Особливості виробництва порошкових матеріалів і композитів», «Обладнання підприємств порошкової металургії» (Акт застосування від 16 червня 2017).

3. Результати роботи з обробки порошкових сумішей висококонцентрованими потоками енергії використовуються в учбовому процесі під час підготовки фахівців за спеціальністю «Техніка та електрофізика високих напруг» на кафедрі Імпульсних процесів і технологій Інституту автоматики та електротехніки НУК у лекційному курсі дисциплін «Розрядно-імпульсні технології» (Акт застосування від 16 червня 2017).

**Особистий внесок здобувача.** У дисертаційну роботу ввійшли наукові результати, отримані особисто автором. Автору належить вибір об'єктів, розробка методик досліджень, теоретичне обґрунтування режимів консолідації, проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, формулювання практичних рекомендацій для впровадження розроблених матеріалів у виробництво. Постановка мети, задач досліджень, обговорення отриманих результатів та формулювання загальних висновків виконано спільно з науковим керівником. Рентгенофазові дослідження порошкових та консолідованих матеріалів, а також визначення міцності на згин, зносостійкості та електронна мікроскопія були виконані спільно зі спеціалістами Національного університету кораблебудування ім. адм. Макарова, м. Миколаїв, Національного технічного університету «Київський

політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ та Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ.

### **Апробація результатів дисертації**

Роботу виконано в Інституті імпульсних процесів та технологій НАН України. Основні наукові положення дисертації було доповідано на науково-технічних конференціях: XVI Міжнародна наукова конференція «Фізика імпульсних розрядів у конденсованих середовищах» (м. Миколаїв, 2013), X Міжнародна наукова конференція «Імпульсні процеси в механіці суцільних середовищ» (м. Миколаїв, 2013), Міжнародна конференція «High Mat Tech» (м. Київ, 2013), X Міжнародний конгрес «Машини. Технології. Матеріали» (м. Варна, 2013), Міжнародна конференція «Порошкова металургія. Сучасний стан та майбутнє» (м. Київ, 2014), IV Міжнародна Самсонівська конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук» (м. Київ, 2014), 6 Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування» (м. Херсон, 2015, 2016), Міжнародна наукова конференція «Матеріалознавство. Нерівноважні фазові перетворення» (м. Варна, 2015, 2016).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 10 статей у наукових фахових виданнях, що входять до переліку наукових фахових видань України, затвердженому МОН України та до міжнародних наукометричних баз даних Scopus, Google Scholar, РИНЦ. Отримано два патенти України на корисну модель та два патенти України на винахід, опубліковано вісім тез доповідей до наукових конференцій.

**Об'єм і структура дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, додатків та списку використаних джерел. Викладена на 6,5 авторських сторінках (4,6 основного тексту), включає 74 рисунки, 8 таблиць, 3 додатки, список використаних джерел із 156 найменувань.

## 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ МЕТАЛОМАТРИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розвиток нових технологій супроводжується зростаючим із кожним роком дефіцитом сировини для синтезу основних легуючих елементів для зносостійких матеріалів (вольфрам, молібден, кобальт та ін.), а також відсутність в Україні розроблювальних родовищ цих стратегічних матеріалів та їх висока вартість на зовнішньому ринку роблять вкрай актуальною задачу створення нових конструкційних матеріалів із високими функціональними та фізико-механічними властивостями [1]. Вирішити цю проблему можливо шляхом розробки й просування на ринок нових технологічних підходів отримання більш дешевих металоматричних композиційних матеріалів з підвищеною міцністю та зносостійкістю для застосування в машинобудуванні, авіаційній та ракетній техніці.

Металоматричні композиційні матеріали – це клас гетерофазних конструкційних матеріалів, які складаються з пластичної металевої матриці та високомодульних, високоміцних наповнювачів [2 – 3]. Такий склад дає ММК унікальне поєднання властивостей: високі значення питомої жорсткості, в'язкості руйнування, електро- та теплопровідності, зносостійкості тощо [5 – 8].

Вибір складу металоматричних композитів залежить від умов їх застосування, вони можуть бути армовані волокнами, шаруваті та дисперснозміцнені. З урахуванням розмірів і розподілу зміцнюючої фази чи армуючих компонентів у кожному класі можливо виділити підкласи [9 – 10]:

- наноструктуровані: розмір частинок, товщина волокон чи шарів менш ніж 100 нм;
- субмікроструктуровані: розмір компонентів менш ніж 1 мкм;
- мікроструктуровані: розмір компонентів порядку 1 мкм;
- макроструктуровані: макроскопічні розміри компонентів мають порядок одного міліметра.

Для отримання матеріалів із високою зносостійкістю використовують дисперснозміцнені ММК, в яких матриця є основним елементом, що несе навантаження, а дисперсні частинки гальмують в ній рух дислокації. Висока міцність залежить від розміру частинок, та рівномірному їх розподілі в матриці. Оптимальний вміст зміцнюючої фази для різних матеріалів неоднаковий, але зазвичай не перевищує 5 – 30 % (об'єму) [9 – 10].

Дисперснозміцнені композити можуть бути отримані на основі більшості застосовуваних в техніці металів і сплавів, в ролі зміцнюючої фази застосовують дисперсні частинки тугоплавких фаз типу  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $BN$ ,  $SiC$ ,  $W_4C$ , що мають малу щільність і високий модуль пружності [10 – 12].

Використання в ролі зміцнюючих фаз стабільних тугоплавких сполук (оксиди торію, гафнію, індію), дозволяє зберегти високу міцність матеріалу при високих температурах. Тому такі матеріали застосовують як жароміцні. Найбільш високу жароміцність мають сплави на основі нікелю з 2-3 об'єму. % двооксиду торію або двооксиду гафнію. Матриця цих сплавів зазвичай  $\gamma$ -твердий розчин  $Ni + 20\% Cr$ ,  $Ni + 15\% Mo$ ,  $Ni + 20\% Cr$  і  $Mo$ . Широке застосування отримали сплави ВДУ-1 (нікель, зміцнений двоокисом торію), ВДУ-2 (нікель, зміцнений двоокисом гафнію) і ВД-3 (матриця  $Ni + 20\% Cr$ , зміцнена окисом торію). Ці сплави мають високу жароміцність, яка при температурі 1200 °С для сплаву ВДУ-1 має значення  $\sim 75$  МПа, а для сплаву ВД-3  $\sim 65$  МПа [12 – 16].

Широке застосування знайшли дисперснозміцнені ММК на основі  $Al$ , або САП (спечений алюмінієвий порошок). САП складається з  $Al$  і дисперсних добавок  $Al_2O_3$ , що гальмують рух дислокацій та підвищують міцність сплаву. Вміст  $Al_2O_3$  в САП коливається від 6 до 9 % (САП-1), та до 13 до 18 % (САП-3). Щільність цих матеріалів дорівнює щільності  $Al$ , але вони не поступаються йому по корозійній стійкості, а по тривалості міцності вони перевершують деформовані алюмінієві сплави: САП-1:  $\sigma_B = 300$  МПа,  $\delta = 8\%$ . САП-3:  $\sigma_B = 400$  МПа,  $\delta = 3\%$ . Використання в ролі зміцнюючої фази карбиду кремнію ( $AK9 + 4\% SiC$ ,  $A99 + 10\% Ti + 5\% SiC$ ) дозволяє

збільшити зносостійкість алюмоматричних композитів на 16 – 25 % відносно антифрикційних сплавів АОМ 20-1 (20 % Sn, 1% Си) [12 – 14, 17 – 20].

Найбільш ефективними для зміцнення берилію є оксид  $\text{BeO}$  і карбід  $\text{Be}_2\text{C}$ . Тимчасовий опір ММК  $\text{Be} - \text{BeO}$  підвищується з збільшенням вмісту оксиду, при цьому ефективність зміцнення зростає з підвищенням температури. Застосування карбиду берилія  $\text{Be}_2\text{C}$  як зміцнюючої фази дозволяє підвищити жароміцність берилію при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в 3 рази, а при  $730\text{ }^\circ\text{C}$  - більше ніж в 5 разів. Також, завдяки високому коефіцієнту розсіювання нейтронів, високому модулю пружності та низькій щільності ММК на основі берилію є перспективним матеріалом в реакторобудуванні, а також в ролі армуючих елементів в композиційних матеріалах з підвищеним питомим модулем пружності. [21].

Незначна розчинність кисню в магнії дає можливість зміцнювати його оксидами. Найбільший ефект досягається при введенні оксиду магнію  $\text{MgO}$  в кількості до 1%. Подальше підвищення вмісту цього оксиду практично не змінює тимчасовий опір, але істотно зменшує пластичність. ММК  $\text{Mg} - \text{MgO}$  володіють низькою щільністю, високою довготривалою міцністю і високим опором повзучості при нагріванні. Застосування цих матеріалів обмежено низькою корозійною стійкістю в морській воді, а також на повітрі при температурах вище  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Найбільш перспективним є використання ММК на основі магнію в авіації, ракетній і ядерній техніці [21 – 22].

ММК на основі кобальту та його сплавів із хромом, молібденом і вольфрамом зміцнюються оксидом торію  $\text{ThO}_2$ , вміст якого знаходиться в діапазоні від 2 до 4 %. При температурах нижче  $470\text{ }^\circ\text{C}$  ММК на основі кобальту мають більш високий тимчасовий опір і меншу пластичність, ніж ММК на основі нікелю. При високих температурах властивості кобальтових і нікелевих ММК відрізняються не суттєво. Введення невеликих добавок цирконію в кобальтову матрицю підвищує пластичність, тимчасову і тривалу межу міцності. Легування хромом і нікелем істотно підвищує жаростійкість

кобальту, що дозволяє використовувати ММК при температурах до 1100 °С. Дисперснозміцнені матеріали на основі кобальту і його сплавів застосовують для виготовлення лопаток газових турбін авіаційних двигунів, а також деталей, що працюють при підвищених температурах в парах ртуті [23 – 28].

Для зміцнення хрому та його сплавів використовується оксид магнію MgO або оксид торію ThO<sub>2</sub>. ММК на основі сплаву 99,5 % Cr і 0,5 % Ti, зміцнений 6 % MgO, називається хром – 30; на основі сплаву 97 % Cr, 2,5 % V і 0,5 % Si, зміцнений 3 % MgO – хром – 90, а на основі 93,5 % Cr, 2,5 % V, 1 % Si, 0,5 % Ti, 2 % Ta і 0,5 % C, зміцнений 3 % MgO – хром – 90 S. Основне призначення ММК на основі хрому – конструкційні матеріали для деталей, що працюють при високих температурах в окислювальному середовищі. Висока ерозійна стійкість цих ММК під дією потужних теплових потоків робить їх перспективними матеріалами для сопел плазмотронів [21 – 28].

Вольфрам представляє великий інтерес для техніки, як основа конструкційних матеріалів, які працюють при температурах вище 2273 К, його дисперсне зміцнення може бути здійснено карбідами, нитридами і оксидами. Присутність дисперсних частинок стабілізує структуру, підвищує температуру початку рекристалізації вольфраму і забезпечує високі механічні властивості. Найбільш ефективно підвищують міцнісні властивості вольфраму карбіди. Зміцнення карбідами застосовують в поєднанні з твердорозчинним зміцненням за рахунок легування ренієм, ніобієм, танталом, молібденом. Широке застосування отримали вольфрамові ММК з оксидами, зокрема, з оксидами торію. При введенні оксидів в тверді розчини вольфраму з ренієм підвищуються характеристики міцності ММК при кімнатній і помірних температурах, і зростає пластичність. Присутність в вольфрамі оксидів (ThO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) підвищує його жароміцність [29].

В ролі дисперснозміцнених ММК використовують мікролеговані конструкційні сталі і мартенситно-старіючі сталі. Мікролеговані конструкційні сталі містять невеликі кількості Ti, V, Zr, Nb, які утворюють з



вуглецем і азотом тверді дисперсні частинки карбонітридів. Розчинений в залізі алюміній утворює з азотом тверді частинки AlN. Склад мартенситно-старіючих сталей обирають таким чином, що при старінні у безвуглецевій мартенситній матриці утворюються тверді інтерметалідні з'єднання типу  $Ni_3Ti$ ,  $FeAl$  і ін., що сприяють зміцненню [12, 22, 23].

На даний час активно проводяться роботи по створенню нових технологій одержання високозносостійких дисперснозміцнених матеріалів і виробів, особливість яких полягає у використанні ультрадисперсних компонентів. Значний інтерес до ультрадисперсних металоматричних композитів обумовлений тим, що їх конструкційні та функціональні властивості значно відрізняються від властивостей крупнозернистих аналогів. Зі зменшенням розміру структурних компонентів підвищується міцність, в тому числі, зі збереженням пластичності, проявляється ефект низькотемпературної і високошвидкісної надпластичності [24, 25]. З літературних джерел відомо, що ММК класу карбідосталей на основі заліза  $Fe-Ti-C$  та  $Fe-Ti-C-V$  з рівномірно розподіленими твердими фазами  $TiC$ ,  $Ti_2V$  та  $FeV$  [30 – 42] мають високими показники зносостійкості, міцності та твердості, при цьому їх собівартість в рази менша від вольфрамівмісних матеріалів та швидкорізальних сталей. Однак, для отримання ультрадисперсних ММК цих систем необхідно вирішувати наступні задачі: синтез частинок необхідного розміру, використовуючи доступні технології, та розробити методи консолідації, що дозволять отримати матеріали високої відносної густини з однорідною структурою та забезпечити збереження нооструктурних елементів в діапазоні дії розмірного ефекту [43, 44].

### **1.1 Методи синтезу ультрадисперсних компонентів для ММК**

Для отримання ультрадисперсних зміцнюючих частинок доцільним є використання високоенергетичних методів впливу (ВЕВ) [45]. До ВЕВ слід віднести такі методи впливу, при яких енергію, що передається речовині,

можливо порівняти з енергією міжатомних зв'язків у об'ємі матеріалу. Однак, якщо створити та підтримувати такий вплив, то речовина, що підлягає обробці, розкладеться на атоми та втратить свої властивості. Тому у прикладних задачах ВЕВ повинен бути обов'язково локалізованим у часі та пространстві: короткочасним (імпульсним) та надшвидким, щоб за високої концентрації впливу забезпечити макроскопічний ефект.

За своєю фізичною природою ВЕВ створює в речовині взаємопов'язані силовий, тепловий та деформаційний впливи, однак способи їх створення сильно відрізняються за технологією і можуть призводити до деформації, руйнації та консолідації матеріалів.

Основні методи високоенергетичного синтезу дисперснозміцнюючих ультрадисперсних частинок для отримання ММК поділяються на дві групи: фізичні та хімічні. До фізичних відносяться механічне подрібнення, розпилення, конденсація з парової фази у вакуумі чи в інертному газі з пониженим тиском. До хімічних методів відноситься електричне диспергування з утворенням колоїдних розчинів при електричному розряді у рідині, метод відновлення та інші. Також використовуються комбіновані методи, при яких під дією фізичних та хімічних факторів відбувається подрібнення, активація та хімічні реакції між матеріалом та середовищем. До таких методів можна віднести високовольтний електричний розряд у рідині [46, 47].

Основою механічного синтезу є механічна обробка твердих сумішей, при якій проходить подрібнення та пластична деформація сумішей, пришвидшується перенос маси речовини, а також відбувається перемішування компонентів на атомарному рівні, активується хімічна взаємодія твердих реагентів. У результаті механічного впливу у приконтактних зонах твердої речовини утворюється поле напруг. Релаксація його може проходити шляхом виділення тепла, утворенням нових поверхонь, виникненням різних дефектів у кристалах, збудженням хімічних реакцій у твердій фазі.

Механічне стирання є найбільш продуктивним методом отримання ультрадисперсних компонентів ММК. У результаті механічного стирання та механічного сплавлення може відбуватися повна розчинність у твердому стані таких елементів, взаємна розчинність яких у рівноважних умовах дуже мала. При механічному стиранні утворюються зерна діаметром 20 – 30 нм, а їх кількість зростає зі збільшенням часу стирання.

Для розмолу та механохімічного синтезу застосовують планетарні, шарові та вібраційні млини. Середній розмір частинок, що отримують, складає від 200 до 5 нм [48–50].

Існує також вид механічного впливу, котрий одночасно створює умови для синтезу кінцевого продукту та для його диспергування – це ударна хвиля. За допомогою ударно-хвильової обробки сумішей графіту з металами отримують порошки карбідів металів розміром до 10 нм [51, 52].

Диспергування у рідкій фазі – це розпилення, під час якого струмінь рідини розбивається на дрібні краплі при взаємодії з диском, що швидко обертається, чи під час пропускання через дрібні отвори під тиском.

Диспергування представляє інтерес для технології тонкого здрібнення як операція підготовки, бо параметри вихідних матеріалів дуже сильно впливають на характеристики ультрадисперсного середовища. В окремих випадках диспергування забезпечує отримання ультрадисперсних частинок. Ефект диспергування твердих та крихких матеріалів може бути посилено за рахунок поверхнево-активних речовин.

Стан матеріалу після диспергування є проміжним між кристалічним і аморфним. Властивості таких матеріалів залежать від характеру дефектів, їх кількості та типу взаємодії між ними [53 – 55].

Достатньо перспективним методом отримання ультрадисперсних матеріалів є підрив надтонких дротів за рахунок пропускання крізь них току великої щільності. Причинами диспергування є сили Кулона і джоулеве тепло, що призводить до часткового випаровування провідника. Даний метод дозволяє отримувати порошки з підвищеним енерговмістом і високою

дефектністю за рахунок високих швидкостей охолодження, що призводить до їх підвищеної активності у різних процесах. Таким способом отримують частинки розміром від 20 до 50 нм. На стадії розльоту провідника можливі хімічні реакції з навколишнім середовищем, якщо вона хімічно активна [56 – 58].

Методи, що основані на процесах випаровування та конденсації, відрізняються різним способом вводу матеріалу, що випаровується, способом вводу енергії, робочим середовищем, організацією процесу конденсації та дозволяють отримувати ультрадисперсні матеріали, що мають розміри від 10 нм до 100 нм. Порошки вихідних матеріалів попередньо диспергують, а потім випаровують у потоці низькотемпературної плазми у поєднанні з графітом з подальшим осадженням у реакторі. Висока температура (приблизно  $7 \cdot 10^3$  К) та швидке охолодження парогазової суміші ( $10^5 - 10^7$  °С/с) ініціюють протікання хімічних реакцій та забезпечують формування ультрадисперсних частинок [59 – 61].

Новий підход в отриманні ультрадисперсної та наноструктурованої шихти для створення ММК спостерігається при використанні високовольтного електричного розряду (ВЕР) для обробки порошкових сумішей [62 – 63]. Він полягає в тому, що зміцнюючі добавки (зокрема – TiC, TiB<sub>2</sub>) не вводяться механічно у порошкову суміш в ролі додаткового компоненту при змішуванні порошків, як у відомих методах, а отримуються в результаті реакційного синтезу під впливом мікроплазмових розрядів при ВЕР обробці елементарних порошків у вуглеводневій рідині. Так, у роботі [39] наведено технологічну схему отримання шихти для ММК систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B, що мають у своєму складі зміцнюючі тугоплавкі компоненти розміром від 100 нм до 600 нм, шляхом ВЕР обробки суміші вихідних порошків заліза, титану та карбиду бору в гасі.

## 1.2 Методи консолідації ультрадисперсних ММК

Ключовою стадією отримання дисперснозміцнених ММК є процес консолідації. У зв'язку з необхідністю збереження ультрадисперсних компонентів у складі матеріалу для консолідації використовують або традиційні методи консолідації порошків, такі як спікання під високим тиском (СВТ), гаряче пресування (ГП), динамічне ГП, інжекційне формування в ізотермічних умовах в режимі швидкої консолідації, або новітні, надшвидкі методи отримання ультраструктурованих ММК за допомогою електричного струму, що відрізняються високими швидкостями нагрівання та малим часом витримки та дозволяють отримати матеріали відносною щільністю вище 95 % зі збереженням ультрадіапазону зміцнюючих частинок (таблиця 1.1) [43, 64–69].

Спікання під високим тиском (від 1 до 8 ГПа) є одним із найбільш випробуваних методів консолідації ультрадисперсних порошків [44]. СВТ поєднує невисокі температури та високий тиск і дозволяє максимально ущільнити частинки за мінімальний час при мінімальному зростанні зерен. Додаткову можливість зберегти зерно дрібним дають фазові перетворення, стимульовані тиском.

В даний час серйозну увагу приділяють методам СВТ консолідації з хімічним перетворенням і організовують процес таким чином, щоб ультрадисперсна фаза формувалася в результаті перетворення. У цьому випадку вдається наблизитися до однорідного розподілу фаз за обсягом, чого неможливо домогтися механічним змішуванням різних ультрачастинок.

Крім того, в процесі синтезу утворюються термодинамічно стабільні зародки нової фази з розмірами 2-3 нм, які інакше отримати не можна. Методом СВТ консолідують ультрадисперсні порошки тугоплавких сполук TiN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а також бінарних композитів Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN, SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN/TiB<sub>2</sub>. Основними недоліками методу СВТ є висока (більше 5 %)

поруватість, при тому, що час витримки значно більший, ніж у інших методів, які розглянуто (від 300 до 600 с).

Таблиця 1.1 – Методи швидкої консолідації ультраструктурованих порошкових композиційних матеріалів

Метод	Тиск P, ГПа	Температура t, °C	Відносна густина $\gamma$ , %	Швидкість нагрівання, dt/dt, °C / с	Час витримки $\tau$ , с
Гаряча ізостатична ковка	<0.5	до 1500	<95	10 – 20	120 – 300
Швидкісне гаряче ізостатичне пресування	0.5 – 1	до 1500	<90	20 – 30	60 – 300
Спінання при надвисокому тиску	26	до 2000	<95	3 – 4	300 – 600
Спінання активованим імпульсним полем	< 0.06	до 2200	95 – 100	10 – 30	180 – 300
Спінання прямим електронагрівом постійним чи змінним струмом	<0.03	до 3000	95 – 100	5 – 20	~ 200

У процесі гарячого пресування (ГП) і спінання ковкою (СК) виникають значні зсувні деформації, перегрупування частинок і колапс великих пір. Перегрупування частинок і заліковування великих пір супроводжуються збільшенням координаційного числа зерен. У цьому полягає основна перевага таких методів консолідації в порівнянні з СВД і вільним спінанням. В результаті вдається придушити велику межагломератну пористість і домогтися щільності, близької до теоретичної. Разом із тим загальновизнано, що недоліком ГП є залишкова пористість на рівні 5 %. У літературі такі матеріали називають щільними, проте навіть ця невелика пористість не

дозволяє отримати властивості матеріалів вищого рівня дисперсності в порівнянні з матеріалами традиційної дисперсності. З цієї причини ГП не часто використовують для консолідації ультрадисперсних частинок [70 – 73].

Метод СК добре розвинений із теоретичної та експериментальної точок зору в зв'язку з можливістю консолідації кераміки в режимі структурної надпластичності та виготовлення керамічних виробів складної форми [74 – 77], а також можливістю ущільнення порошкових тіл із великими міжагломератними порами.

Високі зсувні напруження, зумовлені одноосьовим додатком тиску і відсутністю матриці, сприяють інтенсивному розтіканню матеріалу при високих температурах, закриття великих пір, які не можуть бути видалені за допомогою дифузії. Навпаки, якщо великі пори не вдається зруйнувати при СК під постійним навантаженням, ущільнення не закінчується. Спінання ковкою широко застосовували при консолідації ультрадисперсної кераміки, такої, як діоксид цирконію, оксид алюмінію, діоксид титану і композити оксидів цирконію та алюмінію. Поряд із численними перевагами процесу СК притаманні й деякі недоліки. По-перше, великі ступені деформації індукують зростання зерен, яке іменується динамічним, причому приріст розміру зерна пропорційний приросту пластичної деформації. Таким чином, чим більший ступінь деформації буде передано зразку, тим сильніше збільшиться зерно. По-друге, СК характеризується неоднорідним розподілом щільності за обсягом заготовок. Так, під пуансонами реалізуються умови, близькі до всебічного стиску, і через низький тиск матеріал ущільнюється погано, тоді як в центрі зразка, де максимальні зсувні деформації, ущільнення протікає добре й щільність максимальна [78 – 81].

Методи спікання порошкових матеріалів із використанням електричного струму мають східні риси зі звичайним та активованим спіканням, гарячим пресуванням, а на рівні елементарних актів – з мікроелектрозварюванням [82]. Однак, як видно з таблиці 1.1, мають ряд суттєвих

переваг, серед яких не тільки висока швидкість нагрівання, але й незначний механічний тиск, що значно знижує вартість обладнання.

Вплив імпульсів електричного струму на металеві порошки та інші дисперсні матеріали породжує в них ряд специфічних явищ, таких як масоперенос у твердій фазі. Крім того, частина матеріалу може розплавлятися й випаровуватися, що інтенсифікує масоперенос. В результаті у однокомпонентних порошкових компактах відбувається процес швидкого спікання.

Для полікомпонентних порошкових систем характерне інтенсивне сплавоутворення та виникнення нових фаз (реакційне спікання). В залежності від параметрів процесу (тиск, амплітуда та тривалість імпульсу електричного струму) процес консолідації може протікати по-різному. У зв'язку з цим у широких межах змінюється структура та властивості спечених матеріалів. За допомогою методів електроспікання порошків можливо отримати матеріали, що мають значні переваги перед аналогічними матеріалами, виготовленими за класичною методикою. Методи консолідації за допомогою електричного струму дозволяють у багатьох випадках поєднати у одній операції формування та спікання порошкових заготовок [82– 84].

Спікання електроопором передбачає пропускання через порошок постійного (кондуктивне спікання (КС)) або низькочастотного (зазвичай промислової частоти) струму (Метод FAPAS (Field Activated Pressure Assisted Synthesis)). До порошку прикладають постійний неконтрольований або нульовий тиск (в останньому випадку струм пропускають через раніше спресовану заготовку, яка не піддається тиску в процесі спікання) до 30 МПа. Коли на порошок накладається різниця потенціалів, відбувається різке збільшення струму. Час зростання не залежить від форми та площі перерізу зразка, але залежить від його висоти – чим вона більша, тим більший час зростання. Час зростання знижується зі збільшенням напруги та зусилля пресування. Після початку пропускання струму через поверхню зразка та електроди-пуансони, які з ним контактують, шари із більшою електричною



провідністю рухаються від торців глибше всередину зразка. Коли обидва шари об'єднуються у центральній частині зразка, відбувається різке підвищення амплітуди струму. Швидкість зростання шарів із високою електричною провідністю підвищується при підвищенні напруги та тиску на порошкову заготовку. Практично, власний опір порошоків, які спікаються, складає 80 %, а опір електродів, пуансонів та шин, через які проводиться струм – 20 % від загального опору [85].

Компактування з високою енергією або імпульсне спікання – це технологія, що використовує струм конденсаторної батареї або інший імпульсний струм, який реалізовано за допомогою трансформатора або генератора імпульсних струмів (іскро-плазмове спікання, або ІПС). До порошку прикладається постійний (або слабо змінний) тиск до 600 МПа, який не змінюється до закінчення протікання консолідації. Імпульсний розряд струму конденсаторної батареї (високовольтне електроспікання, або ВЕС та FAST (Field Activated Sintering Technic)), має характер іскрового, в ньому можуть утворюватися мікроскопічні краплі металу у вигляді суспензії у низькотемпературній плазмі. Це явище має характер мікроскопічного електровибуху, що супроводжується виникненням надзвукових ударних хвиль, під дією яких суспензія крапель металу у плазмі летить через простір пори до поверхні суміжної частинки. Йони металу з плазми, краплі, та тверді частинки, що утворилися під дією ударної хвилі, осаджуються на поверхні пори та утворюють між частинками металеві контакти. Швидкість цих процесів при імпульсному спіканні на порядки вища, ніж при інших методах впливу на компакти електричним струмом та традиційних методах консолідації і може досягати  $50 \cdot 10^6$  °C/с, це пов'язано з тим, що розрядка конденсатора відбувається протягом мікросекунд в процесі одного (ВЕС) або декількох (FAST) імпульсів [86 – 91].

Використання методу ІПС забезпечує швидкість нагрівання в межах від  $10$  °C/с до  $30$  °C/с та дозволяє консолідувати композитні матеріали до майже

100 % щільності при високій рівномірності та дуже міцними зв'язками між частинками [92 – 97].

У порівнянні з іншими технологіями консолідації порошків електричним струмом ПС має наступні переваги [93 – 98]:

- рівномірний розподіл температури у зразку;
- поруватість на рівні 95 – 100 %;
- не потрібне попереднє пресування;
- рівномірне спікання однорідних та неоднорідних матеріалів;
- час протікання процесу не перевищує 300 с;
- механічний тиск не перевищує 60 МПа.

У процесі консолідації порошкових матеріалів під час ПС присутні декілька етапів. На початковому етапі процесу, коли електрична провідність існує лише між частинками, які знаходяться у безпосередньому контакті або на відстані, достатній для електричного пробою діелектричного шару, формуються контактні містки або окремі містки електричного походження. Паралельно із формуванням нових міжчастинкових контактів відбувається їх руйнація шляхом вибухового випаровування та магнітодинамічної деструкції, досягаючи критичної густини струму. Електромагнітна взаємодія (скін- та пінч-ефект) та капілярні сили сприяють формуванню твердого контакту та твердих містків між частинками, електричний контакт зростає та формує безперервний контактний перешийок, що складається із окремих ізольованих містків. Якщо контакт руйнується, то додатково до електричного містка під впливом усадки та зовнішнього навантаження області короткого контакту можуть бути сформовані знову. В периферійних регіонах контактних поверхонь відбувається електрична ерозія, формуючи процес утворення переднього контакту [99]. Формування та розпад елементарних контактів призводить до формування крапель металу (від 0,5 мкм до 5 мкм) у міжелектродному проміжку, які кристалізуються та заповнюють міжчастинковий простір.

Спінання під час ШС відбувається протягом короткого проміжку, подальше значне збільшення площі точок контакту спостерігається лише після тривалої (від 2 хв до 3 хв) витримки.

На характеристики майбутніх продуктів впливають два основних технічних параметра:

а) зусилля механічного пресування (постійне або змінне у процесі спінання порошку);

б) електричний струм, який значно змінюється по амплітуді, формі, тривалості його протікання через продукт (включно із пов'язаними спін- та пінч ефектами) [99 –104].

У роботах [32 – 42] представлено дані о можливості отримання металоматричних композитів на основі систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B шляхом ШС з використанням шихти, підготовленої за допомогою ВЕР. Однак твердість та зносостійкість розглянутих матеріалів без подальшої термообробки не відповідають вимогам для створення інструментальних виробів. Це може бути пов'язано з тим, що у недостатній мірі досліджено процеси ущільнення, структуро- та фазоутворення обраних матеріалів в умовах ШС зі швидкістю нагрівання вище за  $10^{\circ}\text{C}/\text{с}$  [43]. Тому дослідження впливу швидкостей нагрівання від час ШС в діапазоні від  $10^{\circ}\text{C}/\text{с}$  до  $30^{\circ}\text{C}/\text{с}$  на показники твердості та зносостійкості ММК на основі заліза представляють науковий та практичний інтерес.

### **1.3 Постановка задач досліджень**

Огляд літературних джерел показав, що металоматричні композити є унікальними матеріалами, що можуть бути використані у багатьох сферах промисловості відповідно до умов використання та методів отримання. Серед розглянутих композицій особливої уваги заслуговують ультрадисперсні дисперснозміцнені ММК систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B, які можуть бути використані як альтернатива інструментальним матеріалам із дорогими

легуючими компонентами. Перспективним методом отримання ММК даних систем є ПС консолідація шихти, яка була отримана шляхом ВЕР обробки суміші порошків чистого заліза і титану (та карбїду бору) у вуглеводневій рідині, і має у своєму складі рівномірно розподілені тверді фази  $TiC$ ,  $Ti_2V$  розміром від 100 нм до 600 нм. Але є очевидним, що створення матеріалів із високими показниками твердості та зносостійкості в умовах ПС потребують даних щодо процесів ущільнення, структуро- та фазоутворення, які відбуваються в ультрадисперсних ММК на основі заліза під час консолідації.

Тому метою даної роботи є розробка фізико-технологічних засад отримання металоматричних композитів систем  $Fe-Ti-C$  та  $Fe-Ti-C-V$  з високими фізико-механічними характеристиками в умовах іскро-плазмового спікання.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні завдання.

1. Дослідити вплив гармонійного складу струму під час консолідації на структуру та фізико-механічні властивості зразків систем  $Fe-Ti-C$  та  $Fe-Ti-C-V$ .
2. Вивчити вплив складу шихти на фізико-механічні властивості консолідованих матеріалів систем  $Fe-Ti-C$  та  $Fe-Ti-C-V$ .
3. Теоретично та експериментально встановити закономірності впливу швидкості нагрівання під час ПС на кінетику ущільнення, структуроутворення та фізико-механічні властивості металоматричних композитів систем  $Fe-Ti-C$  та  $Fe-Ti-C-V$ .
4. Розробити технологічні прийоми створення металоматричних композитів на основі систем  $Fe-Ti-C$  та  $Fe-Ti-C-V$  методом ПС з високими показниками твердості та стійкості до абразивного зношування.

## 2. ВИБІР МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Вибір вихідних матеріалів

В ролі вихідних матеріалів для створення шихти ММК систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B використовували порошок Fe (ГОСТ 9849-86) середнім розміром ~60 мкм, Ti (ТУ У 14-10-26-98) середнім розміром ~ 60 мкм, B<sub>4</sub>C (М7, ГОСТ 5744-85) розміром від 5 до 7 мкм та TiC (ТУ 6-09-4704-86) розміром від 2 до 5 мкм та їх суміші складу 75 % Fe – 25 % Ti, 50 % Fe – 50 % Ti, 25 % Fe – 75 % Ti, 75 % Fe – 20 % Ti – 5 % B<sub>4</sub>C, 75 % Fe – 25 % TiC.

Ультрадисперсну наноструктуровану шихту було отримано шляхом ВЕР обробки сумішей порошоків вихідного складу 75 % Fe – 25 % Ti, 50 % Fe – 50 % Ti, 25 % Fe – 75 % Ti та 75 % Fe – 20 % Ti – 5 % B<sub>4</sub>C у гасі, згідно умов карбідизації титану [47, 86, 87] та режимів, зазначених у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Режими обробки сумішей порошоків

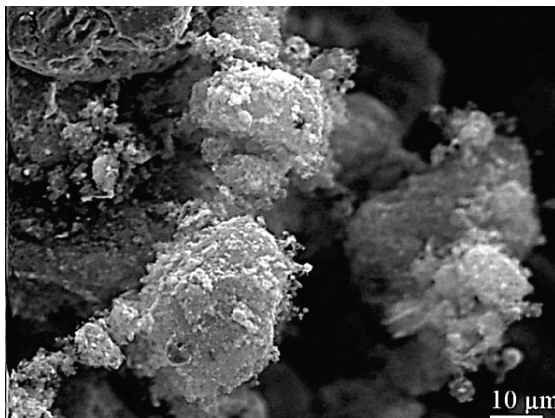
№ Режиму	Склад	Питома енергія обробки, МДж/кг
1	75 % Fe – 25 % Ti	6,25
2	50 % Fe – 50 % Ti	12,5
3	25 % Fe – 75 % Ti	18,75
4	75 % Fe – 20 % Ti – 5% B <sub>4</sub> C	5

У всіх отриманих сумішах кількість синтезованого карбїду титану складає не менше 80 % від кількості титану у складі вихідної суміші (див. табл. 2.2): для суміші №Ш1 – 20 %, №Ш2 – 40 %, №Ш3 65 %, а для суміші що має у своєму складі карбїд бору ~14 %. Кількість заліза, що прореагувала з утворенням карбїдів, не перевищує 2 %, кількість інтерметалїду Fe<sub>2</sub>Ti не перевищує 2 %. Кількість титану, що не прореагувала з утворенням карбїдів у складі сумішей, знаходиться у межах від 5 до 8 %.

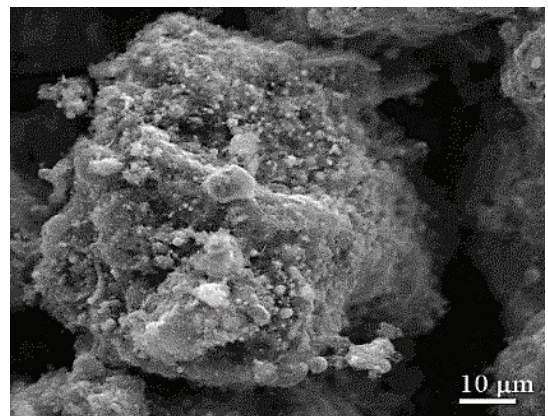
Таблиця 2.2 –Склад сумішей після ВЕР обробки згідно методики RIR

№ Шихти	Fe, %	Ti, %	B <sub>4</sub> C, %	TiC, %	Fe <sub>3</sub> C, Fe <sub>2</sub> Ti, TiN %
Ш1	70	5	-	20	5
Ш2	45	6	-	40	6
Ш3	17	8	-	65	10
Ш4	70	5	5	14	6

Шляхом растрової електронної мікроскопії було підтверджено, що у всіх вибраних режимах обробки у складі шихти відбувається утворення Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>2</sub>Ti та TiC розміром від 100 нм до 600 нм, які є дисперсно-зміцнюючою фазою [106, 107] (див. рис 2.1). Під час ВЕР обробки титан подрібнюється інтенсивніше, ніж залізо, це пов'язано із взаємодією титану і водню, що утворився у процесі піролізу вуглеводневої рідини, та підвищенням його крихкості. Тому на електронних мікрофотографіях видно присутні у шихті частинки заліза та залишкового титану розміром від 15 мкм до 20 мкм [47].



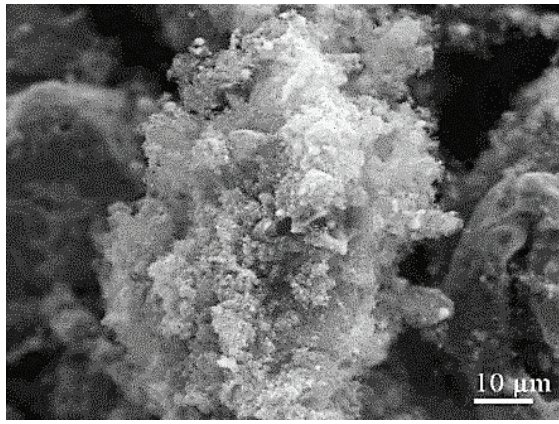
а



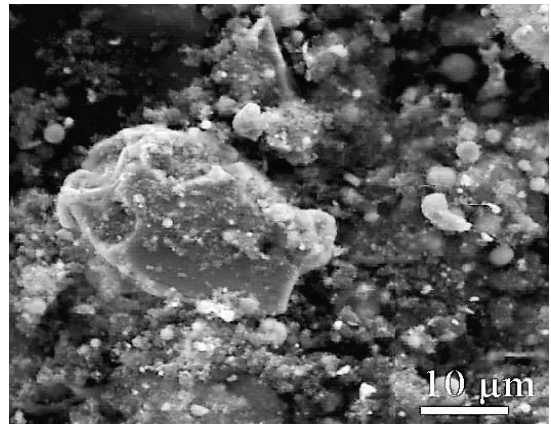
б

а – №Ш1; б – №Ш2

Рисунок 2.1 – Електронні мікрофотографії порошкових сумішей після ВЕР обробки, збільшення  $\times 1700$ , аркуш 1



в



г

в – № ШЗ; г – № Ш4

Рисунок 2.1, аркуш 2

## 2.2 Методика досліджень морфологічних характеристик порошку та мікроструктури консолідованих зразків

Морфологія і розмір порошоків, які ще називають морфологічні характеристики, є найважливішими характеристиками порошоків, оскільки саме вони багато в чому визначають поведінку порошоків при пресуванні та спіканні, а, отже, і властивості спечених матеріалів. У поняття морфології включається форма порошоків, характер поверхні та схильність до агломерації [108]. Для оцінки розмірів частинок порошоків, а також для дослідження мікроста- макроструктури консолідованих зразків, виготовлених згідно [109], використовувалося наступне обладнання:

- мікроскоп оптичний БИОЛАМ-І, призначений для спостереження і фотографування об'єктів в прохідному і відбитому світлі для дослідження в лабораторних умовах при збільшенні до  $\times 1000$ ;

- оптичний інвертований мікроскоп Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss виробництва Німеччини, з діапазоном збільшення від  $\times 50$  до  $\times 1000$ , що завдяки широкопольній оптиці дозволяє застосовувати всі доступні методи контрастування для дослідження металевих зразків у відбитому світлі.

Проби порошку для оптичної мікроскопії відбиралися відповідно до [110]. Виявлення мікроструктур консолідованих зразків проводилось згідно [111]

Для проведення растрової електронної мікроскопії була необхідна додаткова підготовка зразків. Так, для виготовлення зразків діаметром 10 мм та висотою 5 мм використовували низькообертний прецизійний відрізний верстат із алмазним диском діаметром 125 мм – VC-50, що має плаваючу швидкість обертання від 1 до 500 об/хв. Шліфування зразків відбувалось на шліфувально-полірувальному дисковому станку FORCIPOL 1V.

Растрова електронна мікроскопія проводилась на наступному обладнанні:

- растровий електронний мікроскоп PEMMA-102. Мікроскоп представляє з себе комплекс, що суміщує у собі функції растрового електронного мікроскопу та рентгенівського мікроаналізатору. Роздільна здатність мікроскопу в режимі вторинних електронів не більше 5 нм. Діапазон збільшень від  $\times 10$  до  $\times 400000$  крат;
- растровий електронний мікроскоп із високою роздільною здатністю EVO-50 та діапазоном збільшень від  $\times 1$  до  $\times 1000000$ .

У процесі проведення мікроскопії після отримання чіткого зображення фіксувалося збільшення і робилися фотознімки, які оброблялися за допомогою Adobe Photoshop CS3 для подальшого аналізу за допомогою програмного забезпечення (ПЗ) Image-J. ПЗ Image-J (див. рис 2.2) поєднує новітні інструменти для наукового та промислового аналізу зображень в єдиному ПЗ і дозволяє визначити безліч геометричних характеристик досліджуваних матеріалів. Оскільки в матеріалознавстві найбільш інформативним є середній діаметр частинок, діагностику морфологічних характеристик порошоків здійснювали до і після ВЕР впливу за такими характеристиками: максимальний ( $F_{\max}$ ) і мінімальний ( $F_{\min}$ ) діаметри, середній ( $D_S$ ) діаметр згідно [112] як середнє значення між  $F_{\max}$  та  $F_{\min}$ .



Форму частинок оцінювали як величину, зворотно пропорційну подовженню згідно ГОСТ 25849-83.

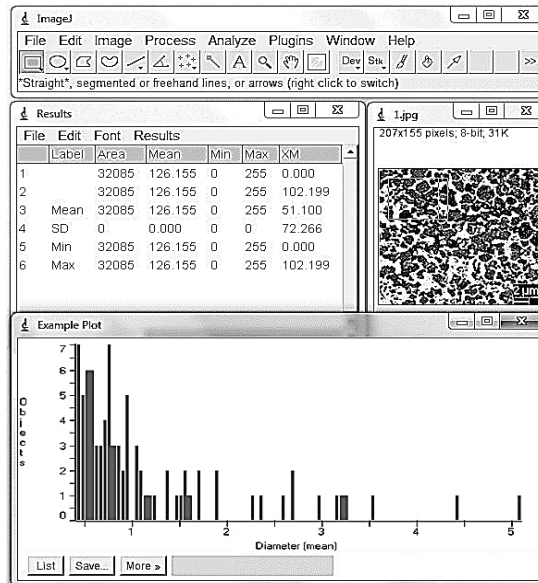


Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд робочого вікна ПЗ Image-J

### 2.3 Методика рентгеноструктурного аналізу

Дослідження кристалічної структури порошків виконувалося за допомогою рентгеноструктурного аналізу, заснованого на розсіянні рентгенівських променів атомами та іонами, що входять до складу порошків. Вивчення інтерференційних ліній дозволяє виявити тип і визначити параметри кристалічної решітки, ступінь подрібнення елементів структури і здійснити аналіз фазового складу.

Реєстрація дифрактограм здійснювалася за допомогою дифрактометра загального призначення ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ ) на діаграмну стрічку згідно послідовності операцій, яку викладено у технічному описі до ДРОН-3 [113].

Для зниження фону на дифрактограмах і зменшення ймовірності появи  $\beta$ -ліній застосовувався Ni  $\beta$ -фільтр, який містився перед лічильником, і відповідний вибір режиму роботи дискримінатора. При дослідженні профілю

лінії крок сканування вибирали рівним одному градусу в хвилину, а час реєстрації в точці 1 с і 2,5 с.

Фазовий рентгеноструктурний аналіз заснований на тому, що кожна фаза має свою специфічну кристалічну решітку з певними параметрами і їй відповідає на рентгенограмі своя система ліній. Тому в загальному випадку при зйомці речовини, що представляє собою суміш декількох фаз, виходить рентгенограма, на якій присутні лінії всіх фаз, що входять до складу зразка. Проводячи розрахунок і індиціювання ліній рентгенограми, можна отримати точні дані про якісний склад досліджуваної речовини. Застосувавши спеціальні методи фазового аналізу, можна визначити не тільки якісний, але і кількісний фазовий склад.

Для ідентифікації фаз, які присутні в пробі, проводили розрахунок рентгенограм, порівнюючи отриманий ряд ( $n_l$ ) міжплощинних відстаней  $d_m$  із табличними значеннями ( $d_m/n_l$ ). Збіг (в межах помилок експерименту) досвідчених і табличних значень  $d_m/n_l$  і відносної інтенсивності ліній дозволяв однозначно ідентифікувати присутню в зразку фазу. Табличні значення  $d_m$  та  $n_l$  для відомих фаз було взято з баз JCPDS ICDD PDF2.

Кількісний фазовий аналіз виконувався за допомогою багатоцільового дифрактометру Rigaku Ultima IV ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ ) з СВО оптикою та автоматичною юстировкою на основі методу Reference Intensity Ratio (RIR) [114]. Він заснований на тому, що інтенсивність ліній даної фази пропорційна об'ємній частинці даної фази в суміші та кількісному порівнянню інтенсивності ліній різних фаз один із одним або з інтенсивністю лінії еталона, що знімається в тих же умовах. Для виділення аналітичних ліній попередньо проводився якісний фазовий аналіз.

#### **2.4 Методика досліджень фізичних та технологічних характеристик порошку**

Згідно [115] було розраховано розмір питомої поверхні частинок

порошку:

$$s = \frac{6}{D_s \gamma_k}, \quad (2.1)$$

де  $\gamma_k$  – густина компактного матеріалу, г/см<sup>3</sup>;

$D_s$  – середній діаметр частинок порошку, мкм.

$$\gamma_k = \sum_i \gamma_i \alpha_i, \quad (2.2)$$

де  $\gamma_i$  – густина  $i$ -го компоненту порошкової суміші, г/см<sup>3</sup>;

$\alpha_i$  – кількість  $i$ -го компоненту порошкової суміші.

$$D_s = \frac{\sum_i D_i^3 n_i}{\sum_i D_i^2 n_i}, \quad (2.3)$$

де  $D_i$  – розмір частинок  $i$ -го компоненту порошкової суміші (середній за діапазоном), мкм;

$n_i$  – кількість частинок у розмірному класі.

Метод визначення насипної щільності порошків засновано на вимірюванні маси певної кількості порошку, який у вільно насипаному стані повністю заповнює ємність (стакан) відомого об'єму. Дослідження проводилося відповідно до [116], при цьому насипна щільність  $\rho_{\text{нас}}$ , г/см<sup>3</sup> обчислювалася за формулою:

$$\rho_{\text{нас}} = \frac{m_{n1}}{V} = \frac{m_{n1}}{50}, \quad (2.4)$$

де  $m_{n1}$  – маса порошку у стакані, г;

$V$  – об'єм ємності, см<sup>3</sup>.

Об'єм ємності при виконанні дослідження складав  $V=50$  см<sup>3</sup>.

Маса порошку  $m_{nl}$ , г, розраховувалась згідно формули:

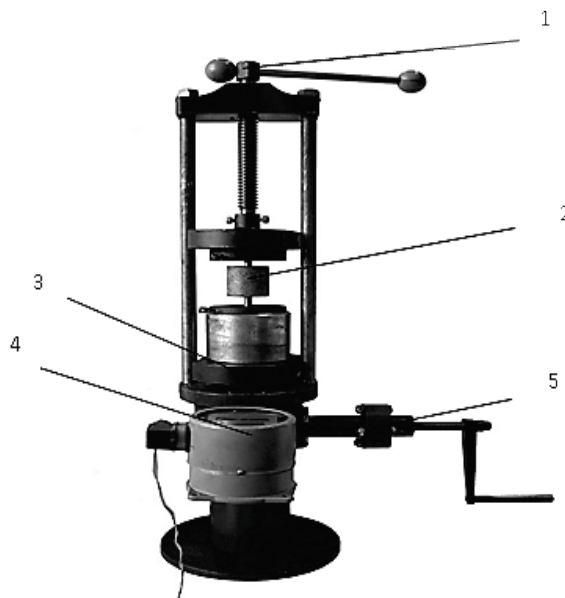
$$m_{nl} = m_{e1} - m_{e0}, \quad (2.5)$$

де  $m_{e1}$  – маса ємності з порошком, г;

$m_{e0}$  – маса ємності, г.

Для визначення усадки порошкової засипки порошоків було виготовлено спеціальний стенд (див. рис. 2.3). Виміри проводилися шляхом засипання порошку і вимірювання відстані між виступаючими частинами пуансонів при різних значеннях тиску підпресування.

Для визначення електричного опору згідно [105] було зібрано експериментальний стенд на основі приладу МСР “BR2820” LCR METER.



1 - важіль попереднього гвинтового поджиму; 2 - комірka з досліджуваним порошком; 3 - плунжер гідропресу; 4 - датчик тиску; 5 - ручний гідронасос

Рисунок 2.3 – Стенд для вимірювання усадки порошку

Порошок засипався в діелектричну комірku, яку розташовували в прес та проводили циклічне навантаження зразків, тиск навантаження кожного з

циклів складав 0,6 МПа. Обраний тиск дозволив утворити механічні та електричні контакти між частинками порошку та сталевими пуансон-контактами. Дослідження проводились у проміжку значень тиску від 0,6 до 60 МПа.

## 2.5 Обладнання для консолідації

Консолідацію порошкових матеріалів виконували в захисному середовищі на універсальному експериментальному комплексі «ГЕФЕСТ» (Україна) [117], що розрахований на використання двох джерел струму, загальною потужністю до 10 кВт. Перше джерело електричного струму засноване на пропусканні суперпозиції постійного та змінного струму з частотою 10 кГц при робочій напрузі  $U = 2$  В, а друге – змінного струму промислової частоти 50 Гц при напрузі  $U = 10$  В. Зовнішній вигляд комплексу «ГЕФЕСТ» відповідно до джерел живлення показано на рисунках 2.4 – 2.5.

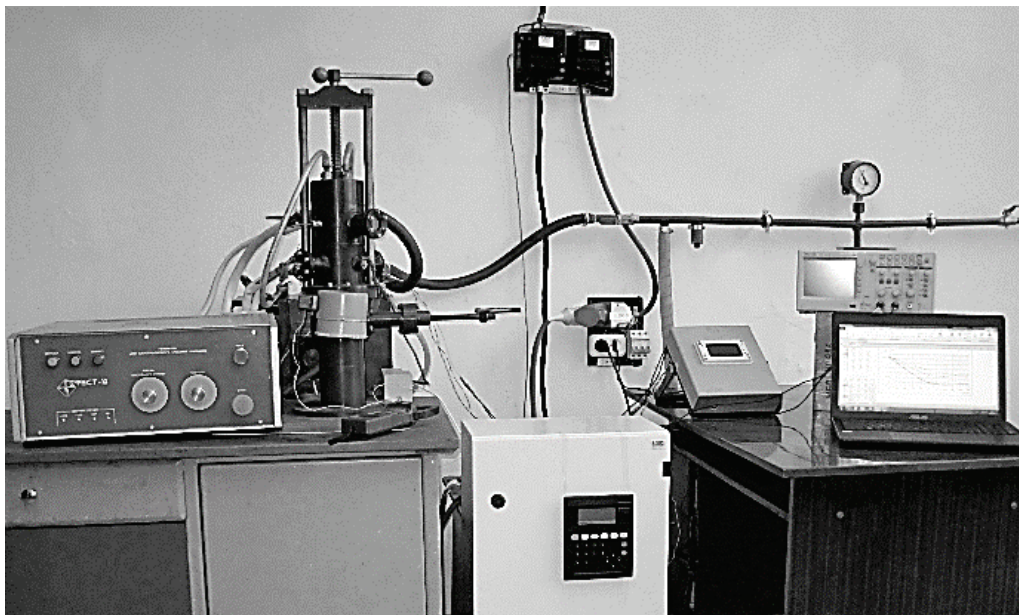


Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд комплексу «ГЕФЕСТ» із джерелом суперпозиції струмів

Спiкання здiйснювали у графiтових матрицях (марка графiту МПГ 6) iз внутрiшнiми дiаметрами 10 мм, куди засипали 3 г шихти (див. рис. 2.6).

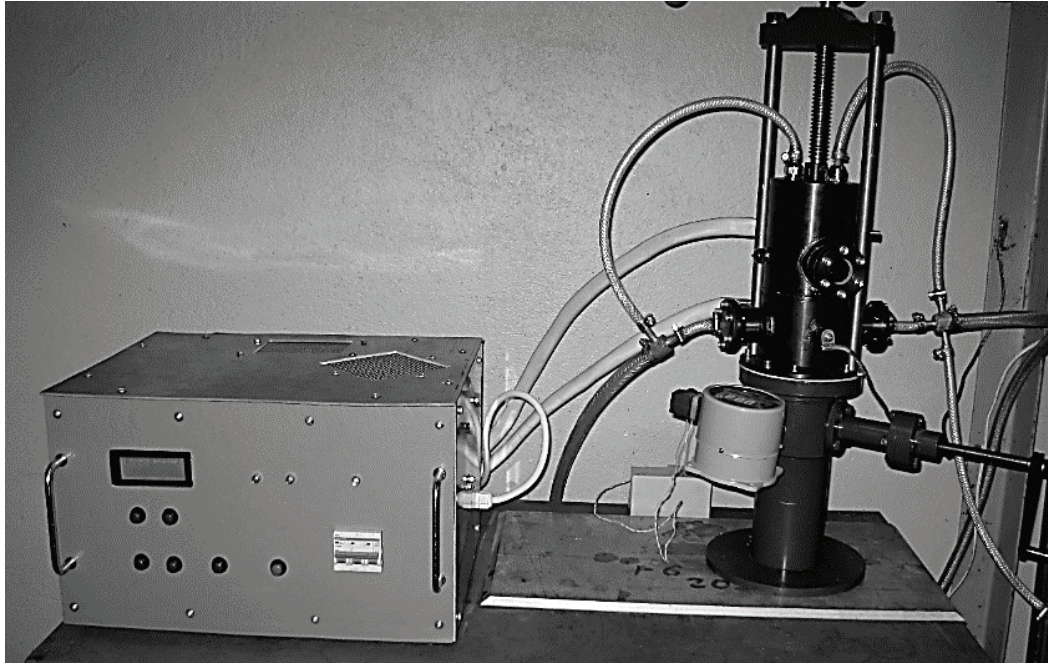


Рисунок 2.5 – Зовнішній вигляд комплексу «ГЕФЕСТ» із джерелом струму змінної частоти

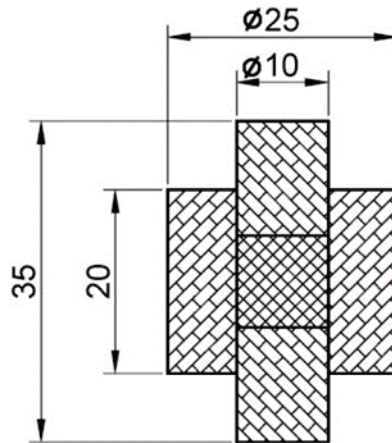


Рисунок 2.6 – Схема графiтової матрицi зi сумiшшю порошкiв



Вимірювання температури зразка під час спікання здійснювалося за допомогою стандартної термопари К-типу. Тиск підпресовки у всіх експериментах становив  $\sim 40$  МПа, а тиск спікання  $\sim 60$  МПа.

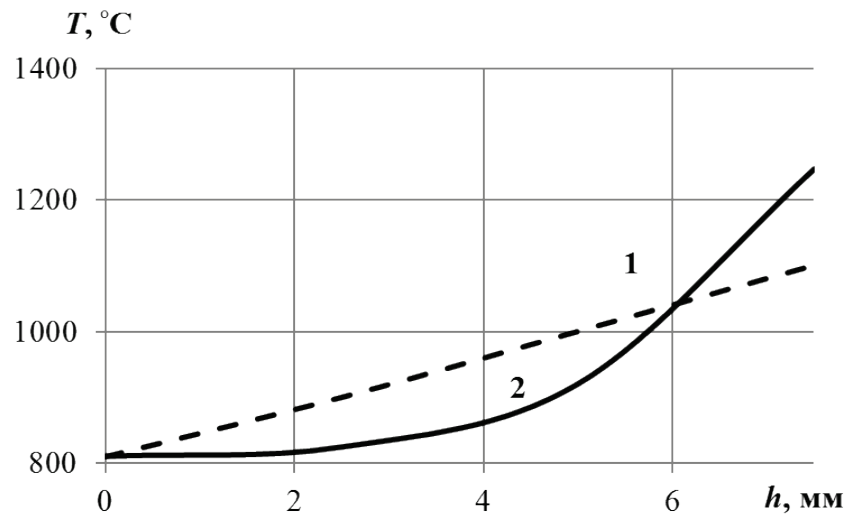
Так як термопара знаходиться на поверхні зразка, виникає необхідність дослідити градієнт температури від зразка (внутрішньої поверхні матриці) до зовнішньої поверхні матриці для встановлення необхідних температурних параметрів при консолідації.

Для цього було вирішено задачу щодо поширення теплоти в циліндричній стінці графітової матриці за відомих і сталих температур на внутрішній і зовнішній поверхнях, якщо її розглядати в циліндричних координатах [118]. та теоретично промодельоване температурне поле в графітовій матриці при спіканні порошкової шихти №Ш4, та розраховано температуру в контрольних точках на різних глибинах матриці: безпосередньо на поверхні зразка (внутрішня сторона матриці), 2,5 мм та 5 мм від зразка за умови, що температура на глибині 7,5 мм (зовнішня сторона матриці)  $810^{\circ}\text{C}$ .

Для перевірки отриманих теоретичних даних температуру контрольних точок було визначено експериментально згідно роботи [39]. Посередині графітової матриці з засипаною шихтою просвердлювали отвори глибиною 2,5 мм, 5 мм, 7,5 мм під кутом  $120^{\circ}$ . В отвори встановлювали термопари К-типу, які під'єднували до спеціалізованого перетворювача для фіксації температури. Під час спікання, коли сила струму досягала 850 А (температура  $810^{\circ}\text{C}$ ), значення температури фіксувалося для подальшого аналізу.

На рис.2.7 представлено експериментальний (крива 1) та теоретичний (крива 2) стаціонарні розподіли температурного поля по товщині одношарової циліндричної стінки графітової матриці, виготовленої з графіту марки МПГ-6. За теоретичними даними різниця в температурах на зовнішній

та внутрішній сторонах матриці складає  $437\text{ }^{\circ}\text{C}$ , за експериментальними -  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ , таким чином, при розрахунках відносна похибка складає  $\sim 33\%$ .



1 – експериментальні дані; 2 – теоретичні дані

Рисунок 2.7 – Експериментальна та теоретична зміна стаціонарного розподілення температурного поля по товщині одношарової циліндричної стінки графітової матриці

Надважливою задачею при консолідації ММК із заданими механічними властивостями є суворий контроль над режимом консолідації. Для керування процесом ПС використовувалось спеціалізоване ПЗ, розроблене у Інституті імпульсних процесів і технологій НАНУ при використанні National Instruments LabVIEW. Воно дозволяє в реальному часі керувати процесом ПС шляхом дистанційного змінення параметрів ПС дисперсних композицій та автоматизувати процес вимірювання температури, напруги та струму в обладнанні для ПС дисперсних композицій.

Дані від термопари і датчиків струму та напруги надходять в перетворювач сигналів, після цього перетворювач сигналів по USB інтерфейсу передає дані в ПК, відбувається відображення даних на комп'ютері у режимі реального часу та їх збереження на жорсткому диску.



Відносна похибка вимірювань значень сили струму не перевищує 2,5 %, значень напруги - 12 % на проміжку від 0,5 В до 1 В та 2 % - на проміжку від 1 В до 6 В. Похибка вимірювання даних температури не перевищує 1%.

Для дослідження впливу струму різного гармонічного складу було використано дані щодо консолідації обраних сумішей на обладнанні «ЕРАН 2/1» [119] та «Імпульс БМ» [120].

Пристрій ЕРАН 2/1 (ІПМ НАН України) являє собою потужну систему для реалізації процесу електророзрядного спікання з використанням можливостей суперпозиції змінного (від 2650 до 7900 Гц) та постійного струмів, що дозволяє виконувати консолідацію порошкових матеріалів різних типів. До складу установки «ЕРАН 2/1» входить прес, датчики системи реєстрації параметрів процесу спікання і системи управління (див. рис. 2.8). Недоліком системи є відсутність захисної атмосфери.

Високовольтне електроспікання проводилося на комплексі «Імпульс БМ» (див. рис 2.9), який призначено для електроімпульсної консолідації порошків провідних матеріалів струмом середньої амплітуди 200 кА протягом 30 мкс при напрузі до 5 кВ та одночасному впливі на них тиску до 600 МПа. Недоліком системи також є відсутність захисної атмосфери.

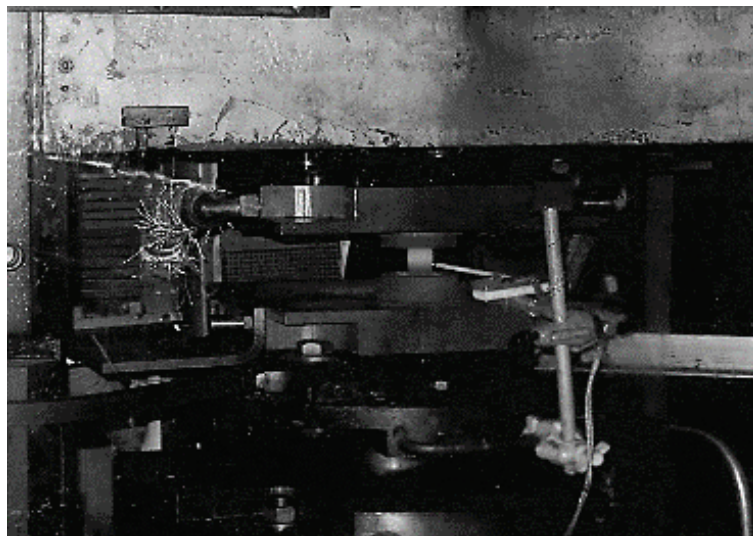


Рисунок 2.8 – Робоча зона пресу комплексу «ЕРАН 2/1»

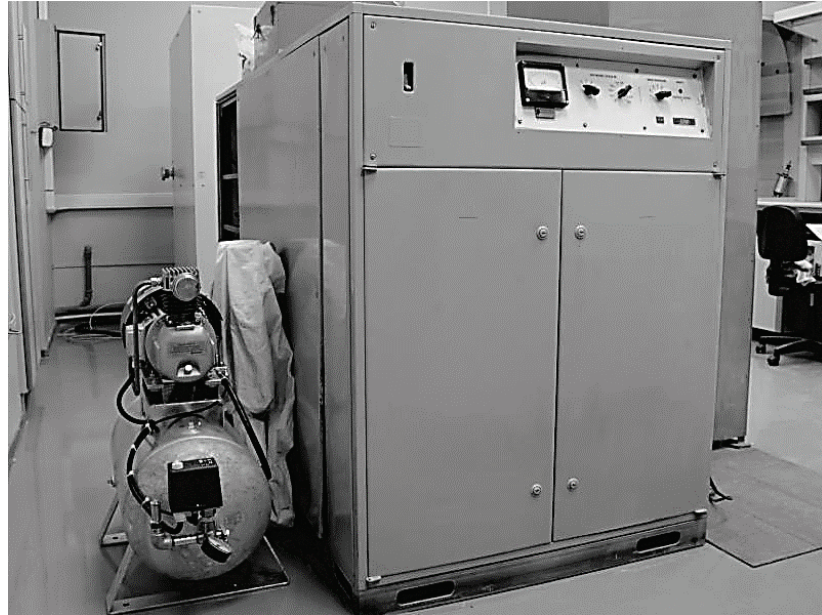


Рисунок 2.9 – Зовнішній вигляд установки «Імпульс БМ»

Для визначення енергетичних характеристик процесу консолідації за допомогою запам'ятовуючого осцилографу Tektronix виконувався запис осцилограм струму та напруги при використанні струму різного гармонічного складу. Отримані осцилограми оброблювались у програмі National Instruments Signal Express: Tektronix Edition та імпортувалися у програму MathCAD. Це дозволило отримати криву електричної потужності спікання.

## 2.6 Вибір режиму консолідації

Як зазначено у таблиці 2.3, після ВЕР обробки в гасі сумішей вихідних порошків 75 % Fe – 25 % Ti, 50 % Fe – 50 % Ti, 25 % Fe – 75 % Ti та 75 % Fe – 20 % Ti – 5 % В<sub>4</sub>С основна частина титану реагує з вуглецем, залізом, бором, утворюючи карбіди, інтерметаліди та бориди (суміші №Ш1 – №Ш4). Вибір режиму консолідації таких систем складається з пошуку температури ізотермічної витримки, яка складає 0,7 – 0,9 від температури плавлення найбільш легкоплавкого компоненту [108], визначенні швидкості нагрівання та часу ізотермічної витримки. Основним найбільш легкоплавким

компонентом обраних сумішей є залізо, яке також являє собою матрицю для отримання ММК. Температура плавлення чистого заліза складає 1539 °С. Опираючись на те, що під час ПС консолідація відбувається шляхом переносу маси металу під дією плазмових утворень, температуру консолідації було обрано як 0,7 від температури плавлення заліза, що складає 1100 °С. Рентгенофазний аналіз отриманої ВЕР шихти дав змогу виявити незначну кількість залишкового титану, який в процесі спікання може утворювати низькотемпературну евтектику з залізом (див. рис. 2.10).

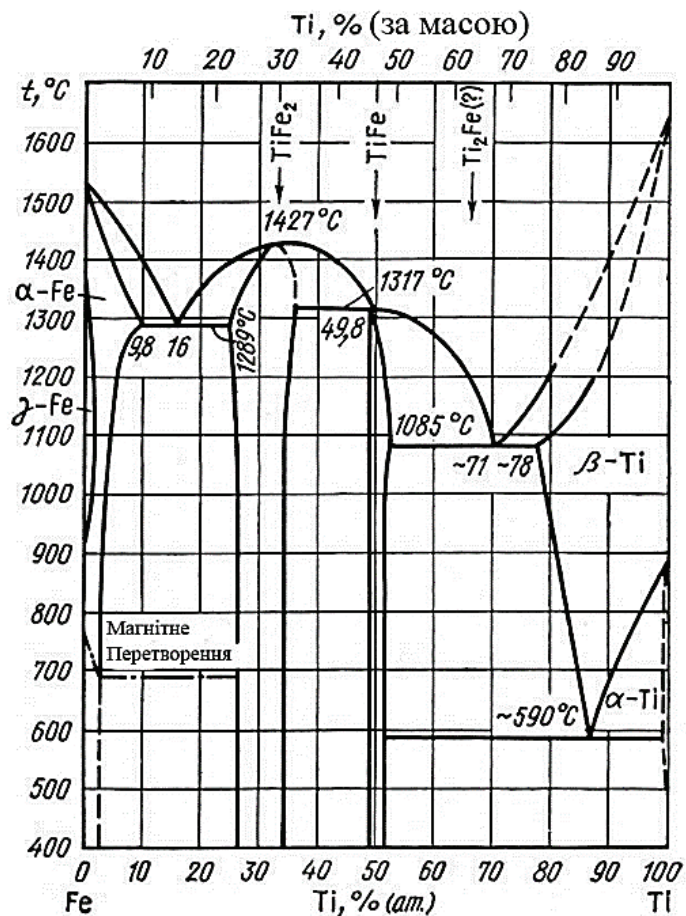


Рисунок 2.10 – Діаграма стану системи Fe–Ti [125]

Аналіз діаграми стану Fe–Ti показує, що в області концентрацій Ti близько 53 ÷ 77 % (ат.) у системі існує низькотемпературна евтектична зона з температурою плавлення 1085 °С. Нагрівання зразків до цієї температури забезпечить присутність рідкої фази у зразках та вплине на процес закриття

поруватості під час спікання. Тому відповідно температури плавлення матеріалу-матриці та діаграми стану Fe–Ti було обрано режим консолідації при температурі 1100 °С. Відповідно до робіт [43, 44] біло визначено, що режим ізотермічної витримки для збереження ультрадисперсних наноструктурованих фаз не повинен перевищувати 3 хв, а швидкість нагрівання суміші під час ІПС було обрано на рівні 10 °С/с [126].

## 2.7 Визначення сили струму, необхідної для консолідації сумішей різного масового складу

Враховуючи те, що консолідація зразків повинна була проводитись методом ІПС на комплексі «ГЕФЕСТ», робоча напруга якого складає  $U = 2 \text{ В}$ , було припущено, що на силу струму, необхідну для виходу на обраний режим консолідації, буде впливати опір порошкової засипки, який змінюється відповідно до складу порошкової шихти. Для цього було використано залежність опору металевго провідника від температури [127]:

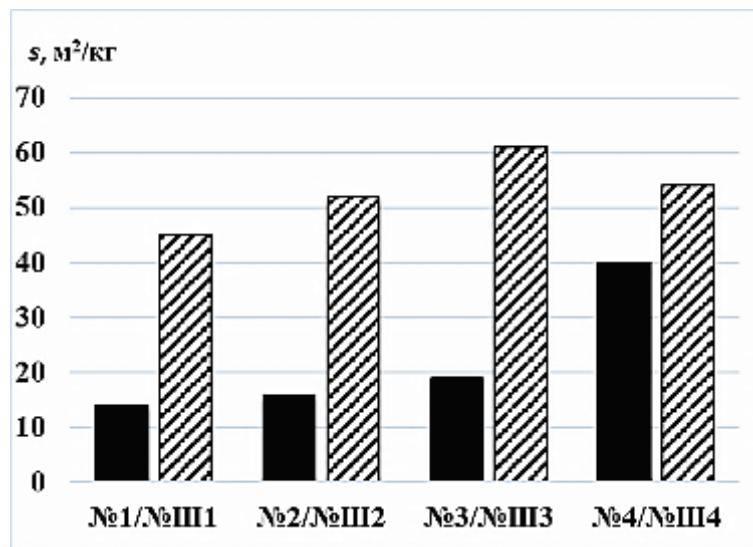
$$R_T = R_{\text{п}} \cdot (1 + \alpha \cdot T), \quad (2.6)$$

де  $R_T$  – значення електричного опору при температурі  $T$ ,  $R_{\text{п}}$  – електричний опір суміші,  $\alpha$  – температурний коефіцієнт опору матеріалу провідника.

Електричний опір суміші 75 % Fe – 25 % TiC, виміряний за допомогою приладу MСP “BR2820” LCR METER при тиску 0,6 МПа, складає 60 кОм. Для сумішей №1 – №4 (див. табл. 2.1), що підлягали ВЕР, вихідний склад має суттєвий вплив на їх електричний опір, який підвищується відповідно кількості заліза у суміші з  $\sim 7 \cdot 10^3 \text{ Ом}$  (25 % Fe – 75 % Ti) до  $\sim 1,7 \cdot 10^5 \text{ Ом}$  (для 75 % Fe – 25 % Ti) при тому, що електричний опір чистого заліза значно нижчий, ніж у титану. Це можливо пояснити тим, що на частинках вихідного

порошку заліза наявні оксидні плівки, які значно зменшують електропровідність порошку, та зміною насипної густини порошку, яка обумовлює кількість контактів між частинками та збільшується відповідно кількості заліза.

Зміна дисперсності та фазового складу порошку після ВЕР обробки призводить до збільшення питомої поверхні порошку та зменшення насипної густини, що впливає на електричний опір сумішей. Так, відповідно до даних оптичної мікроскопії залишкових заліза та титану питома поверхня суміші №Ш1 після ВЕР обробки (див. табл. 2.2) збільшилась у 3 рази: з  $\sim 12$  м<sup>2</sup>/кг до  $\sim 45$  м<sup>2</sup>/кг (див. рис 2.11), для суміші №Ш2 – майже у 3,5: з  $\sim 16$  м<sup>2</sup>/кг до  $\sim 52$  м<sup>2</sup>/кг, а для суміші №Ш3 також приблизно у 3 рази: з  $\sim 20$  м<sup>2</sup>/кг до  $\sim 60$  м<sup>2</sup>/кг. Для суміші №Ш4 відбулось незначне (до 20 %) підвищення питомої поверхні з  $\sim 40$  м<sup>2</sup>/кг до  $\sim 52$  м<sup>2</sup>/кг. Для суміші складу 75 % Fe – 25% TiC значення питомої поверхні складає  $\sim 45$  м<sup>2</sup>/кг.



№1 – 75 % Fe – 25 % Ti; №2 – 50 % Fe – 50 % Ti;

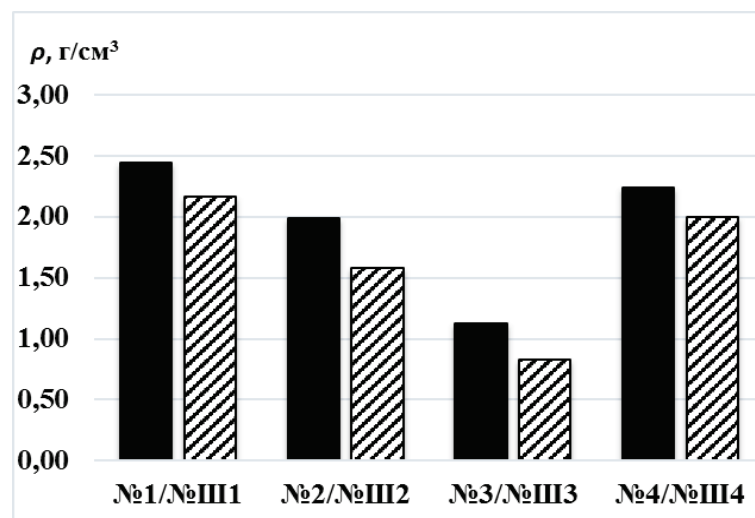
№3 – 25 % Fe – 75 % Ti; №4 – 75 % Fe – 20 % Ti – 5% B<sub>4</sub>C

Рисунок 2.11 – Значення питомої поверхні порошкових сумішей вихідного складу до та після ВЕР обробки



Насипна густина суміші складу 75 % Fe – 25 % TiC складає 2,96 г/см<sup>3</sup>, а насипна густина сумішей після ВЕР обробки змінилась відповідно до кількості титану, що прореагував із утворенням карбідів. Так, насипна густина сумішей №Ш1 та №Ш4 (див. табл. 2.2) зменшилась на ~12 % (див. рис. 2.12) та складає 2,17 г/см<sup>3</sup> та 2 г/см<sup>3</sup> відповідно, для суміші № Ш2 зменшилась на ~20 % і складає 1,58 г/см<sup>3</sup>, а для суміші № Ш3 зменшилась майже на 25 % та складає 0,83 г/см<sup>3</sup>. Насипна густина впливає на значення електричного опору за рахунок утворення абочних ефектів та збільшення висоти засипки. Так, електричний опір суміші № Ш1 під дією тиску у 0,6 МПа складає ~4 Ом, суміші № Ш2 ~30 Ом, а суміші № Ш3 ~50 Ом. Електричний опір суміші № Ш4 ~20 Ом.

Виходячи з отриманих даних, можна встановити, що в шихті складу № Ш1 – № Ш3 опір порошку у стані вільної засипки (при тиску 0,6 МПа) прямопропорційний питомій поверхні порошку та зворотнопропорційний насипній густині порошку, що пов'язано зі збільшенням кількості напівпровідникового карбиду титану у складі шихти з 20 % до 65 % (див. таблицю 2.2).

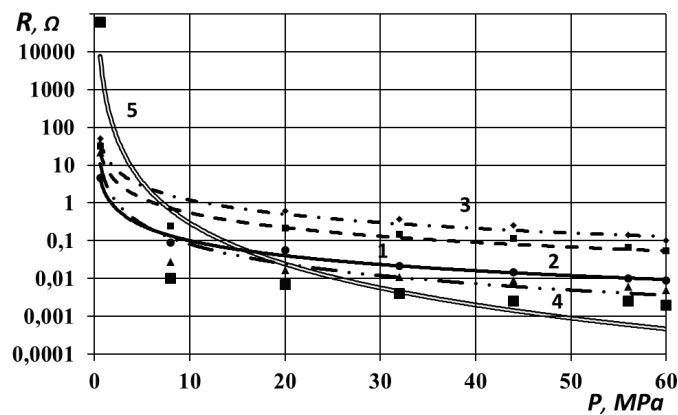


№1 – 75 % Fe – 25 % Ti; №2 – 50 % Fe – 50 % Ti;

№3 – 25 % Fe – 75 % Ti; №4 – 75 % Fe – 20 % Ti – 5% В<sub>4</sub>С

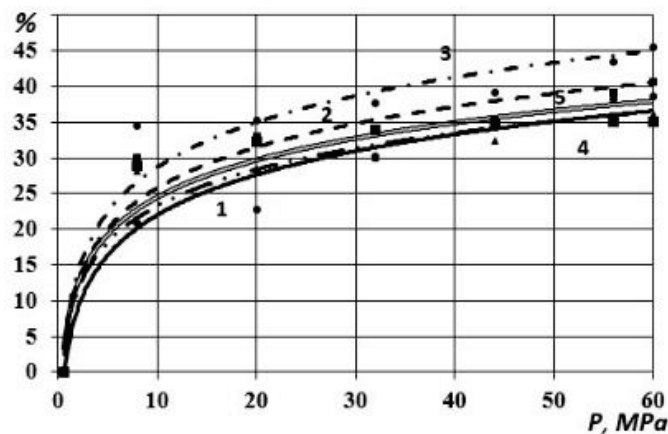
Рисунок 2.12 – Значення насипної густини порошкових сумішей вихідного складу до та після ВЕР обробки

Механічне навантаження призводить до зменшення електричного опору шихти. Так, при збільшенні тиску до 20 МПа електричний опір всіх досліджуваних сумішей зменшується приблизно на два порядки (див. рис. 2.13), що пов'язано зі значною усадкою порошку внаслідок усунення арочних ефектів у засипці (див. рис. 2.14), а при 60 МПа – приблизно на три – чотири порядки.



1 – № Ш1; 2 – № Ш2; 3 – № Ш3; 4 – № Ш4;  
5 – суміш складу 75 % Fe – 25 % TiC

Рисунок 2.13 – Зміна питомого електричного опору шихти після ВЕР  
обробки під дією механічного тиску



1 – № Ш1; 2 – № Ш2; 3 – № Ш3; 4 – № Ш4;  
5 – суміш складу 75 % Fe – 25 % TiC

Рисунок 2.14 – Зміна усадки шихти після ВЕР обробки під дією механічного  
тиску

Це дає можливість стверджувати, що електричний струм при консолідації порошкової суміші протікає крізь товщу порошкової засипки, що значно менше опору матриці, який складає 1,5 Ом.

Значення температурного коефіцієнту  $\alpha$  розраховувались за формулою [127]:

$$\alpha = \frac{R_{Tc} - R_{\Pi}}{R_{\Pi} \cdot T}, \quad (2.7)$$

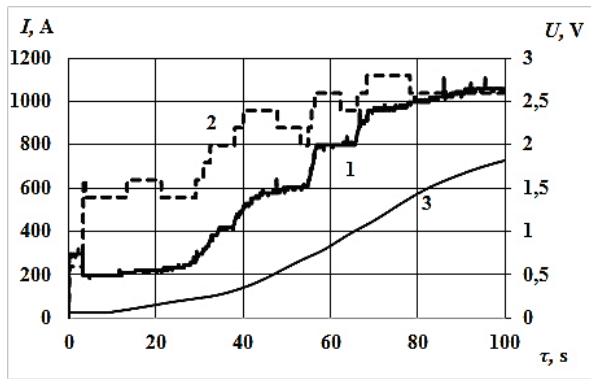
де  $R_{Tc}$  – значення електричного опору суміші.

Значення  $R_{Tc}$  було отримано шляхом реєстрування значень сили струму та напруги під час ПС нагріву обраних сумішей до 800 °С при тиску до 60 МПа. Швидкість нагрівання зразків, згідно обраного режиму, складала 10 °С/с.

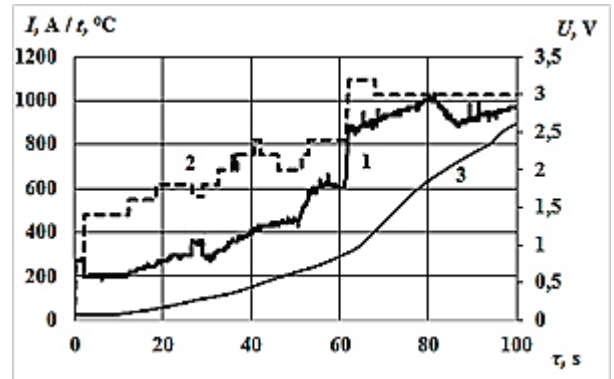
З експериментальних кривих протікання процесу ПС для сумішей №Ш1 та №Ш2 (див. рис 2.15) видно, що початковий струм при консолідації складає приблизно 250 А та збільшується зі швидкістю ~16 А/с до значення 1000 А. Зміну температури зафіксовано через 10 с після початку консолідації, а максимальне значення у 800 °С було досягнуто через ~110 с для суміші № Ш1 та 95 с - для суміші № Ш2, що пов'язано з різницею у вихідному опорі шихти. Швидкість нагрівання в діапазоні від 100 °С до 700 °С відповідає обраним 10 °С/с. Криві зміни значень напруги відображують стадії формування металевих контактів у шихти, що супроводжуються як збільшенням, так і зменшенням провідності зразку.

Суміші №Ш3 та №Ш4 при ПС мають середню швидкість нагрівання 10 °С/с на проміжку між 100 та 800 °С (див. рис. 2.16). Зміну температури зафіксовано через 10 с після початку нагрівання під дією сили струму у 250 А. Середня швидкість наростання струму для суміші № Ш3 складає ~8 А/с, а для суміші №Ш4 ~20 А/с, а максимальне значення сили струму складає 1100 А для обох сумішей.





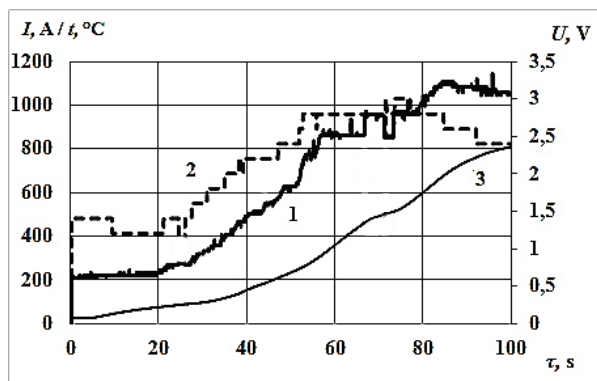
а



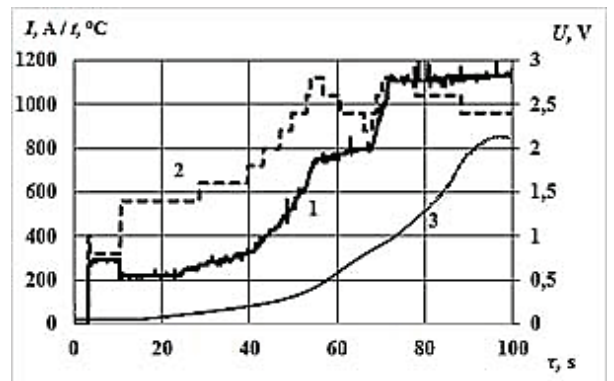
б

а – № III1; б – № III2

Рисунок 2.15 – Експериментальні криві зміни сили струму (1), напруги (2) та температури (3) під час ПС сумішей № III1 та № III2



а



б

а – № III3; б – № III4

Рисунок 2.16 – Експериментальні криві зміни сили струму (1), напруги (2) та температури (3) у часі під час ПС сумішей № III3 та № III4

Криві сили струму та напруги, що характеризують процес ПС суміші складу 75 % Fe – 25% TiC, в значній мірі відрізняються від експериментальних кривих, отриманих при консолідації шихти № III1 – № III4 (див. рис 2.17). Так, середня швидкість наростання струму на проміжку від 200 А до 500 А складає ~15 А/с, а саме підвищення струму вище 250 А починається лише через 40 с після початку нагрівання, так як зміни температури не було зафіксовано. Максимальне значення сили струму

складає 800 А, що дозволило забезпечити швидкість нагрівання у  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Значення напруги протягом перших 40 с консолідації є незмінним та складає 2 В, а потім підвищується до 4 В. Це може бути пов'язано з наявністю оксидних плівок на чистому залізі та збільшенням впливу кондуктивного спікання над переносом маси металу.

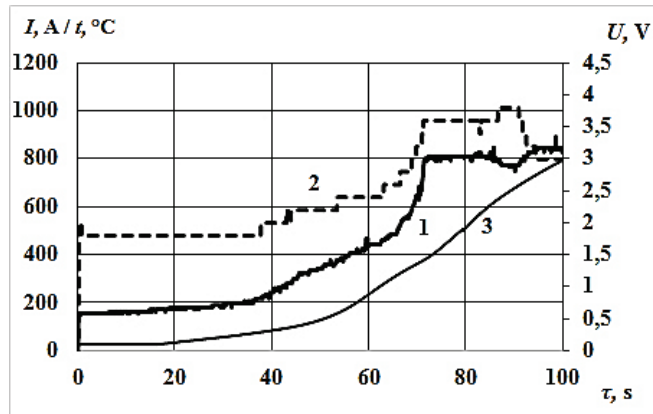
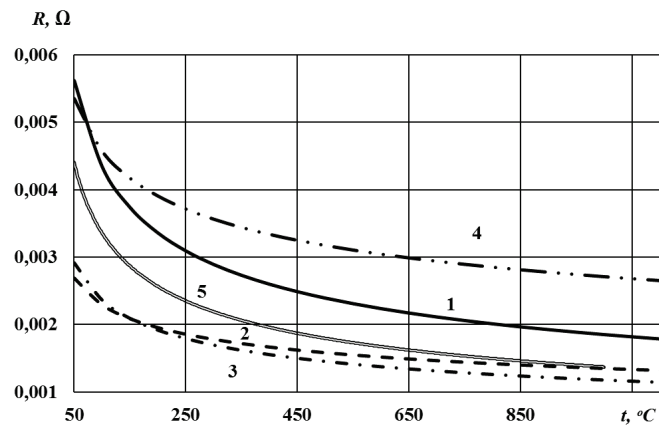


Рисунок 2.17 – Експериментальні криві зміни сили струму (1), напруги (2) та температури (3) під час ПСС суміші складу 75 % Fe – 25% TiC

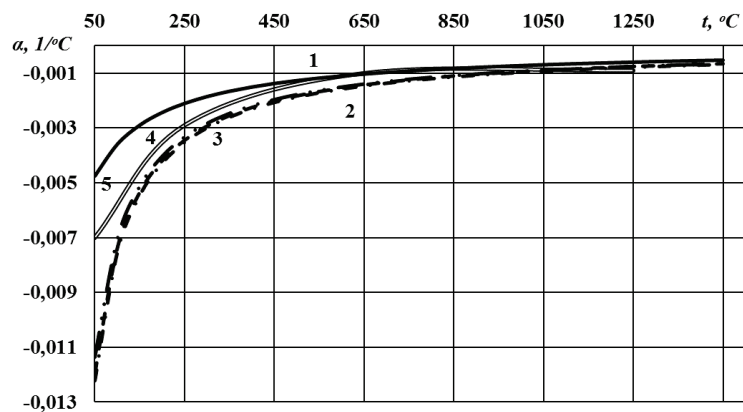
Згідно даним зміни сили струму та напруги під час ПСС та закону Ома для ділянки кола було розраховано значення зміни електричного опору зразків під дією механічного навантаження у 60 МПа. Електричний опір сумішей під час ПСС експоненційно зменшуються відповідно до зростання температури за рахунок утворення провідних металевих містків між частинками (див. рис. 2.18). Так, для суміші складу 75 % Fe – 25 % TiC та для сумішей № Ш1 – № Ш3 (див. табл. 2.2) електричний опір при нагріванні до 800 °C знаходиться в межах від ~1,5 до ~2 мОм, а для суміші №Ш4, що містить у своєму складі карбід бору, складає ~3 мОм, а подальше апроксимування отриманих кривих дозволило встановити, що при збільшенні температури від 800 °C до 1100 °C значення електричного опору для всіх обраних сумішей лишається майже незмінним. Відповідно до виразу (2.7) було отримано значення температурного коефіцієнту опору  $\alpha$  для всіх

досліджуваних сумішей, які мають від'ємний знак та асимптотично збільшуються до нуля (див. рис. 2.19).



1 – № Ш1; 2 – № Ш2; 3 – № Ш3; 4 – № Ш4;  
5 – суміш складу 75 % Fe – 25 % TiC

Рисунок 2.18 – Зміна електричного опору зразків під час ПС

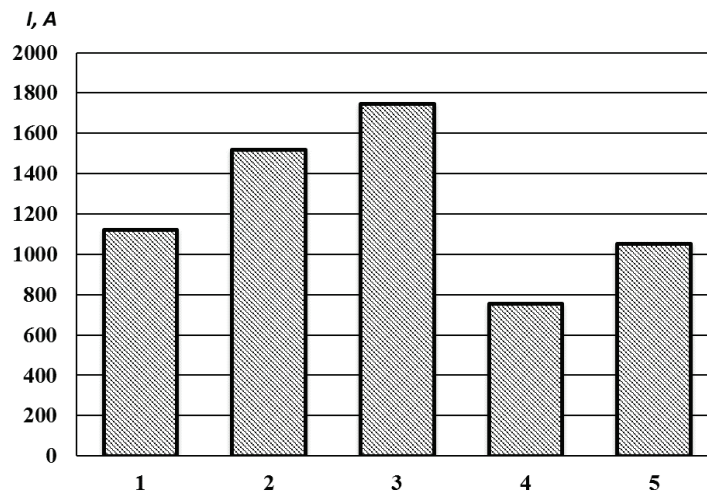


1 – № Ш1; 2 – № Ш2; 3 – № Ш3; 4 – № Ш4;  
5 – суміш складу 75 % Fe – 25 % TiC

Рисунок 2.19 – Зміна значень температурного коефіцієнту опору  $\alpha$  під час ПС

Відповідно даним зміни електричного опору шихти під дією механічного тиску та коефіцієнту опору  $\alpha$  від температури, було обрано оптимальні параметри сили струму, які необхідні для ПС консолідації

металоматричних композитів на основі обраної шихти (див. табл. 2.3) при температурі 1100 °С, тиску у 60 МПа та напрузі  $U = 2$  В. Необхідне значення сили струму для суміші №Ш1 складає 1100 А, № Ш2 – 1500 А, № Ш3 – 1750 А, № Ш4 – 780 А, а для суміші вихідного складу 75 % Fe – 25 % TiC – 1050 А (див. рис. 2.20)



1 – №Ш1; 2 – №Ш2; 3 – №Ш3; 4 – №Ш4; 5 – суміш складу 75 % Fe – 25 % TiC

Рисунок 2.20 – Розрахункові значення сили струму, необхідні для ІПС сумішей різного масового складу при  $U = 2$  В

## 2.8 Методики досліджень властивостей консолідованого матеріалу

Відповідно до ДСТУ 2823-94 зносостійкість – це властивість матеріалу чинити опір зношуванню в певних умовах тертя, що оцінюється величиною зворотної швидкості зношування чи інтенсивності зношування. Зносостійкість залежить від складу та структури оброблюваного матеріалу, вихідної твердості, шорсткості і технології обробки деталі, стану відповідної деталі [121].

Одним із найбільш часто застосовуваних методів визначення зносу деталей малої маси є зважування [122] їх до і після випробувань шляхом абразивного зношування [123].

Випробування на стійкість до абразивного зношування проводились на

машині тертя СМЦ-2 за схемою ролик-колодка. Пара тертя: нерухомий циліндричний зразок ( $d = 10$  мм,  $h = 6$  мм) із матеріалу, який досліджується (колодка), а в ролі ролика (контртіло) використовували рухливий алмазний круг 1А1 із зернистістю АС4 80/63.

Умови тертя:

- змазка – відсутня (сухе тертя);
- окружна швидкість – 0,8 м/с;
- питомий тиск – 0,75 МПа;
- пройдений шлях – 0,5 км;
- загалом пройдений шлях після припрацювання – 2,5 км.

Ролику задавали обертання від робочого валу машини з числом обертів 300 об/хв, що відповідає середній швидкості 0,785 м/с. Питомий тиск на колодку складав 60 кг/см<sup>2</sup>. Проведення випробування починалося з підготовки контактуючих поверхонь-процесу притирання, який тривав  $30 \cdot 10^3$  циклів. Далі (за результатами припрацювання не менше 90 % площі колодки мають сліди притирання). Після припрацювання колодку зважували. Після цього проводили нульовий замір.

В ході випробування проводився контроль навантаження на колодку і шляху, пройденого зразком. Контроль зносу проводили за допомогою визначення ваги (на вагах «Техноваги-ТВЕ-0.21», 2 клас точності) зразка через кожні 0,5 км шляху. Навантаження на досліджуваний зразок було постійним та дорівнювало 0,7 МПа.

Твердість за Роквеллом визначали згідно ДСТУ ISO 6507-4:2008 року на приладі ТК-2, який вимірює різницю між глибиною відбитків, отриманих від вдавнення накінецьника під дією основної та попередньої навантажень. При вдавненні алмазного конуса (HRC), що має кут при вершині 120°, загальне навантаження на інденстер становила 150 кг. Вдавлювання сталевого сферичного наконечника діаметром 1,588 мм (HRB) здійснювали з загальним навантаженням на інденстер 60 кг.

Визначення міцності отриманих зразків виконувалось на дослідній машині Р-5 за методом визначення межі міцності TRS [124] (що є близьким до вимірювання межі міцності на згин) за допомогою спеціально розробленого устаткування для схеми навантаження індентором – 3 мм кулькою карбіду вольфраму в центр дослідного зразку (див. рис. 2.21).

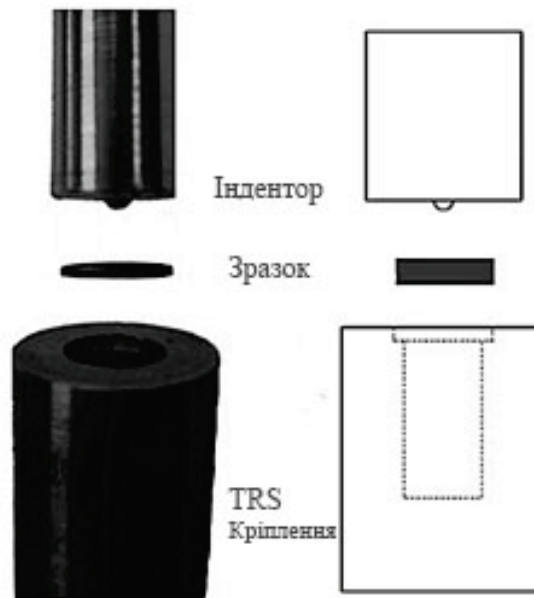


Рисунок 2.21 – Зовнішній вигляд та схема досліджень зразків у формі диску на міцність

Метод засновано на навантаженні зразку, що має форму диску, котрий опирається на внутрішню кромку пустотілого циліндру, кулькою із більш твердого матеріалу. Для оцінки повторюваності результатів досліди виконувались для трьох однакових зразків. Визначення межі міцності виконувалось за формулою:

$$\sigma_{max} = \frac{P}{h^2} \left[ (1 + \nu) \left( 0.485 \log \frac{a}{h} + 0.52 \right) + 0.48 \right], \quad (2.8)$$

де  $P$  – навантаження, що прикладається, МПа;

$h$  – товщина зразка, м;

$a$  – радіус зразка;

$\nu$  – коефіцієнт Пуассона.

Варто зазначити, що похибка вимірювань при визначенні величини міцності  $\sigma_{\max}$ , МПа визначається здебільшого похибкою вимірювання товщини (при  $\Delta h$  від 0,01 мм до 0,02 мм, відповідно  $\Delta\sigma_{\max}$  від 5 МПа до 8 МПа). Вплив похибки діаметру на  $\sigma_{\max}$  істотно нижчий (при  $\Delta d=0,4$  мм відповідно  $\Delta\sigma_{\max}= 1$  МПа). Розбіжність значень  $\sigma_{\max}$  для зразків, які відповідають одному стану обробки, пов'язані з варіаціями структурно-фазового стану зразків.

Густина отриманих зразків було визначено двома методами: методом вимірювання геометричних параметрів зразку і його маси та методом гідростатичного зважування. Для визначення маси зразків було використано аналітичні ваги EQ-Bal-IB101 (MTI Corp.), точність  $\pm 5$  мг. Розміри зразків визначалися за допомогою цифрового мікрометра з точністю  $\pm 0,1$  мкм. Знаючи адитивну густина зразків, установлювали їх поруватість.

### 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ СТРУМУ РІЗНОГО ГАРМОНІЧНОГО СКЛАДУ НА ВЛАСТИВОСТІ КОНСОЛІДОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

#### 3.1 Вибір режимів консолідації струмом різного гармонічного складу

Вплив струму різного гармонічного складу на властивості консолідованих циліндричних зразків діаметром 10 мм досліджувався шляхом порівняння фізико-механічних властивостей сумішей складу № Ш1 та № Ш4 (див. роз. 2, табл. 2.2) консолідованих кондукційним спіканням (КС), ПС, ВЕС та FAPAS, згідно режиму, обраному у підрозділі 2.6. Консолідація методами КС, ПС та FAPAS проводилась при однакових параметрах ізотермічної витримки при 1100 °С протягом 180 с.

Спікання порошкової шихти на установці «ЕРАН 2/1» відбувалося шляхом пропускання постійного струму при тиску 60 МПа, при максимальній швидкості нагрівання 10 °С/с для обох вибраних сумішей, без захисного середовища. Відповідно до параметрів ізотермічної витримки та підрозділу 2.7 було обрано параметри сили струму, необхідні для консолідації металоматричних композитів на основі обраної шихти, які складають для суміші №Ш1 – 1100 А, а для суміші №Ш4 – 800 А.

Консолідація методом FAPAS проводилась на комплексі «ГЕФЕСТ» шляхом пропускання змінного струму частотою 50 Гц у режимі з максимальною швидкістю нагрівання 5 °С/с при тиску у 60 МПа у вакуумі. Амплітуда сили струму для досягнення обраного режиму ізотермічної витримки складала 1100 А та 800 А відповідно сумішам № Ш1 та № Ш4.

Консолідація методом ВЕС проводилася на комплексі «Імпульс БМ», струмом середньої амплітуди 200 кА протягом одного імпульсу тривалістю ~30 мкс при напрузі до 5 кВ та одночасному впливі на них тиску до 600 МПа



без захисного середовища [34] у керамічних матрицях діаметром 10 мм та міцністю на стиск 350-400 МПа.

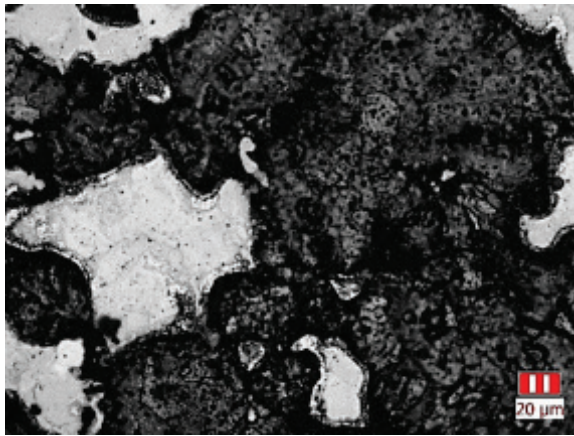
Консолідація зразків методом ПС на комплексі «ГЕФЕСТ» відбувалася при тиску 60 МПа у вакуумі при швидкості нагрівання  $-10$  °C/с. Амплітуда струму у навантаженні при спіканні у такому режимі складала відповідно 1100 А та 800 А, при значенні амплітуди струму змінної складової частотою 10 кГц – 210 А.

### **3.2 Фізико-механічні властивості ММК, отриманих пропусканням струмів різного гармонійного складу**

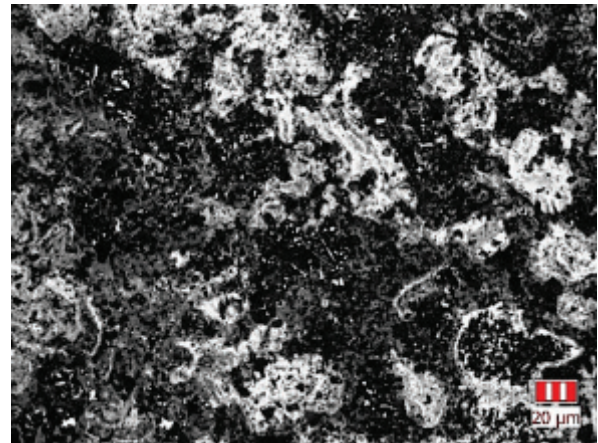
Зразки систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B, консолідовані кондуктивним спіканням за рахунок Джоулевого розігріву, мали показники твердості 50 HRC та 42 HRC відповідно (див. табл. 3.1) та втрату ваги при абразивному зношуванні до 7,5 %. Однак на мікрофотографіях (див. рис 3.1) видно, що отримані зразки мають високу поруватість (чорного кольору), яка для системи Fe–Ti–C складає 11,2 %, а для системи Fe–Ti–C–B - майже 16 %. Це можливо пояснити тим, що зв'язки між порошинками при Джоулевому нагріві утворюються у місцях контакту (див. рис. 3.1, а) за рахунок їх оплавлення. Так, на мікрофотографіях зразків системи Fe–Ti–C–B (див. рис. 3.1, б) видно характерні темні зони утворення боридів та карбідів вихідних компонентів при розкладанні карбиду бору. Це зробило неможливим утворення міцних зв'язків між компонентами суміші за рахунок високих температур плавління зміцнюючої фази і, окрім підвищеної поруватості, призвело до падіння міцності на згин, яка для обраних сумішей не перевищує 800 МПа. Також на поверхні консолідованих зразків візуально було зафіксовано появу окалини, яка також мала можливість призвести до погіршення показників міцності на згин.

Таблиця 3.1 Властивості зразків, консолідованих методом КС

Система	Поруватість, %	Твердість, HRC	Міцність на згин, $\sigma_{max}$ , МПа	Втрата ваги, %
Fe-Ti-C	11,2	42	750	7,5
Fe-Ti-C-B	15,8	50	800	2



а

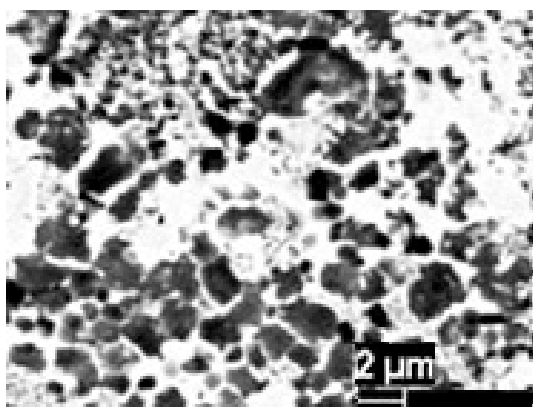


б

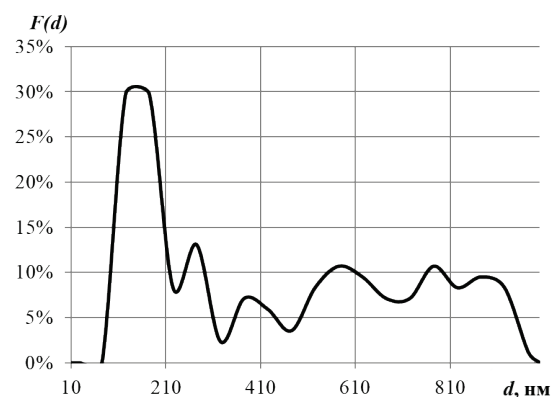
а (Fe-Ti-C); б (Fe-Ti-C-B)

Рисунок 3.1 – Оптичні мікрофотографії консолідованих зразків, отриманих методом КС, збільшення  $\times 200$ 

Дані електронної мікроскопії наведено на рис. 3.2, а, темного кольору



а



б

Рисунок 3.2 – Електронна мікрофотографія зразку системи Fe-Ti-C-B, консолідованого методом КС ( $\times 20000$ ) (а) та розподіл зміцнюючої фази консолідованих зразків за розміром (б)

Встановлено, що розміри тугоплавких частинок знаходяться у діапазоні від 100 нм до 1000 нм, 30 % з яких мають розміри від 100 нм до 200 нм (див. рис. 3.2, а, темного кольору).

Консолідація методом FAPAS при пропусканні струму промислової частоти 50 Гц створює умови не лише для Джоулевого нагріву, а й для переносу металу та утворення містків між частинками, що забезпечує закриття пористості. Явище переносу металу під дією змінного струму та наявність захисного середовища дозволила отримати зразки системи Fe–Ti–C поруватістю 2 %, а системи Fe–Ti–C–B - приблизно 5,5 % (див. табл. 3.2) і дозволило отримати зразки з рівномірно розподіленою зміцнюючою фазою (див. рис. 3.3), та високими (до 52 HRC) показниками твердості та зносостійкості (втрата ваги при абразивному зношуванні складала ~1 %).

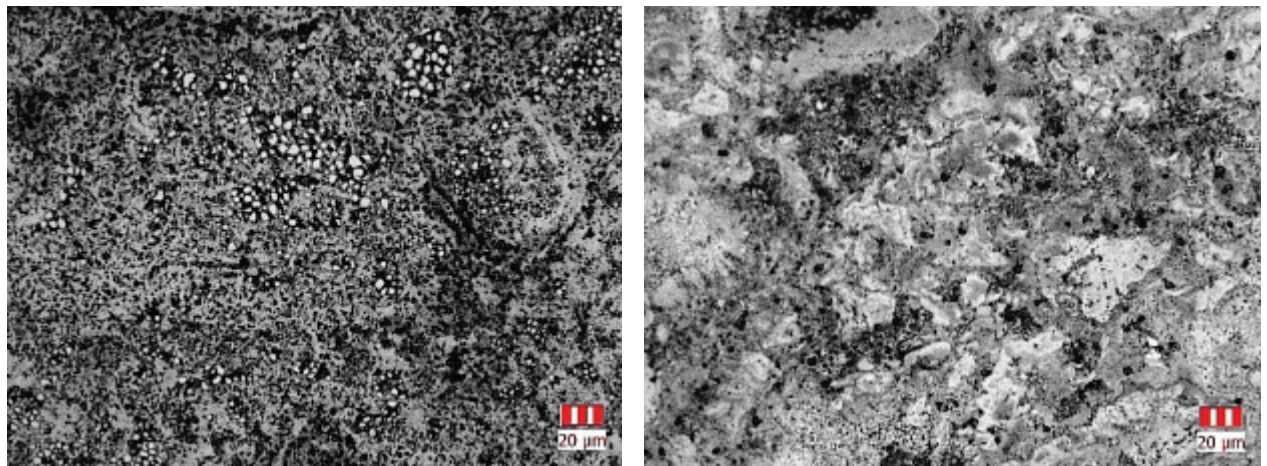
Таблиця 3.2 - Властивості зразків, отриманих пропусканням змінного струму промислової частоти

Система	Поруватість, %	Твердість, HRC	Міцність на згин, $\sigma_{max}$ , МПа	Втрата ваги, %
Fe–Ti–C	2	50	750	1
Fe–Ti–C–B	5,5	52	900	0,5

Електронна мікроскопія отриманих шляхом КС зразків показала, що розміри тугоплавких частинок знаходяться у діапазоні від 100 нм до 1000 нм, 25 % з яких мають розміри від 100 нм до 200 нм (див. рис. 3.4, а, темного кольору).

Консолідація обраних сумішей методом ВЕС відбувалася шляхом пропускання одиничного імпульсу тривалістю приблизно 30 мкс, протягом якого відбувається майже миттєвий (зі швидкістю  $50 \cdot 10^6$  °C/с) розігрів зразків з утворенням з'єднання між частинками. Однак, отримані мікроструктури консолідованих зразків (див. рис. 3.5) свідчать про те, що одного імпульсу не достатньо для утворення міцного з'єднання між частинками суміші за

рахунок утворення сукупчень карбідної та боридної фаз на границях частинок заліза.

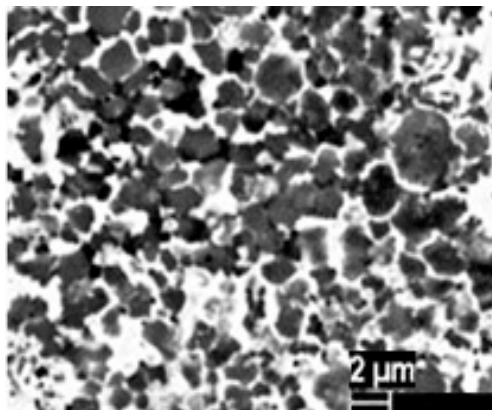


а

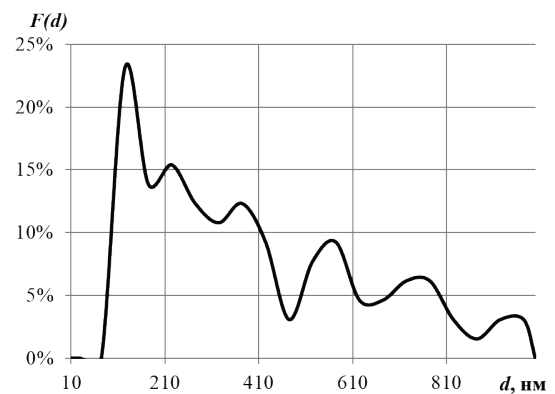
б

а (Fe–Ti–C); б (Fe–Ti–C–B)

Рисунок 3.3 – Оптичні мікрофотографії консолідованих зразків систем Fe–Ti–C (а) та Fe–Ti–C–B (б), отриманих методом FAPAS  $\times 200$



а



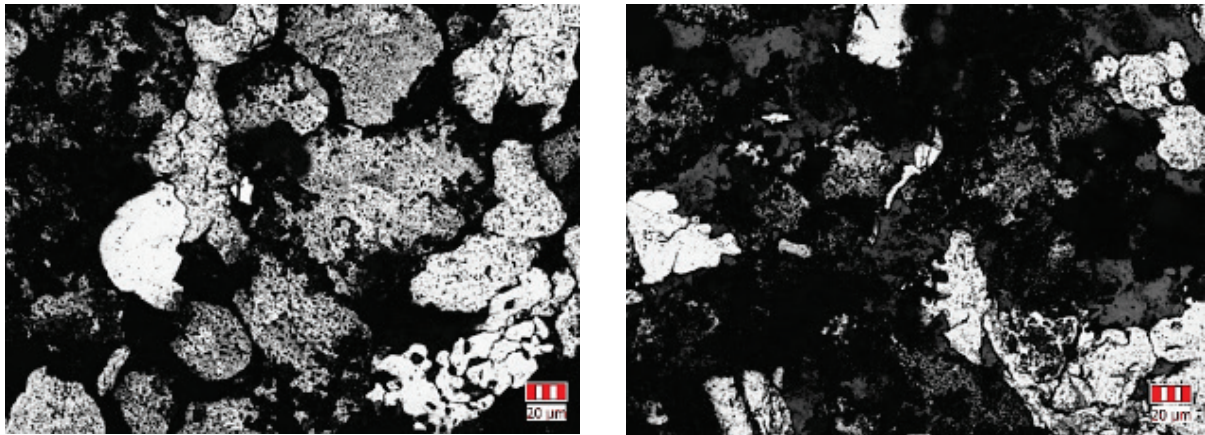
б

Рисунок 3.4 – Електронна мікрофотографія зразку системи Fe–Ti–C–B, консолідованого методом FAPAS (x 20000) (а) та розподіл зміцнюючої фази консолідованих зразків за розміром (б)

Отримані зразки системи Fe–Ti–C мають поруватість на рівні 20 % (див. табл. 3.3), а у зразках системи Fe–Ti–C–B пропускання одиночного імпульсу призвело до ініціації процесу розкладання карбиду бору з



утворенням карбідів та боридів, які не встигли утворити зв'язки між собою, це призвело до внутрішнього руйнування зразків (див. рис 3.6).



а

б

а (Fe–Ti–C); б (Fe–Ti–C–B)

Рисунок 3.5 – Оптичні мікрофотографії консолідованих зразків систем Fe–Ti–C (а) та Fe–Ti–C–B (б), отриманих методом ВЕС,  $\times 200$

Таблиця 3.3 Властивості зразків, консолідованих методом ВЕС

Система	Поруватість, %	Твердість, HRC	Міцність на згин, $\sigma_{max}$ , МПа	Втрата ваги, %
Fe–Ti–C	20	20	200	30
Fe–Ti–C–B	30	20	250	20

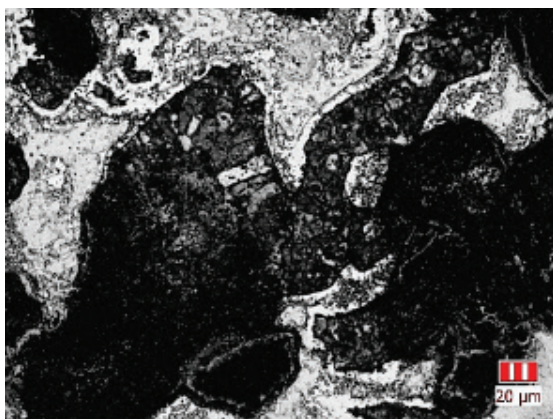


Рисунок 3.6 – Зразок системи Fe–Ti–C–B після ВЕС

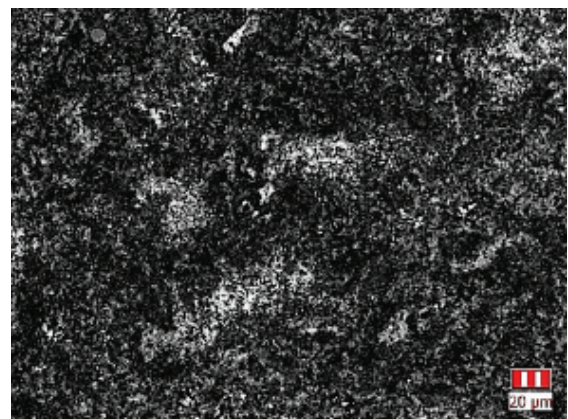
Консолідація обраних сумішей шляхом пропускання суперпозиції постійного та змінного струму з частотою 10 кГц у вакуумі згідно обраних режимів показала, що найвищі фізико-механічні характеристики (див. таблицю 3.4) мають зразки системи Fe–Ti–C–B, консолідовані зі швидкістю нагрівання 10 °С/с та ізотермічною витримкою при 1100 °С протягом 180 с. Їх поруватість склала ~2 %, твердість 49 HRC, втрата ваги ~2 %. Зразки мають рівномірно дрібнозернисту структуру із середнім розміром зерна матриці ~1.5 мкм. Оптичні мікрофотографії (див. рис. 3.7, б) підтвердили, що використання суперпозиції струмів дозволяє інтенсифікувати процеси розкладання карбіду бору з утворенням карбідів та боридів, уникнути залишкової поруватості, та відповідно отримати консолідовані зразки з високими фізико-механічними властивостями.

Таблиця 3.4 - Властивості зразків, консолідованих методом ІПС

Система	Поруватість, %	Твердість, HRC	Міцність на згин, $\sigma_{max}$ , МПа	Втрата ваги, %
Fe–Ti–C	1	48	800	7
Fe–Ti–C–B	2	49	1100	1,8



а



б

а (Fe–Ti–C); б (Fe–Ti–C–B)

Рисунок 3.7 – Оптичні мікрофотографії консолідованих зразків систем Fe–Ti–C (а) та Fe–Ti–C–B (б), отриманих шляхом пропускання суперпозиції струмів,  $\times 200$

Електронна мікроскопія отриманих шляхом КС зразків показала, що розміри тугоплавких частинок знаходяться у діапазоні від 100 нм до 1000 нм, 25 % з яких мають розміри від 100 нм до 200 нм. (див. рис. 3.8, а, темного кольору).

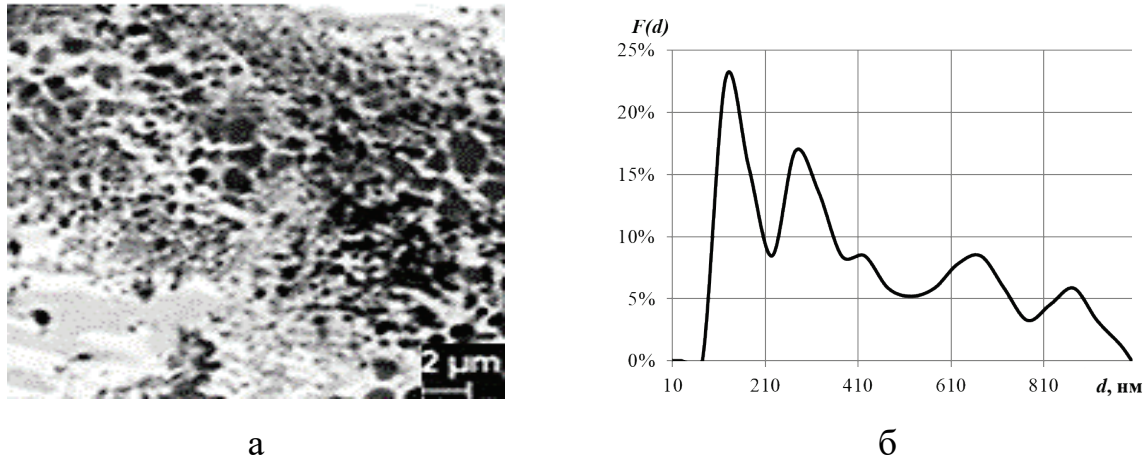


Рисунок 3.8 – Електронна мікрофотографія зразку системи Fe–Ti–C–B, консолідованого методом ПС (x 20000) (а) та розподіл зміцнюючої фази консолідованих зразків за розміром (б)

У ході дослідження зразків системи Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B, консолідованих методами КС, ПС та FAPAS, було встановлено, що використання струмів різного гармонійного складу дозволяє впливати на процеси переносу рідкого металу, процеси дифузії та розмір зміцнюючої фази в зразках під час консолідації, від протікання яких будуть залежати фізико-механічні властивості ММК.

### 3.3 Залежність фізико-механічних властивостей консолідованих зразків від введеної потужності спікання

Для отримання залежностей фізико-механічних властивостей консолідованих зразків від гармонічного складу струму необхідно було ввести величину, яка б характеризувала усі досліджувані методи консолідації

електричним струмом, не залежно від супутніх фізичних процесів. Для цього було досліджено осцилограми струму та напруги, що були отримані під час консолідації обраної шихти різними методами, та згідно формули (3.1) визначено миттєву потужність спікання. Криві залежності миттєвої потужності спікання наведено на рисунках 3.9 – 3.12.

$$P(t) = U(t) \cdot I(t), \quad (3.1)$$

де  $U(t)$  – миттєве значення напруги спікання, В;

$I(t)$  – миттєве значення струму спікання, А.

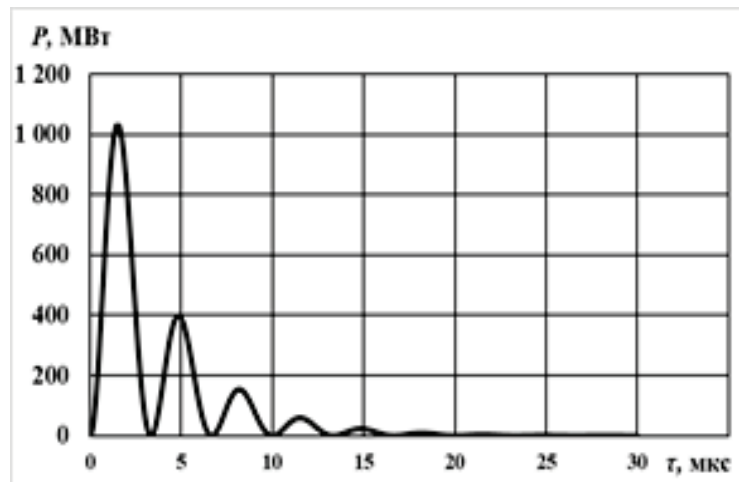


Рисунок 3.9 – Крива зміни миттєвої потужності під час ВЕС

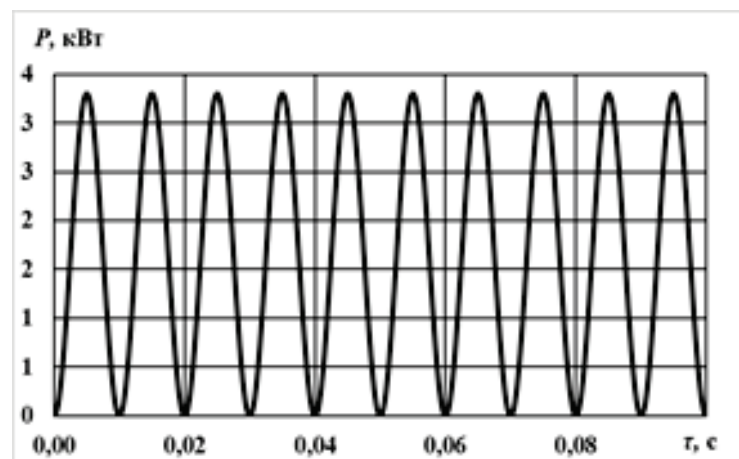


Рисунок 3.10 – Крива зміни миттєвої потужності під час FAPAS



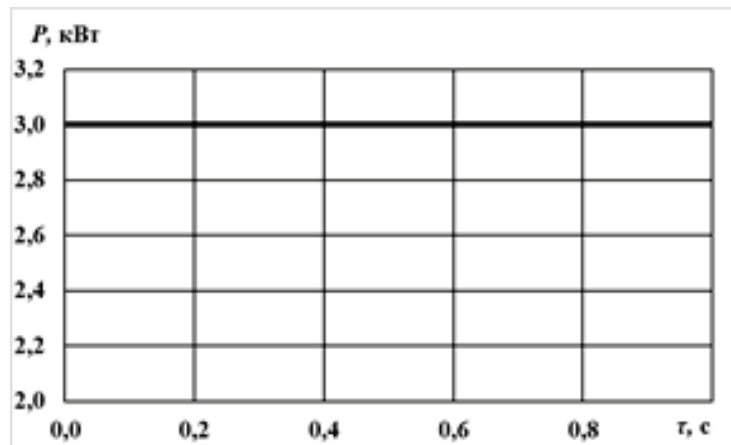


Рисунок 3.11 – Крива зміни миттєвої потужності під час КС

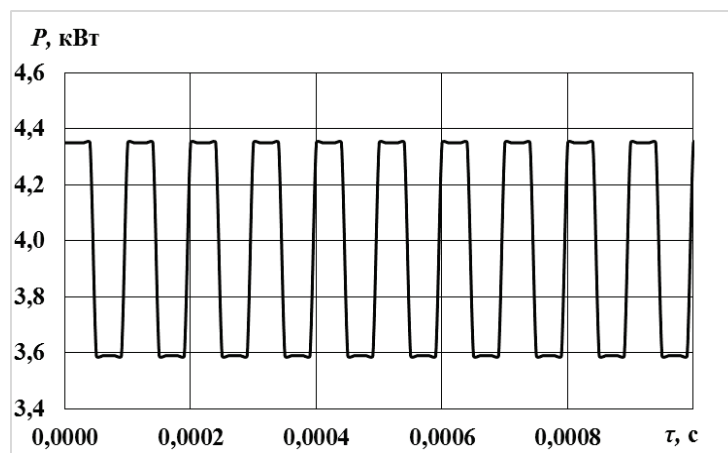


Рисунок 3.12 – Крива зміни миттєвої потужності під час ПС

Згідно отриманих кривих за формулою (3.2) було отримано інтегральне значення введеної потужності спікання за 1 с.

$$E_1 = \frac{\int_0^t P(t) dt}{t}, \quad (3.2)$$

де  $t$  – час, приймався рівним 1 с.

Отримані значення введеної потужності спікання є характерною величиною для кожного з обраних методів консолідації та складають для методу ВЕС - 1,3 кДж/с, FAPAS – 1,65 Дж/с, КС – 3 кДж/с, а для методу ПС – 4 кДж/с.

Встановлено, що збільшення введеної потужності спікання з 1,3 кДж/с до 4 кДж/с дозволяє отримати зразки більш високої щільності. Так, поруватість зразків системи Fe–Ti–C зменшилась з ~20 % до ~1 %, а системи Fe–Ti–C–В - з ~30 % до ~2 % (див. рис. 3.13).

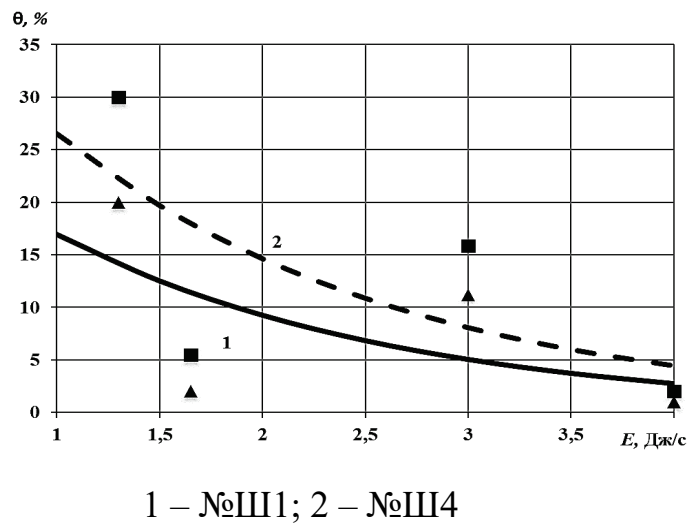


Рисунок 3.13 – Залежність поруватості консолідованих сумішей від введеної потужності процесу спікання

Відповідно до збільшення щільності зразків збільшується і їх твердість. Так, збільшення введеної потужності спікання з 1,3 кДж/с до 4 кДж/с дозволило збільшити твердість зразків системи Fe–Ti–C з ~20 HRC до ~48 HRC, а системи Fe–Ti–C–В - з ~20 HRC до ~49 HRC (див. рис. 3.14).

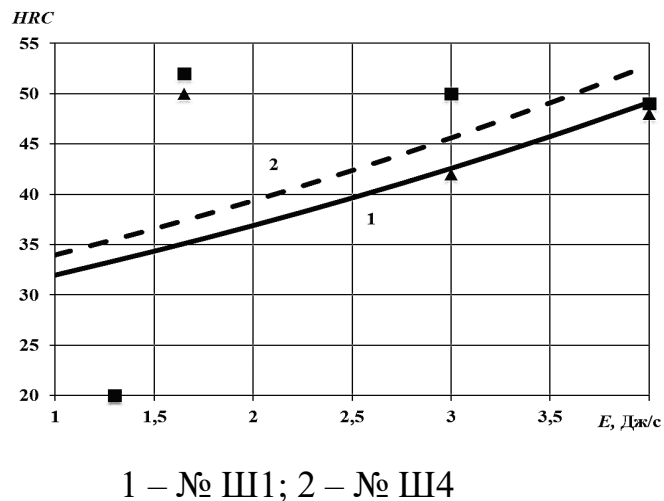
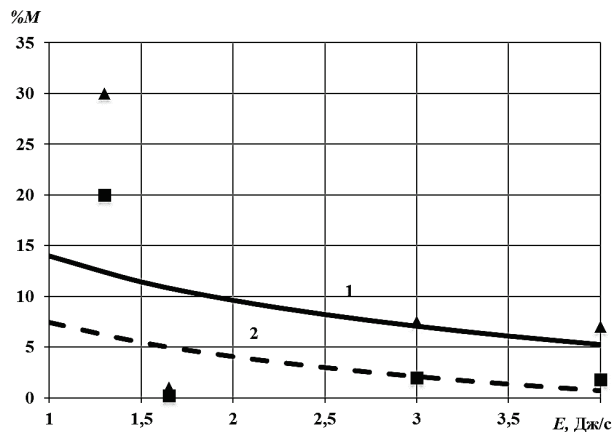


Рисунок 3.14 – Залежність твердості консолідованих сумішей від введеної потужності процесу спікання

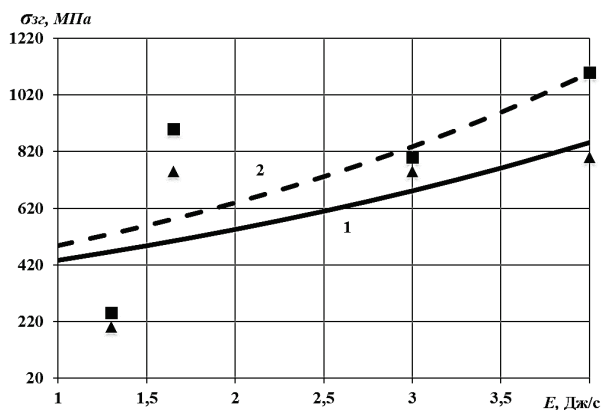
Збільшення введеної потужності спікання дозволило отримати зразки з більш високою стійкістю до абразивного зношування. Втрата ваги при зношуванні зразків системи Fe–Ti–C зменшилась з ~20 % маси до ~7 % маси, а системи Fe–Ti–C–В - з ~30 % маси до ~1,8 % маси (див. рис. 3.15).



1 – № Ш1; 2 – № Ш4

Рисунок 3.15 – Залежність втрати ваги консолідованих сумішей при абразивному зношуванні від введеної потужності процесу спікання

Отримані в ході виконання роботи дані щодо показників міцності на згин консолідованих зразків дозволили встановити: збільшення введеної потужності спікання з 1,3 кДж/с до 4 кДж/с дозволяє збільшити міцність на згин зразків системи Fe–Ti–C з ~200 МПа до ~800 МПа, а системи Fe–Ti–C–В - з ~250 МПа до ~1100 МПа (див. рис. 3.16).



1 – № Ш1; 2 – № Ш4

Рисунок 3.16 – Залежність міцності на згин консолідованих сумішей від введеної потужності процесу спікання

Отримані дані експериментально підтвердили перспективність використання методу ППС із введеною потужністю спікання 4 кДж/с для отримання ММК на основі заліза, зміцнених тугоплавкими компонентами з високими показниками твердості та стійкості до абразивного зношування.

### 3.4 Висновки за розділом 3

1. Встановлено, що збільшення введеної потужності при консолідації шихти системи Fe–Ti–C з 1,3 кДж/с до 4 кДж/с за рахунок зміни гармонійного складу струму дозволяє збільшити щільність консолідованих зразків з ~80 % до 98 %, твердість з ~20 HRC до ~50 HRC, зменшити втрату ваги при абразивному зношуванні з 30 % маси до 7 %, а для системи Fe–Ti–C–V збільшити щільність з 70 % до 98 %, твердість з ~20 HRC до ~50 HRC та зменшити втрату ваги з 20 % маси до 1,8 % маси.

2. Експериментально доведено, що використання шихти, отриманої ВЕР обробкою суміші складу 75 % Fe – 20 % Ti – 5% В<sub>4</sub>С у гасі з питомою енергією 5 МДж/кг, дозволяє шляхом пропускання суперпозиції постійного та змінного струму частотою 10 кГц у вакуумі при осьовому тиску 60 МПа при швидкості нагрівання 10 °С/с та ізотермічною витримкою при 1100 °С протягом 180 с отримати ММК системи Fe–Ti–C–V поруватістю ~2 %, твердістю 49 HRC, втратою ваги при абразивному зношуванні ~1,8 % маси, та міцністю на згин ~1100 МПа.

3. Використання шихти, отриманої ВЕР обробкою суміші складу 75 % Fe –25 % Ti у гасі з питомою енергією 5 МДж/кг, дозволяє методом ППС отримати ММК системи Fe–Ti–C поруватістю ~1 %, твердістю 48 HRC, втратою ваги при абразивному зношуванні ~7 % маси та міцністю на згин ~800 МПа.

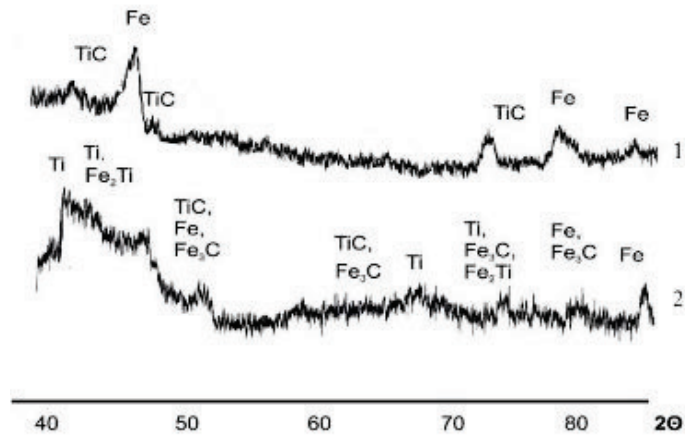
#### **4. ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ, ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА КІЛЬКОСТІ ТУГОПЛАВКИХ КОМПОНЕНТІВ У СКЛАДІ ШИХТИ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОНСОЛІДОВАНИХ ЗРАЗКІВ**

Для експериментального дослідження впливу дисперсності, фазового складу та кількості тугоплавких компонентів у складі шихти на фізико-механічні властивості консолідованих зразків використовувались суміші порошків вихідного складу 75 % Fe – 25 % TiC із середнім розміром частинок 18 мкм та розміром зміцнюючої фази TiC від 2 до 5 мкм та суміші № Ш1 – № Ш4 з різним вмістом зміцнюючої фази, яку отримано в результаті ВЕР обробки вихідних порошків (див. розд. 2, табл. 2.2).

##### **4.1 Фізико-механічні властивості консолідованих зразків різного з різним вмістом тугоплавких компонентів**

Вплив розміру та складу дисперсної фази на фізико-механічні властивості ММК було досліджено шляхом консолідації сумішей вихідних порошків 75 % Fe середнім розміром 60 мкм, зміцненого 25 % TiC розміром від 2 до 5 мкм, та зразків суміші №Ш1, яка складається з 70 % Fe середнім розміром ~20 мкм, дисперснозміцненого 20 % TiC та 2 % Fe<sub>3</sub>C розміром від 100 до 600 нм. Консолідація виконувалась методом ППС згідно обраних у підрозділах 3.1 і 3.2 параметрів зі швидкістю нагрівання 10 °C/с.

Фазовий аналіз, проведений після отримання консолідованих зразків із суміші складу № Ш1 (див. розд. 2, табл. 2.2), показав зникнення піків гідриду титану, який з'явився під час ВЕР обробки (див. рис 4.1). Використання методики Reference Intensity Ratio для аналізу відсоткового складу консолідованих зразків показало, що гідрид титану розклався з отриманням вільного титану (див. табл. 4.1).



1 – 75 % Fe 25 % TiC; 2 – № Ш1

Рисунок 4.1 – Фазовий склад шихти після ШПС консолідації

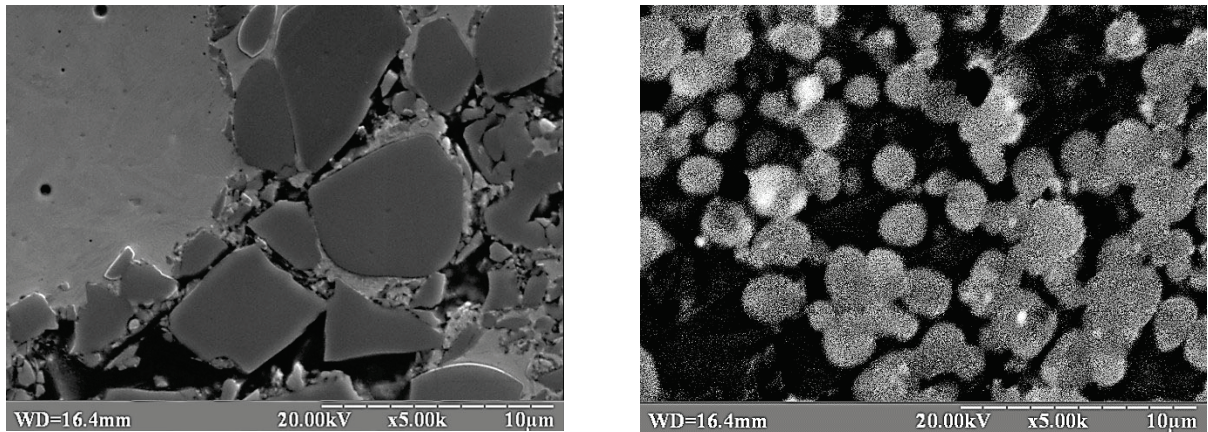
Таблиця 4.1- Відсотковий склад зразків після ШПС згідно методики RIR

№ ММК	Fe, %	Ti, %	B <sub>4</sub> C, %	TiC, %	Fe <sub>3</sub> C, Fe <sub>2</sub> Ti %	Ti <sub>2</sub> B, FeB,%
1	70	6	-	20	4	-
2	45	8	-	40	6	-
3	17	12	-	65	6	-
4	68	3	3	16	5	5
5	75	--	-	25	-	-

Результати досліджень показали, що дисперсність та склад зміцнюючої фази в досліджуваному діапазоні суттєво впливає на показники твердості. Так, твердість зразків із вихідної суміші складу 75 % Fe 25 % TiC після ШПС складає 23 HRC, а зразків із шихти складу № Ш1 (див. розд. 2, табл. 2.2) – 48 HRC при поруватості, що не перевищує 1,5 % в обох випадках. Така відмінність пов'язана, в першу чергу, зі зміною крайового кута змочування залізом карбиду титану в наслідок легування компонентами шихти [128] та згідно [129, 130] впливу ультрадисперсних частинок. Це підтверджується мікрофотографіями структури консолідованих зразків (див. рис. 4.2). Так, у зразках вихідного складу 75 % Fe 25 % TiC видно значну поруватість по границям зерна заліза, що є результатом слабкої взаємодії між залізом та карбідом титану. А у зразках № 1 (див. табл. 4.1) такі сукупчення виражені у

меншій мірі, що й призвело до збільшення твердості зразків майже у два рази.

Змочення залізом карбїду титану можливо пояснити поверхневою взаємодією, в результаті якої відбувається обмін між атомами карбїду та заліза з утворенням енергетично стійких конфїгурацій вакантних електронів.



а

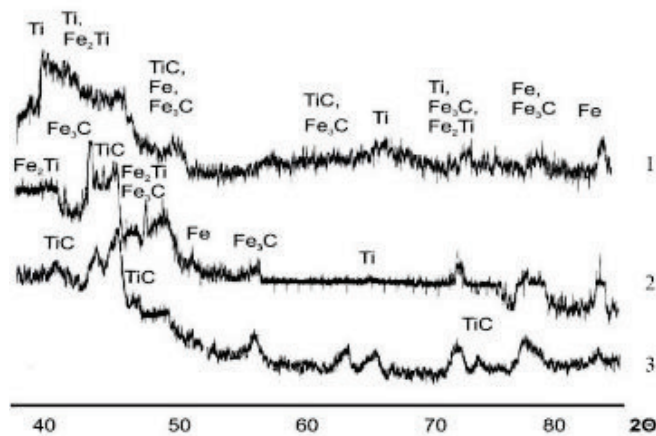
б

а – суміш 75 % Fe – 25 % TiC; б – № 1

Рисунок 4.2 – Електронні мікрофотографії консолідованих зразків, збільшення, x5000

Відомо, що акцепторно-донорна взаємодія карбїду титану з залізом, що визначає змочування, ускладнена наявністю міцних зв'язків між титаном і вуглецем в карбїді і малою кількістю валентних електронів титану, що знаходяться у нелокалізованому стані та мають можливість приймати участь у зв'язках з електронами атомів металу-донору [128]. Розчинення вуглецю, що утворився під час ВЕР обробки, у залізі покращує змочування. Це пояснюється тим, що вуглець, розчинений у залізі, є акцептором електронів та приймає валентні електрони металу для стабілізації своїх  $sp^3$  конфїгурацій. При збільшенні кількості вуглецю у залізі вище евтектоїдного значення (0,8 %) ймовірність взаємодії атомів вуглецю з нелокалізованими електронами карбїду збільшується, що призводить до суттєвого покращення змочування.

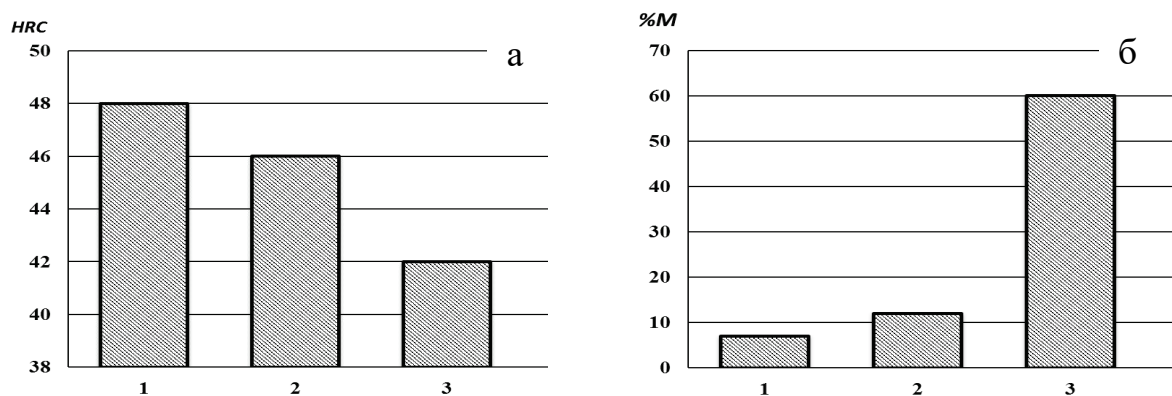
Встановлено, що кількість синтезованої при ВЕР обробці порошків зміцнюючої дисперсної фази не змінюється в процесі ІПС для системи Fe–Ti–C (див. розд. 2, табл. 2.2, № Ш1 - № Ш3). Це підтверджується результатами фазового аналізу (див. рис. 4.3) та шляхом методики RIR, яка дозволила визначити відсотковий склад консолидованих сумішей (див. табл. 4.1)



1 – № Ш1; 2 – № Ш2; 3 – № Ш3

Рисунок 4.3 – Фазовий склад шихти після ІПС консолидації

Збільшення кількості зміцнюючої фази у консолидованих зразках сумішей № 1 – № 3 з 24 % до 71% відповідно (див. табл. 4.1) призводить до падіння значень твердості з 48 HRC до 15 HRC, а втрата ваги при абразивному зношуванні також збільшується з 8 % до 60 % (див. рис. 4.4)



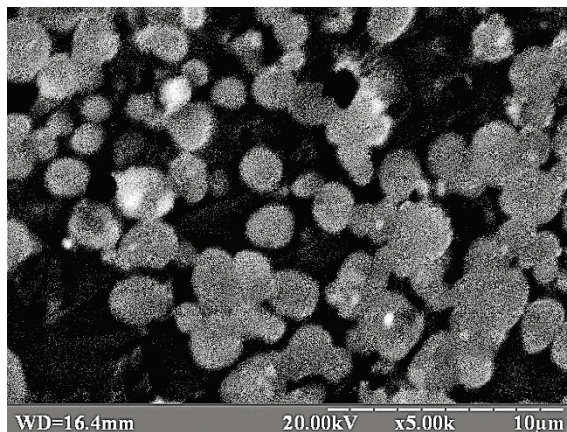
1 – № Ш1; 2 – № Ш2; 3 – № Ш3

Рисунок 4.4 – Твердість (а) та втрата ваги (б) зразків консолидованої шихти

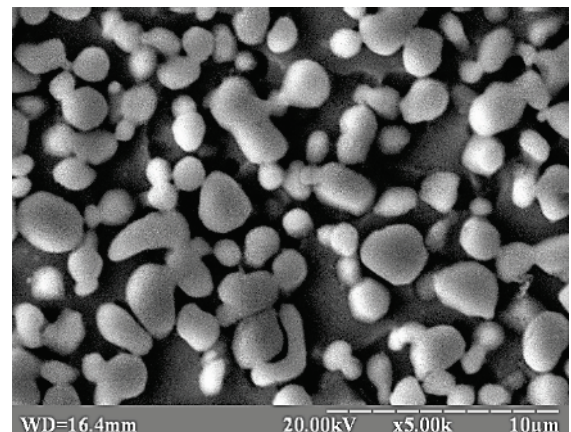


Погіршення показників твердості та зносостійкості, а також підвищення поруватості зразків від  $\sim 1\%$  для консолідованої суміші № Ш1 до  $\sim 2\%$  для № Ш3 може бути пов'язано з нестачею заліза для забезпечення повного зв'язування карбідів та відсутністю додаткових легуючих компонентів типу хром, нікель, молібден і кобальт, що впливають на крайовий кут змочування та дозволяють отримати ММК на основі легованих сталей з вмістом тугоплавких компонентів більше  $30\%$  (див. рис. 4.5).

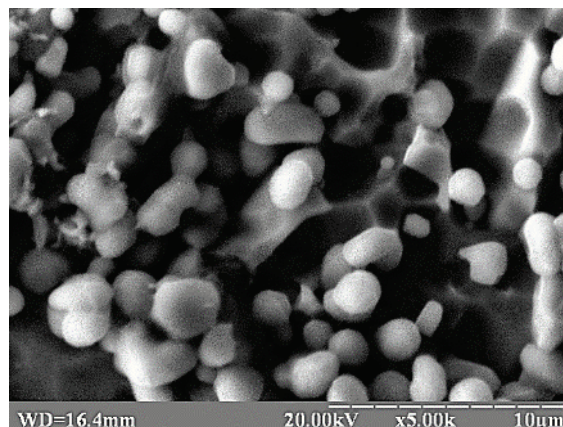
На мікрофотографіях ліній абразивного тертя також досить чітко видно, що зразки з більшою концентрацією карбідної фази утворюють більш глибокі лінії зношування (див. рис 4.6).



а



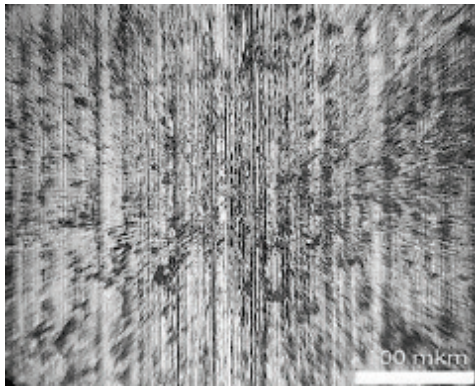
б



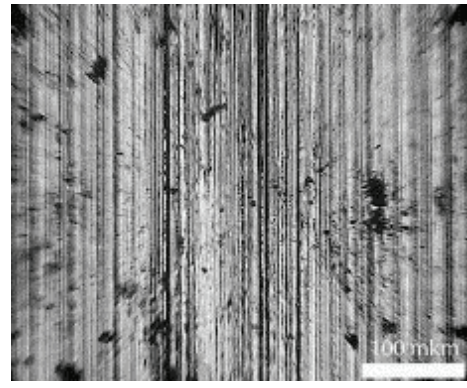
в

а – № Ш1; б – № Ш2; в – № Ш3

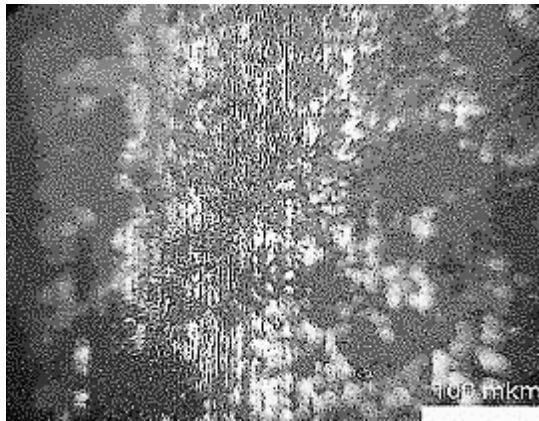
Рисунок 4.5 – Електронні мікрофотографії консолідованих зразків, збільшення  $\times 5000$



а



б

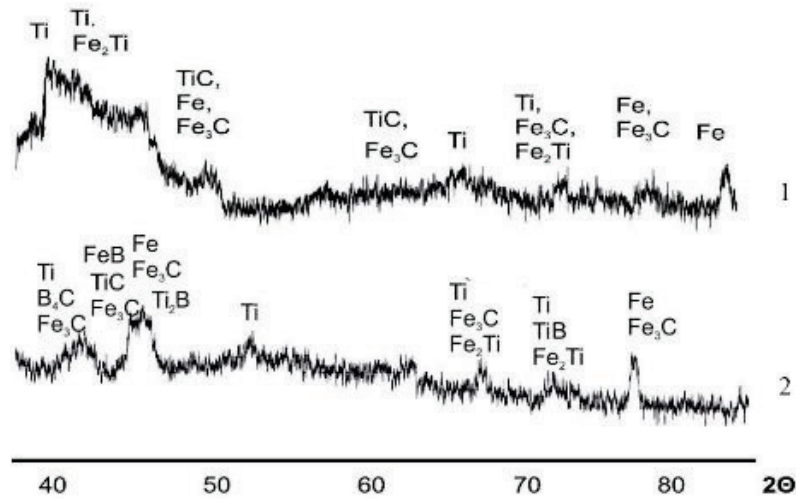


в

а – № Ш1; б – № Ш2; в – № Ш3

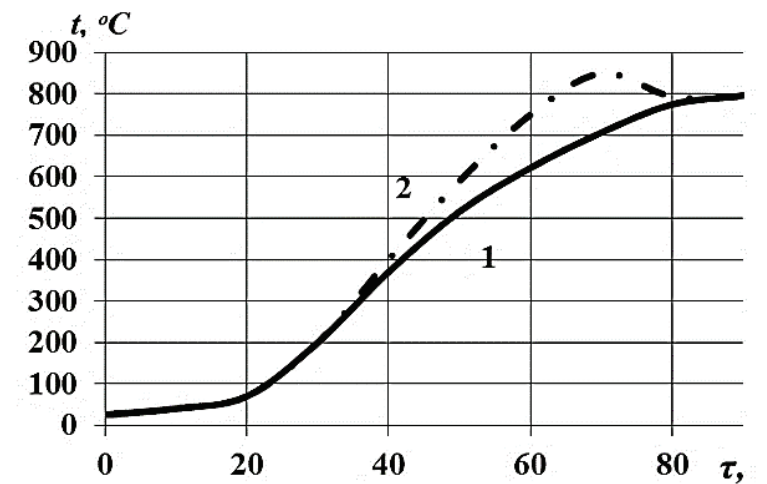
Рисунок 4.6 – Оптичні мікрофотографії ліній тертя консолідованих зразків, збільшення  $\times 250$

Структуру ММК з шихти складу № Ш4 визначає карбід бору, який було введено у систему Fe – Ti (див. розд. 2, табл. 2.2). Він втрачає стійкість при температурі 1100 °С, що призводить до його часткової деструкції під час ШС. Ще до початку дифузії бору в залізну матрицю частинки  $B_4C$  втрачають зв'язок із залізною основою, так як коефіцієнти термічного розширення заліза та карбиду бору сильно розрізняються [128, 131], та починається утворення нової фази карбідів та боридів (див. рис 4.7) в околиці частинок карбиду бору з виділенням додаткового тепла (після виходу на режим зафіксовано миттєве підвищення температури з 1100 °С до  $\sim 1500$  °С (див. рис 4.8).



1 – № Ш1; 2 – № Ш4

Рисунок 4.7 – Фазовий склад шихти після ППС консолідації



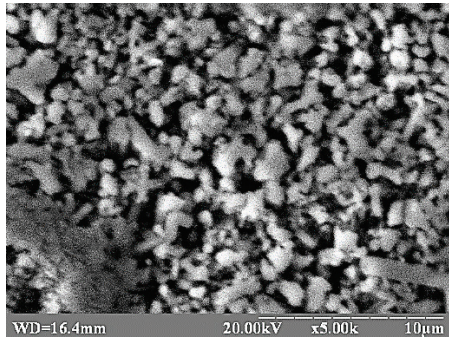
1 – № Ш1; 2 – № Ш4

Рисунок 4.8 - Характерні криві нагрівання шихти при консолідації

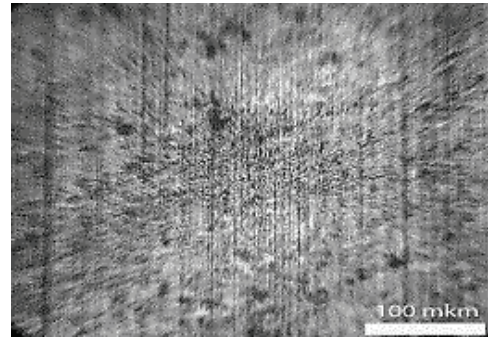
Розкладання карбіду бору відбувається з утворенням карбідів та боридів вихідних компонентів. Утворення у складі консолідованої суміші ~5 % боридів дозволило підвищити механічні властивості консолідованих зразків, твердість яких складала 49 HRC, а втрата ваги при зношуванні - 1,8 %. Мікроструктура отриманих зразків має характерно виражені зони, де відбувалося карбідоутворення (див. рис 4.9, а) [132 – 135], що призвело до підвищення поруватості зразків до ~2 %. Лінії тертя при зношуванні,



відповідно до даних зносостійкості, мають відносно незначну глибину (див. рис. 4.9, б).



а

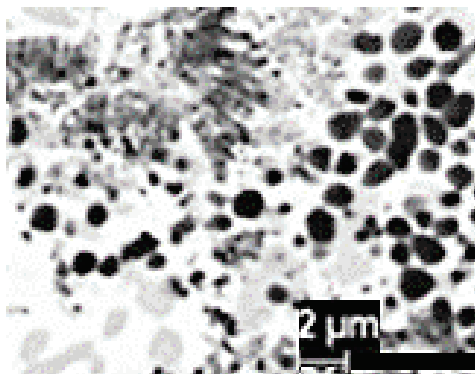


б

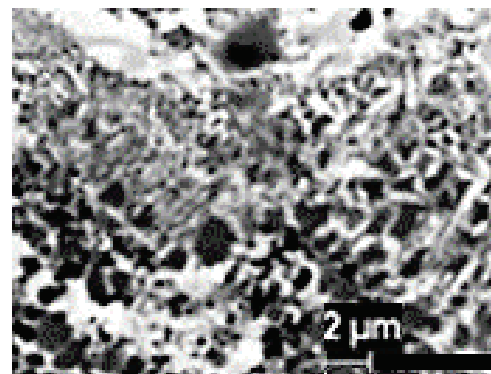
а – мікроструктура (карбідна фаза темного кольору); б – лінії тертя

Рисунок 4.9 – Оптичні мікрофотографії зразків №4,  
збільшення  $\times 250$

Електронні мікрофотографії консолідованих зразків показали, що розміри зміцнюючих тугоплавких компонентів (див. рис 4.10) знаходяться у діапазоні від 100 нм до 1000 нм. При цьому близько 30 % з них мають розмір від 100 нм до 300 нм (див. рис. 4.11).



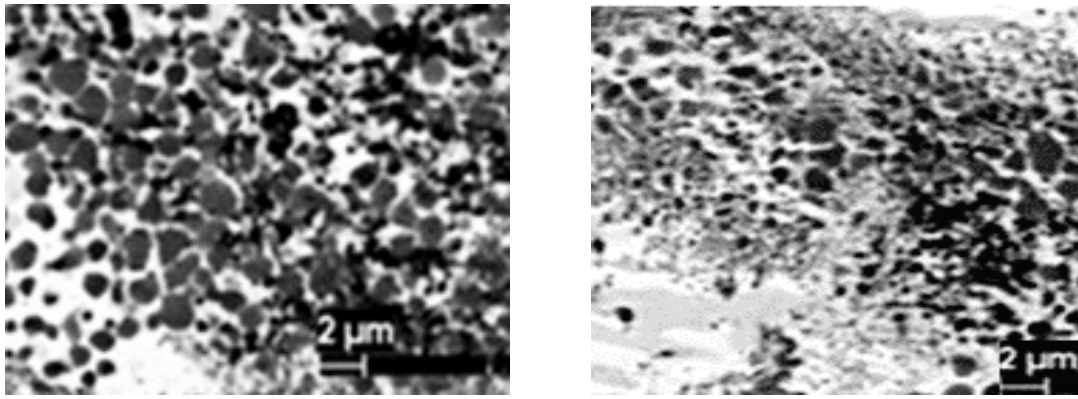
а



б

а – № Ш1; б – № Ш2

Рисунок 4.10 – Електронні мікрофотографії консолідованих зразків,  
збільшення  $\times 20000$ , аркуш 1

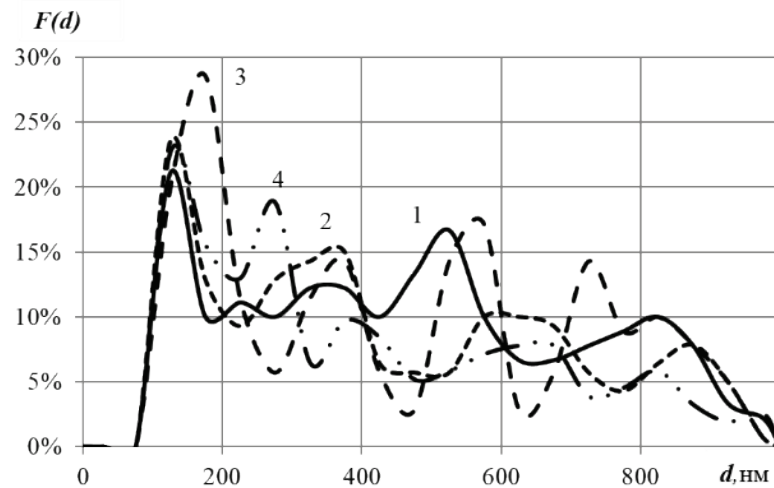


В

Г

В – № Ш3; Г – № Ш4

Рисунок 4.10, аркуш 2

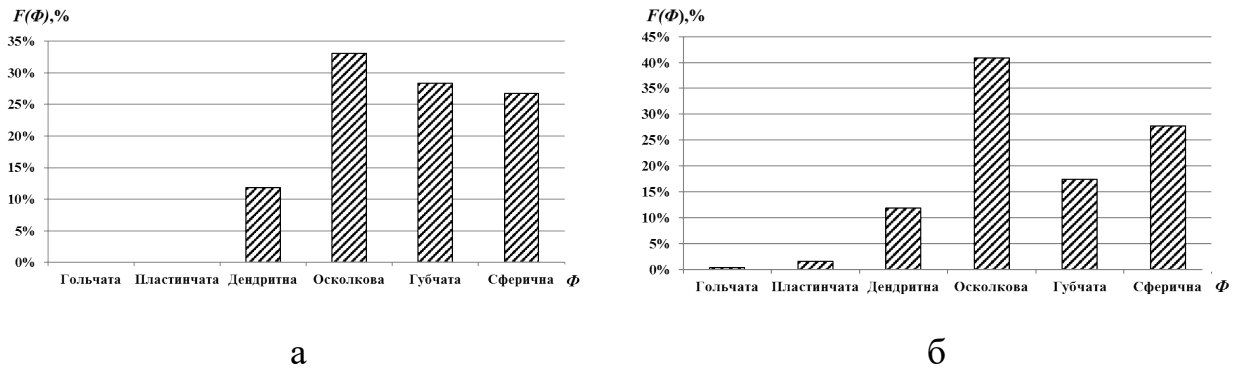


а – № 1; б – № 2; в – № 3; г – № 4

Рисунок 4.11 – Розподіл тугоплавких компонентів у консолідованих зразків за розміром

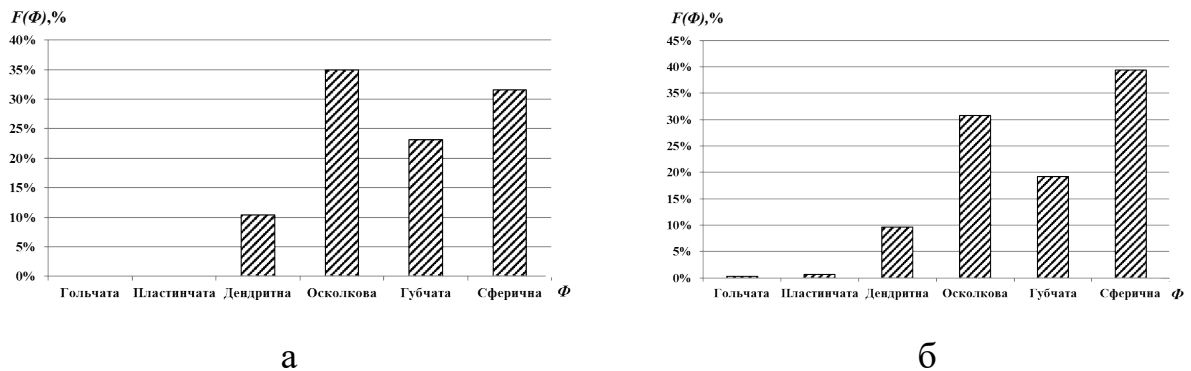
Також за допомогою ПЗ Image-J було проаналізовано форму частинок зміцнюючої фази, дані про яку представлено на рисунках 4.12 і 4.13. Так, було встановлено, що від 30 до 40 % зміцнюючої фази у зразках, отриманих із шихти складу № Ш1 – № Ш4 (див. розд. 2, табл. 2.2) мають сферичну форму, а близько 20 % – губчасту, що пов'язано з тим, що процес синтезу відбувався хімічним шляхом під дією плазми. Від 30 до 40 % зміцнюючої фази було ідентифіковано як таку, що має видовжену осколочну форму, але

шляхом аналізу мікрофотографій було встановлено, що такі частинки представляють собою сукупчення частинок сферичної форми.



а – № III1; б – № III2

Рисунок 4.12 – Форма частинок зміцнюючої фази консолідованих зразків



а – № III3; б – № III4

Рисунок 4.13 – Форма частинок зміцнюючої фази консолідованих зразків

Отримані значення механічних характеристик консолідованих зразків дозволили обрати склад порошків після ВЕР обробки для створення металоматричних композитів на основі заліза, це відповідно № III1 і № III4 (див. розд. 2, табл. 2.3). Отримані ММК мають достатньо високу зносостійкість, яка наближується до зносостійкості вольфрамовмісних сплавів, однак показники твердості не є задовільними (на ~10 HRC нижче, ніж у Р6М5). У роботі [39] представлено дані про можливість термообробки даних систем шляхом закалки при 850 °С та низькотемпературного відпуску

при 225 °С системи Fe–Ti–C та 425 °С для Fe–Ti–C–В, що дозволило підняти показники твердості до 55 HRC та 65 HRC відповідно. Однак відомо, що у порошкових компактах фізико-маханічні та функціональні властивості у значній мірі залежать від поруватості та зеренної структури матеріалу [136–139]. Метод ПС забезпечує прискорену консолідацію порошкових матеріалів та сповільнює ріст зерен у порівнянні з традиційними методами спікання [141]. Так, у роботі [140] представлено дані щодо можливості консолідації порошкових систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–В зі швидкостями нагріву до 7 °С/с, в той час, коли генератор ПС «Гефест – 10» здатен підвищити це значення до 20 °С/с за рахунок швидкості наростання струму. Збільшення швидкості нагрівання дозволить зменшити час отримання ММК, що є економічно обґрунтованим. Тому доцільно дослідити вплив швидкості нагрівання у процесі ПС на кінетику ущільнення та структуроутворення матеріалів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–В.

#### **4.2 Вплив швидкості нагрівання у процесі ПС на кінетику ущільнення та структуроутворення порошку заліза**

Для вивчення можливості впливу на кінетику ущільнення та процес структуроутворення в матриці матеріалу під час нагрівання було розглянуто модель процесу ПС, засновану на уявленнях теорії спікання континууму [141], яка описує макроскопічне поведіння пористого тіла протягом спікання, пов'язуючи зовнішній тиск (відповідні компоненти тензора напружень  $\sigma_{ij}$ ) з компонентами тензора швидкостей деформації  $\varepsilon'_{ij}$  нелінійно-в'язкими визначальними співвідношеннями:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma(w)}{w} \cdot \left[ \varphi \cdot \varepsilon'_{ij} + \left( \psi - \frac{1}{3} \cdot \varphi \right) \cdot e' \cdot \delta_{ij} \right] + P_L \cdot \delta_{ij}, \quad (4.1)$$

де  $W$  – еквівалентна швидкість деформації;

$\sigma(W)$  – еквівалентне напруження;

$\varphi$  та  $\psi$  нормовані зсувна і об'ємна в'язкості;

$\delta_{ij}$  – символ Кронекера;

$\epsilon'$  – перший інваріант швидкості деформації;

$P_L$  – локальне тиск спікання.

Фізично  $\epsilon'_{ij}$  представляє швидкість зміни обсягу пористого тіла. Пористість визначена як частинка обсягу пустот в пористому тілі.

Модель розглядає два основних механізми, що вносять вклад в ущільнення за допомогою масопереносу для ПС: зернограничну дифузію і дислокаційну повзучість. На їх основі сформульовано мікроскопічну модель ущільнення для порошкової пресовки зі щільноупакованих, прямокутних зерен із півосями  $a$  і  $c$  і еліптичними порами, розташованими в кутових стиках зерен [136], елементарну комірку даної моделі показано на рис. 4.14. Максимальний  $r_c$  і мінімальний  $r_a$  радіуси кривизни еліптичної пори визначаються як:

$$r_a = \frac{c_p^2}{a_p}, \quad (4.2)$$

$$r_c = \frac{a_p^2}{c_p}, \quad (4.3)$$

де  $a_p$  и  $c_p$  – напіввісі пори.



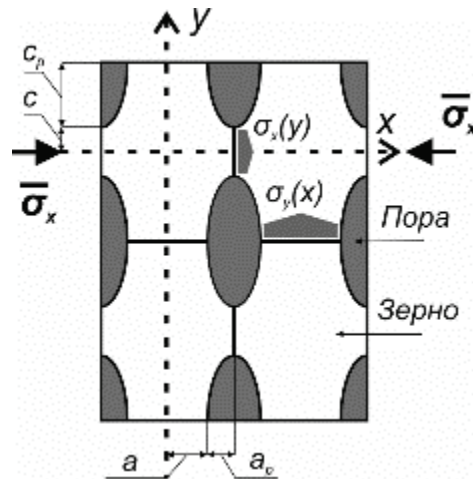


Рисунок 4.14 – Структура елементарної комірки пористого матеріалу

Напруження у напрямку переміщення  $x$  описується наступним співвідношенням:

$$\sigma_x = \left\{ \frac{3 \cdot \alpha}{2 \cdot c^2} \cdot \left[ \frac{1}{r_c} + \frac{1}{c} \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \right] + \frac{3}{2 \cdot c^3} \cdot \bar{\sigma} x \cdot (c + c_p) \right\} \cdot x^2 + \alpha \cdot \left[ -\frac{3}{2 \cdot c} \sin \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{2 \cdot r_c} \right] - \frac{3}{2 \cdot c} (c + c_p), \quad (4.4)$$

де  $\alpha$  – поверхневий натяг,

$\varphi$  – двогранний кут;

$a$  и  $c$  – напіввісі зерен.

Спираючись на континуальну теорію спікання (4.1), розглянуто дислокаційний закон повзучості, що контролюється зовнішнім тиском і поверхневим натягом:

$$\bar{\sigma} x = A \cdot W^{m-1} \cdot \left[ \bar{\varphi} \cdot \varepsilon'_{crx} + \left( \psi - \frac{1}{3} \bar{\varphi} \right) (\varepsilon'_{crx} + \varepsilon'_{cry}) \right] + P_L, \quad (4.5)$$

де  $\varepsilon'_{crx}$  і  $\varepsilon'_{cry}$  – компоненти тензору швидкості деформації;

$A$  и  $m$  – константи у дислокаційному законі повзучості;

$W$  – еквівалентна ефективна швидкість деформації;

$$W = \frac{1}{\sqrt{1-\theta}} \sqrt{\frac{2}{3} \bar{\varphi} (\varepsilon'_{crx} - \varepsilon'_{cry})^2 + \psi (\varepsilon'_{crx} - \varepsilon'_{cry})^2}. \quad (4.6)$$

Матрицю для обраного випадку вважають такою, що не деформується, тому деформація відбувається тільки в одному напрямку, а  $\varepsilon'_{cry} = 0$ .

$$P_L = \frac{3\alpha}{r_0} \bar{P}_L, \quad (4.7)$$

де  $r_0$  – середній радіус частинки порошку;

$\bar{P}_L$  – ефективний безрозмірний тиск спікання.

У випадку росту зерен у процесі спікання можливо замінити  $r_0$  на величину розміру зерна  $G = a = c$ .

Константа  $A$  може бути виражена як:

$$A = A_0 \exp\left(\frac{Q_{cr}}{RT}\right), \quad (4.8)$$

де  $A_0$  – предекспоненціальний множник;

$Q_{cr}$  – енергія активації процесу переповзання дислокації;

$R$  - універсальна газова постійна;  $T$  – температура.

Параметри  $\bar{\varphi}$ ,  $\psi$ ,  $\bar{P}_L$  є функціями пористості  $\theta$  і згідно реологічної моделі Скорохода [138]:

$$\bar{\varphi} = (1 - \theta)^2, \quad (4.9)$$

$$\psi = \frac{2 \cdot (1 - \theta)^3}{3 \cdot \theta}, \quad (4.10)$$

$$\bar{P}_L = (1 - \theta)^2. \quad (4.11)$$

Для обчислення зміни пористості використовується наступне рівняння безперервності для швидкості деформації  $\varepsilon'$ :

$$\varepsilon' = \frac{\theta'}{1 - \theta}. \quad (4.12)$$

Особливістю даної моделі є те, що вона об'єднує поверхневу і дифузійну моделі повзучості матеріалу для того, щоб досліджувати роль швидкостей нагріву при ШС.

Рисунок 4.15 показує прийнятну початкову форму пори та її зміну в результаті процесу спікання за рахунок поверхневої і зернограничної дифузії. Радіус кривизни  $r_c$  збільшується з перерозподілом маси уздовж поверхні пори, викликаного поверхневою дифузією. Таке згладжування поверхні пори і зменшення її кривизни уповільнює зернограничну дифузію.

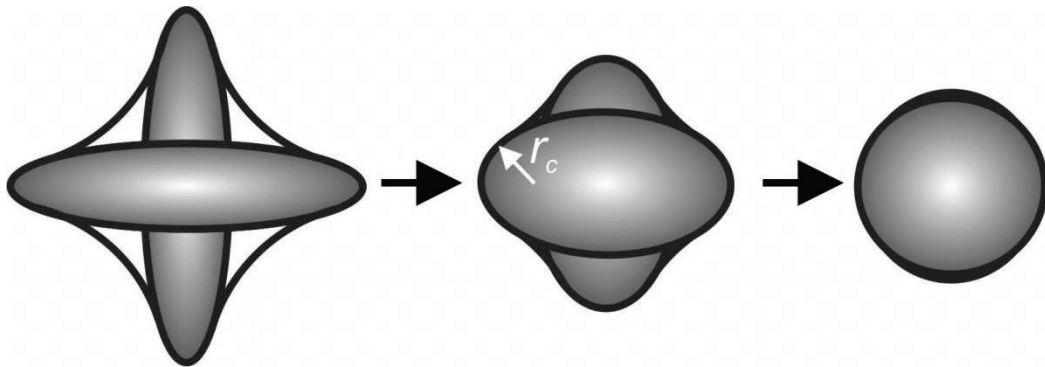


Рисунок 4.15 - Зміна морфології пор

Таким чином, згідно [132, 141, 142] повна швидкість ущільнення при ШС дорівнює:

$$\begin{aligned}
\varepsilon'_x &= \varepsilon'_{crx} + \varepsilon'_{gbx} = \\
&= -\frac{\delta_{gb} D_{gb}}{k \cdot T} \cdot \frac{\Omega}{(G + r_p \cdot \sqrt{\xi}) \cdot \left(G + \frac{r_p}{\sqrt{\xi}}\right)} \times \\
&\quad \times \left\{ \frac{3 \cdot \alpha}{G} \left[ \frac{1}{r_c} - \frac{1}{2 \cdot G} \right] - \sigma_x \cdot \frac{G + \frac{r_p}{\sqrt{\xi}}}{G^2} \right\} - \\
&\quad - \left\{ \left( \frac{3 \cdot \theta}{2} \right)^{\frac{m+1}{2}} \cdot \frac{\frac{3 \cdot \alpha}{2 \cdot G} (1 - \theta) - \bar{\sigma}_x}{A_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_{cr}}{R \cdot T}\right) (1 - \theta)^{\frac{m+3}{2}}} \right\}^{\frac{1}{m}},
\end{aligned} \tag{4.13}$$

де  $D_{gb}$  – коефіцієнт зернограничної дифузії;

$\delta_{gb}$  – товщина границі зерна;

$k$  – постійна Больцмана;

$T$  – абсолютна температура;

$\Omega$  – атомний об'єм;

$\xi$  – ступінь сферичності пори.

$$r_p = \frac{2 \cdot G \cdot \sqrt{\xi}}{\sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \cdot \xi - (1 + \xi)}}. \tag{4.14}$$

Використовуючи вирази (4.12) та (4.13), зміну поруватості та сферичності пор зразку під час ПС виражено наступним чином:

$$\begin{aligned}
\theta' = (1 - \theta) \cdot & \left\{ \left( \frac{3 \cdot \theta}{2} \right)^{\frac{m+1}{2}} \cdot \frac{\frac{3 \cdot \alpha}{2 \cdot G} \cdot (1 - \theta) - \bar{\sigma} x}{A_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_{cr}}{R \cdot T}\right) (1 - \theta)^{\frac{m+3}{2}}} \right\}^{\frac{1}{m}} - \\
& - (1 - \theta) \cdot \frac{\delta_{gb} D_{gb} \cdot \alpha \cdot \Omega \cdot \theta}{k \cdot T \cdot G^4 \cdot \xi \cdot \pi} \cdot \left[ \sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \cdot \xi} - (1 + \xi) \right]^2 \times \\
& \times \left\{ \begin{aligned} & \frac{3}{2 \cdot \xi} \cdot \left[ \sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \cdot \xi} - (\xi^2 + \xi + 1) \right] - \\ & - \left( \sigma_x \cdot \left( \frac{G}{\alpha} \right) \cdot \frac{\sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \cdot \xi} - \xi + 1}{\sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \cdot \xi} - \xi - 1} \right) \end{aligned} \right\},
\end{aligned} \tag{4.15}$$

$$\xi' = \frac{3 \cdot \delta_s D_s \cdot \alpha \cdot \Omega}{8 \cdot k \cdot T \cdot G^4 \cdot \xi} \cdot (1 - \xi^2) \cdot \left[ \sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \cdot \xi} - (1 + \xi) \right]^4, \tag{4.16}$$

де  $D_s$  – коефіцієнт поверхневої дифузії;

$\delta_s$  – товщина дифузійної зони.

Залежність коефіцієнтів дифузії від температури описано виразами:

$$\delta_{gb} D_{gb} = [\delta_{gb} D_{gb}]_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{R \cdot T}\right), \tag{4.17}$$

$$\delta_s D_s = [\delta_s D_s]_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_s}{R \cdot T}\right), \tag{4.18}$$

де  $[\delta_{gb} D_{gb}]_0$  та  $[\delta_s D_s]_0$  предекспоненціальні множники для зернограничної та поверхневої дифузії;

$Q_{gb}$  та  $Q_s$  – енергії активації для зернограничної та поверхневої дифузії

відповідно;  $R$  - газова постійна.

Авторами [141, 143, 144] запропоновано модель для швидкості росту зерна, яка враховує внутрішні напруги. Щоб встановити вплив зовнішніх напружень на зростання зерна і, в свою чергу, на кінетику ущільнення, було використано закон зростання зерна і асимптотичне наближення згідно [145, 146]:

$$G^{fd} = G_0^{fd} \cdot t^{6,67 \times 10^{-4} \cdot T^{-0,255}}, \quad (4.19)$$

$$G' = G_0'^{fd} \cdot \left(\frac{G_0}{G}\right)^3 \cdot \theta^{-1,34}, \quad (4.20)$$

де  $G^{fd}$  – швидкість зростання розміру зерна;

$G_0^{fd}$  – швидкість росту розміру зерна повністю щільного матеріалу;

$G_0$  – початковий розмір зерна пористого порошкового матеріалу.

Беручи до уваги що при  $T = T_{рек}$   $G^{fd} = G_0^{fd}$  при постійній швидкості нагрівання ( $\bar{\omega} = const$ ):

$$G' = \begin{cases} 6,67 \times 10^{-4} \bar{\omega} \cdot \ln \frac{235}{\omega} \cdot G_0 \cdot \left(\frac{G_0}{G}\right)^3 \cdot \theta^{-1,34}, & \text{якщо } T > 533 \text{ К,} \\ 0, & \text{якщо } T \leq 533 \text{ К.} \end{cases} \quad (4.21)$$

На основі диференційних рівнянь (4.15), (4.16) и (4.21) авторами [141] було складено систему (4.22), яка описує зміну поруватості, сферичність пор та ріст зерна металу в залежності від температури.

Однак, для використання рівняння (4.22) для випадку ПС порошку заліза необхідно знати коефіцієнти  $A_0$ ,  $m$  та показники дифузії заліза в умовах ПС, які згідно літературним даним [147 – 153] знаходяться у достатньо широких межах. Тому для отримання можливості прогнозувати

поведінку порошку заліза під час ПС було вирішено експериментально знайти коефіцієнти  $A_0$ ,  $m$  для випадку консолідації порошку в присутності рідкої фази [138], записавши рівняння (4.22) у вигляді (4.23).

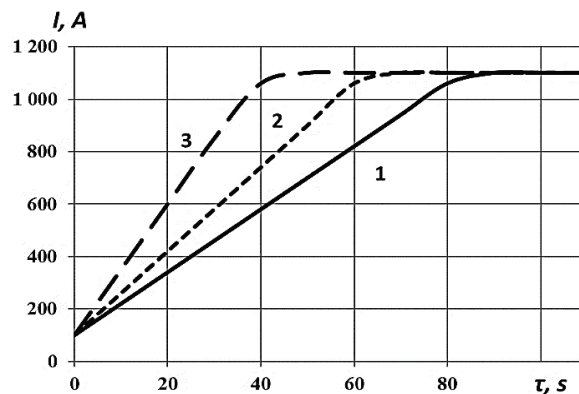
Для перевірки можливості використання даних залежностей та знаходження коефіцієнтів  $A_0$ ,  $m$  було проведено комплекс експериментів по визначенню зміни поруватості  $\theta$  та розміру зерна  $G$  у консолідованих зразках вихідного порошку чистого заліза.

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi' = \frac{3 \cdot \delta_s D_s \cdot \alpha \cdot \Omega}{8 \cdot k \cdot T \cdot G^4 \cdot \xi} \cdot (1 - \xi^2) \cdot \left[ \sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \cdot \xi} - (1 + \xi) \right]^4 \\ G' = \begin{cases} 6,67 \times 10^{-4} \omega \cdot \ln \frac{235}{\omega} \cdot G_0 \cdot \left(\frac{G_0}{G}\right)^3 \cdot \theta^{-1,34}, \text{ якщо } T > 733 \text{ К;} \\ 0, \text{ якщо } T \leq 733 \text{ К} \end{cases} \\ \theta' = (1 - \theta) \cdot \left\{ \left(\frac{3 \cdot \theta}{2}\right)^{\frac{m+1}{2}} \cdot \frac{3 \cdot \alpha \cdot (1 - \theta) - \bar{\sigma} x}{A_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_{cr}}{R \cdot T}\right) (1 - \theta)^{\frac{m+3}{2}}} \right\}^{\frac{1}{m}} - \\ - (1 - \theta) \cdot \frac{\delta_{gb} D_{gb} \cdot \alpha \cdot \Omega \cdot \theta}{k \cdot T \cdot G^4 \cdot \xi \cdot \pi} \times \\ \times \left[ \sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \cdot \xi} - (1 + \xi) \right]^2 \times \\ \times \left\{ \frac{3}{2 \cdot \xi} \cdot \left[ \sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \cdot \xi} - (\xi^2 + \xi + 1) \right] - \right. \\ \left. - \left( \sigma_x \cdot \left(\frac{G}{\alpha}\right) \cdot \frac{\sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \cdot \xi} - \xi + 1}{\sqrt{(1 - \xi)^2 + \frac{\pi}{\theta} \cdot \xi} - \xi - 1} \right) \right\}. \end{array} \right. \quad (4.22)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} G' = \begin{cases} 6,67 \times 10^{-4} \omega \cdot \ln \frac{235}{\omega} \cdot G_0 \cdot \left(\frac{G_0}{G}\right)^3 \cdot \theta^{-1,34}, \text{ якщо } T > 733 \text{ К;} \\ 0, \text{ якщо } T \leq 733 \text{ К} \end{cases} \\ \theta' = (1 - \theta) \cdot \left\{ \left(\frac{3 \cdot \theta}{2}\right)^{\frac{m+1}{2}} \cdot \frac{3 \cdot \alpha \cdot (1 - \theta) - \bar{\sigma} x}{A_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_{cr}}{R \cdot T}\right) (1 - \theta)^{\frac{m+3}{2}}} \right\}^{\frac{1}{m}} \end{array} \right. \quad (4.23)$$

Консолідація зразків проводилася із кроком в 15 с в діапазоні швидкостей нагріву з 10 °C/с до 20 °C/с методом ПС до досягнення температури ізотермічної витримки 1100 °C (відповідно до температури отримання металоматричних композитів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B). Тиск при консолідації лишався незмінним і складав 30 МПа.

Варіювання швидкістю нагрівання відбувалося за рахунок зміни швидкості наростання струму в діапазоні від 12 А/с до 25 А/с (від 10 °C/с до 20 °C/с). Максимальне значення сили струму складало 1100 А відповідно обраним у розділі 3 режимам. Криві зміни значення сили струму під час ПС порошку заліза представлено на рисунку 4.16.

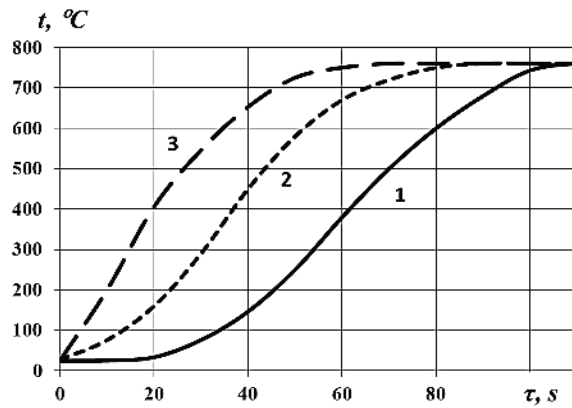


1 – 10 °C/с; 2 – 15 °C/с; 3 – 20 °C/с

Рисунок 4.16 – Експериментальні криві зміни сили струму при ПС для забезпечення різних швидкостей нагрівання

Криві нагрівання та зміни пористості представлено на рис 4.17 – 4.18. Датчик температури було встановлено на поверхні матриці, що дає деяке зміщення кривих зміни температури за часом. В процесі було встановлено, що зразки, консолідовані зі швидкістю нагріву більше 20 °C/с, без подальшої ізотермічної витримки руйнуються після вилучення.

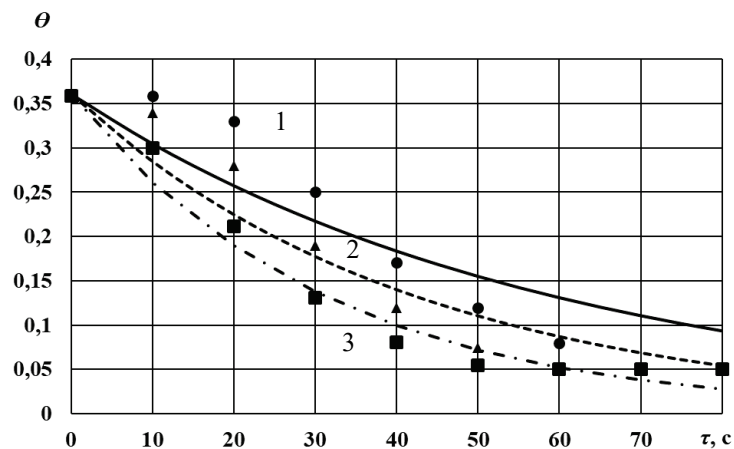




1 – 10 °C/s; 2 – 15 °C/s; 3 – 20 °C/s

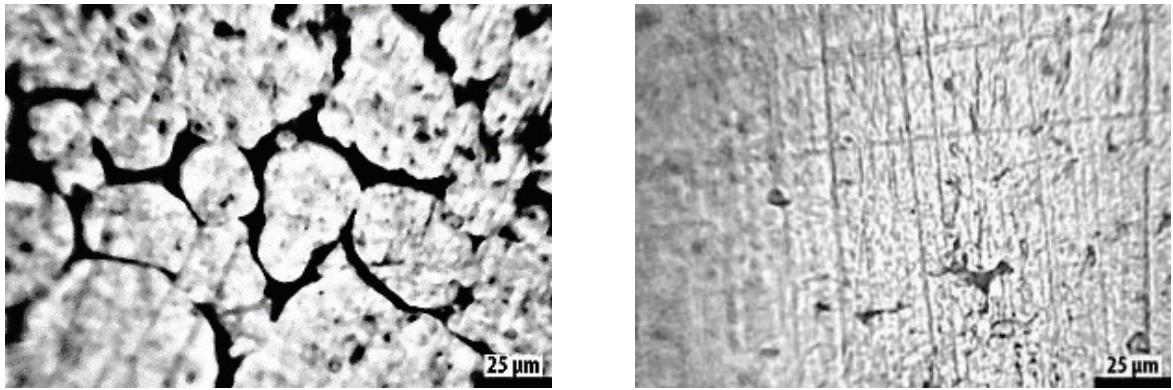
Рисунок 4.17 – Експериментальні криві зміни температури при ПС порошку заліза

Аналіз отриманих даних дозволив встановити, що збільшення швидкості нагріву з 10 °C/s до 20 °C/s дає можливість зменшити час ущільнення з 60 с до 40 с (див. рис. 4.18), а використання швидкостей нагрівання вищих за 20 °C/s без подальшої ізотермічної витримки призводить до руйнування отриманих зразків. Оптичні мікрофотографії підтверджують значне зменшення поруватості вже після 30 с спікання зі швидкістю нагрівання 20 °C/s (див. рис 4.19) [137].



1 – 10 °C/s; 2 – 15 °C/s; 3 – 20 °C/s

Рисунок 4.18 – Експериментальні дані зміни температури (а) і пористості (б) порошку заліза при різних швидкостях нагрівання та криві їх апроксимації



а

б

а – 10 °C/c; б – 20 °C/c

Рисунок 4.19 – Оптичні мікрофотографії консолідованих зразків порошку заліза через 30 с після початку консолідації (пори – темного кольору), збільшення x250

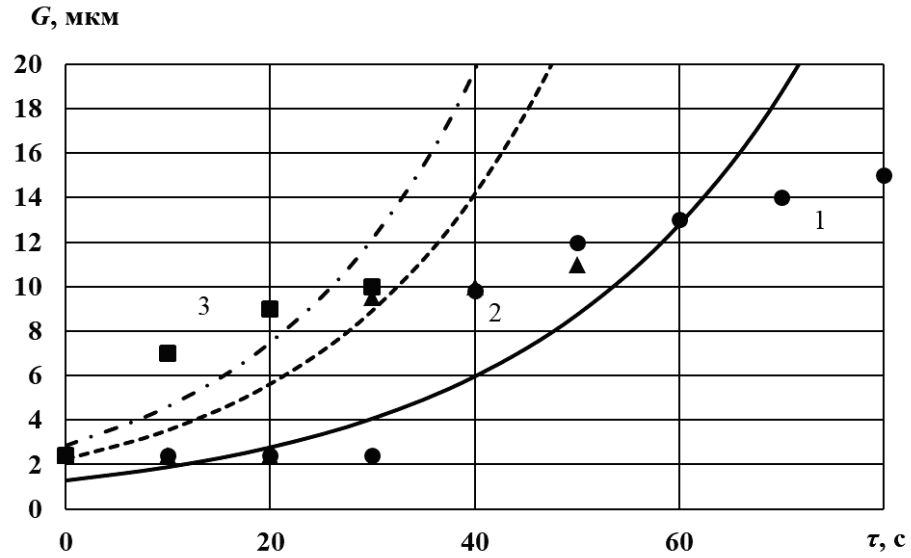
Експериментальні дані було апроксимовано з точністю 90 % експоненційними кривими вигляду:

$$\theta_{10} = 0,36 \cdot e^{-0,017 \cdot \tau}, \quad (4.24)$$

$$\theta_{15} = 0,36 \cdot e^{-0,024 \cdot \tau}, \quad (4.25)$$

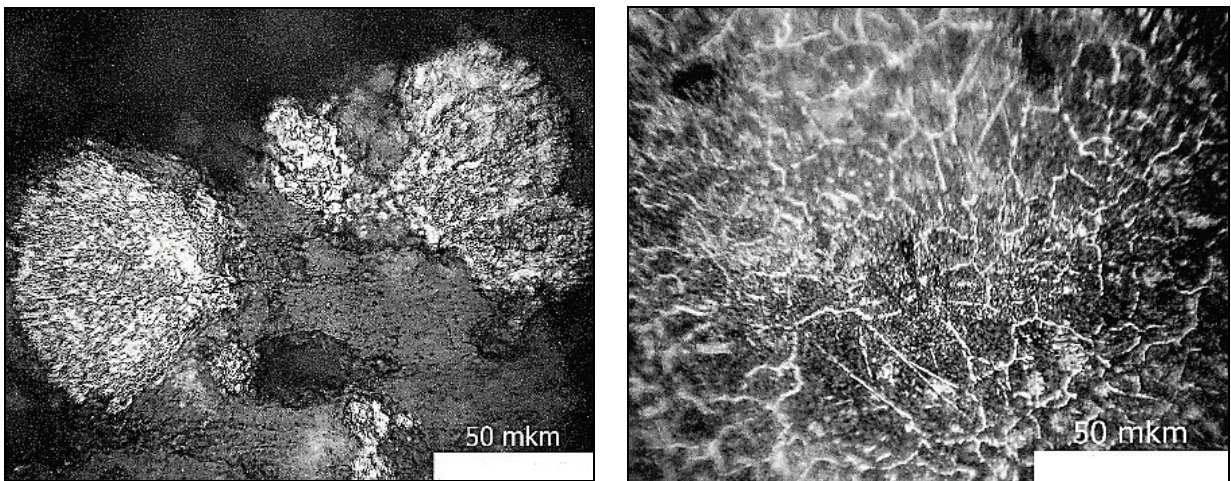
$$\theta_{20} = 0,36 \cdot e^{-0,032 \cdot \tau}. \quad (4.26)$$

Аналіз кривих зміни розміру зерна (див. рис. 4.20) в процесі ПС при нагріванні до 1100 °C показав, що при швидкості 10 °C/c середній розмір зерна заліза збільшується з 2,4 мкм до 16 мкм, а використання швидкості нагрівання 20 °C/c зменшує цей показник майже у 2 рази (середній розмір зерна заліза складає ~10 мкм), що підтвердилось даними оптичної мікроскопії (див. рис. 4.21) та призвело до збільшення твердості зразків з 60 HRB до 85 HRB.



1 – 10 °C/c; 2 – 15 °C/c; 3 – 20 °C/c

Рисунок 4.20 – Експериментальні значення зміни розміру зерна в консолюдованих зразках при різних швидкостях нагрівання та криві їх апроксимації



а

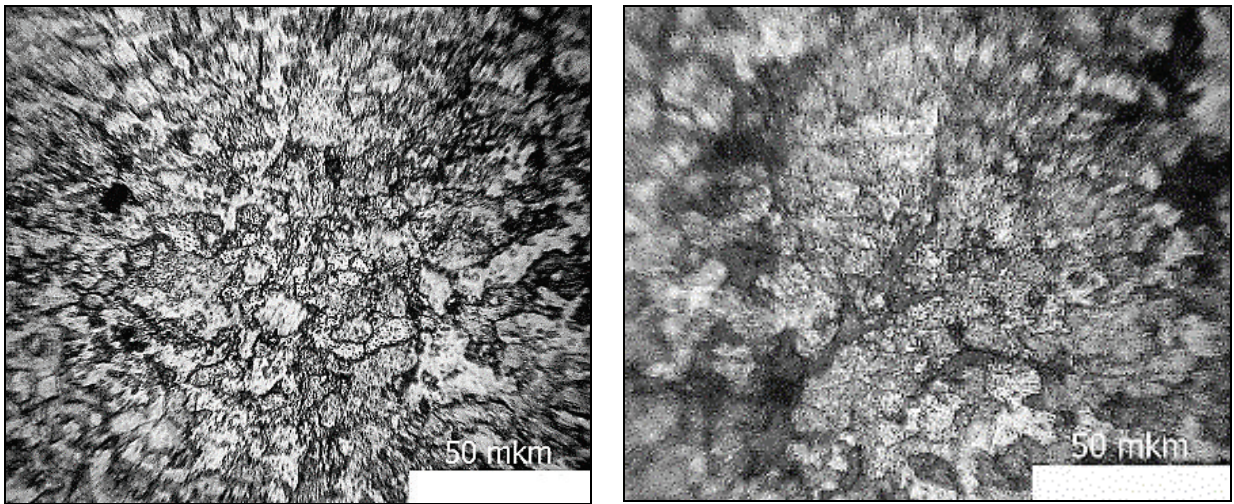
б

а) вихідний порошок заліза; б) 10 °C/c

Рисунок 4.21 – Мікроструктури порошку заліза та консолюдованих зразків після ШС консолюдації з різними швидкостями нагріву, збільшення  $\times 450$ ,

аркуш 1





В

Г

в) 15 °C/c; г) 20 °C/c

Рисунок 4.21, аркуш 2

Щоб уникнути від'ємних значень та охарактеризувати відсутність зростання зерна у залізі до початку рекристалізації експериментальні дані було з точністю 80 % описано експоненційними кривими вигляду:

$$G_{10} = 1,8663 \cdot e^{0,0293 \cdot \tau}, \quad (4.27)$$

$$G_{15} = 1,91128 \cdot e^{0,0379 \cdot \tau}, \quad (4.28)$$

$$G_{20} = 3,1594 \cdot e^{0,0453 \cdot \tau}. \quad (4.29)$$

Отримані рівняння апроксимації (4.24 – 4.29) дозволили визначити коефіцієнти  $A_0$  та  $m$  для рівняння (4.23) при значенні поверхневого натягу  $\alpha = 1,2$  Дж/м<sup>2</sup> та енергії активації  $Q_{cr} = 200$  кДж/моль для випадку приступності рідкої фази ( $m \rightarrow 1$ ) [138, 150, 153].  $A_0 = 240$  МПа·с,  $m = 0,9$ . Це дозволило розв'язати систему диференційних рівнянь (4.24) та з точністю у 80 % описати поведінку порошку заліза під час ПС з різними швидкостями нагрівання (див. рис. 4.22 – 4.23).

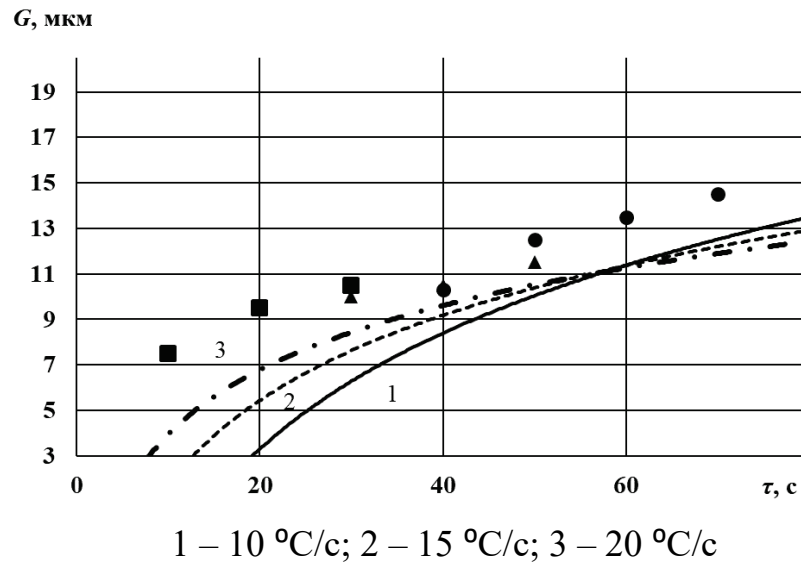


Рисунок 4.22 – Теоретичні криві та експериментальні значення зміни розміру зерна в консолідованих зразках при різних швидкостях нагрівання

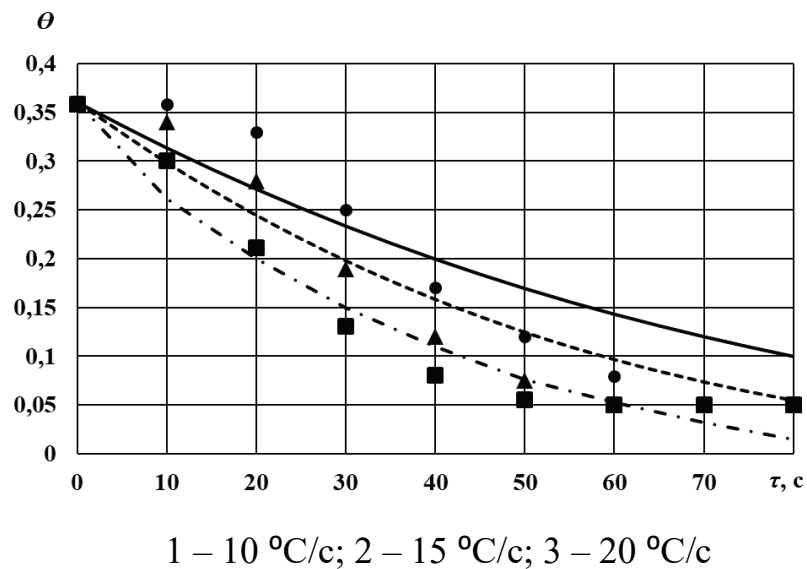


Рисунок 4.23 – Теоретичні криві та експериментальні значення зміни пористості в консолідованих зразках при різних швидкостях нагрівання

### 4.3 Визначення зміни капілярного тиску при ІПС порошку заліза

До початку нагрівання порошкове тіло являє собою систему, що не має термодинамічної рівноваги. При нагріванні вільна енергія порошкового тіла повинна знижуватись за рахунок змін, пов'язаних зі зменшенням вільної поверхні порошку та концентрації мікророзривів. Існує два основні підходи,

що дають уяву про рушійні сили процесу спікання: перший засновано на тому, що процес ущільнення розглядається як хімічна реакція, яку можна охарактеризувати через зменшення вільної енергії. Другий підхід, в основі якого знаходяться принципи хімічної термодинаміки, пов'язаний з більш «механічною» уявою про рушійні сили спікання: при високих температурах у зв'язку з високою активністю атомів поверхнева енергія еквівалентна поверхневому натягу, тобто силі, що направлена на зменшення площі поверхні та надлишків енергії. Тому для вивчення явищ, що протікають при консолідації, особливий інтерес представляє зміна капілярного тиску [138, 154, 155].

Отримані у підрозділі 4.2 залежності зміни поруватості у часі протягом ПС з різними швидкостями нагрівання та  $A_0$  дозволили теоретично, на основі теорії спікання континууму, визначити залежність зміни капілярного тиску між частинками порошку заліза від щільності зразків. Для цього було розглянуто модель ущільнення циліндричного зразку у жорсткій матриці під дією зовнішнього осьового тиску 30 МПа (див. рис. 4.24). Сам матеріал розглядався таким, що має пори та лінійно в'язку безпористу фазу. Дану модель було описано за допомогою рівнянь (4.23 – 4.25) [138]:

$$\sigma_r = 2\eta \left( e_r - \frac{1}{3}e \right) + \zeta e + P_l, \quad (4.30)$$

$$\sigma_z = 2\eta \left( e_z - \frac{1}{3}e \right) + \zeta e + P_l, \quad (4.31)$$

$$e = \frac{1}{3}(e_z + 2e_r). \quad (4.32)$$

де  $\eta$  та  $\zeta$  – коефіцієнти зсувної та об'ємної в'язкості;

$P_l$  – капілярний тиск;

$e$  – швидкість зміни об'єму.

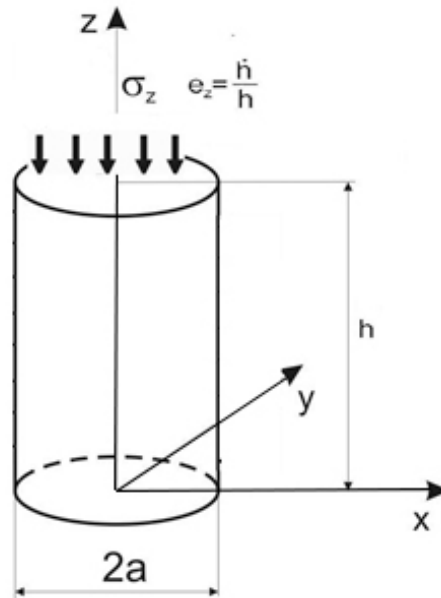


Рисунок 4.24 – Модель ущільнення циліндричного зразку у жорсткій матриці під дією зовнішнього осьового тиску

Поведінку матеріалу, що консолідують, можливо описати наступними виразами:

$$\eta = \eta_m (1 - \theta)^2, \quad (4.33)$$

$$\zeta = \frac{4}{3} \eta_m \frac{(1 - \theta)^3}{\theta}. \quad (4.34)$$

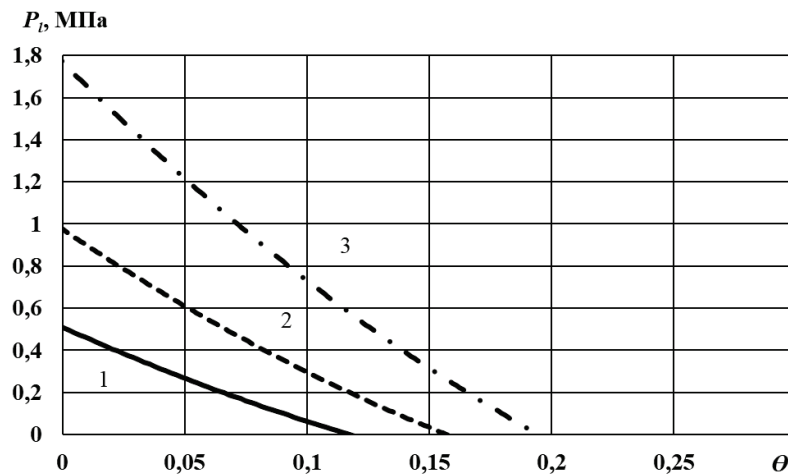
Де  $\eta$ ,  $\zeta$  – зсувна та об'ємна в'язкості;

$\eta_m$  – коефіцієнт зсувної в'язкості, який, згідно [138] можна виразити як:

$$\eta_m = \frac{A_0}{2}. \quad (4.35)$$

В результаті з виразу (4.31) було отримано залежності зміни капілярного тиску від зміни поруватості під час процесу ПС зі швидкостями

нагрівання  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ ,  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$  та  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$  (див. рис. 4.25). Встановлено, що капілярний тиск під час консолідації порошку заліза починає впливати на процес ущільнення, коли загальна щільність зразків перевищує 80 %. Його значення залежить від швидкості нагрівання і складає для  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$  – 0,5 МПа, а для  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$  – 2 МПа, що пов'язано з утворенням рідкої фази та зменшенням розміру пор, швидкість виведення яких залежить від швидкості нагрівання.



1 –  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ ; 2 –  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ ; 3 –  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$

Рисунок 4.23 - Теоретичні криві зміни капілярного тиску в залежності від зміни поруватості консолідованих зразків заліза під час ІПС

#### 4.4 Висновки за розділом 4

1. Встановлено вплив дисперсності, фазового складу та кількості змінюючої фази у складі шихти на фізико-механічні властивості консолідованих матеріалів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B. Показано, що при використанні суміші складу 70 % Fe розміром  $\sim 20\text{ мкм}$  та 20 % TiC, 2% Fe<sub>3</sub>C розміром від 100 до 600 нм твердість консолідованих методом ІПС матеріалів складає 48 HRC, що вдвічі вище, ніж при використанні вихідного порошку 75 % Fe – 25 % TiC, за рахунок впливу дисперсності та наявності у складі шихти карбідів та інтерметалідів заліза.



2. Експериментально встановлено, що використання шихти, яка містить у своєму складі 5 % карбиду бору, дозволяє підвищити механічні властивості консолідованих зразків за рахунок утворення в процесі ПС боридів вихідних компонентів. Твердість таких матеріалів складає 49 HRC, а втрата ваги при зношуванні 1,8 %, що відповідає зносостійкості сталі Р6М5.

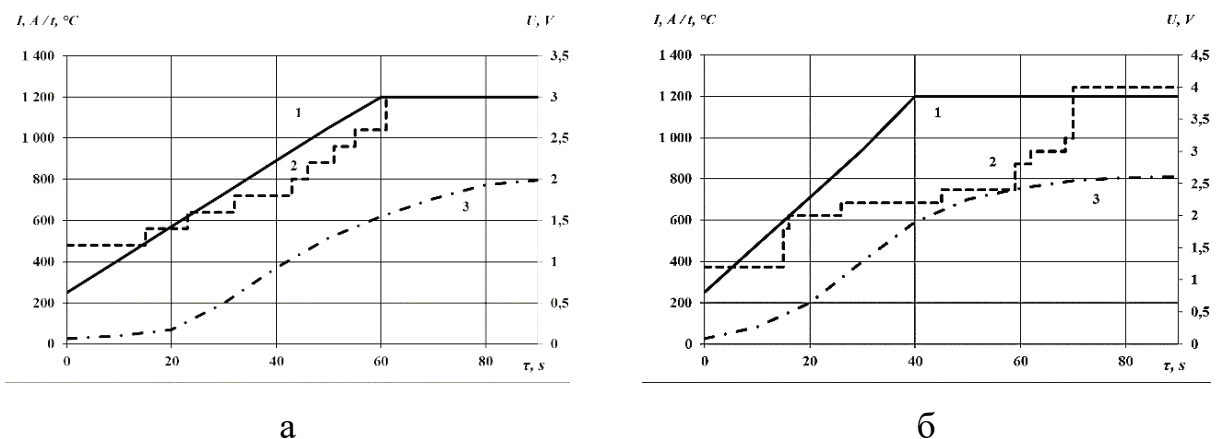
3. На основі розрахунків континуальної теорії спікання доведено та експериментально підтверджено, що збільшення швидкості нагрівання під час ПС порошку заліза з 10 °С/с до 20 °С/с дозволяє зменшити час ущільнення з 60 с до 40 с, збільшити капілярний тиск з 0,5 МПа до ~2 МПа та збільшити твердість з 60 до 85 HRB за рахунок отримання більш дрібнозеренної структури.

## 5. ВПЛИВ ШВИДКОСТІ НАГРІВАННЯ У ПРОЦЕСІ ІПС НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМ Fe–Ti–C ТА Fe–Ti–C–B

### 5.1 Вплив швидкості нагрівання у процесі ІПС на структуру та властивості консолідованих зразків систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–B

Зміну швидкості нагрівання з  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  до  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  було застосовано для ІПС сумішей складу № Ш1 та № Ш4 (див. розд. 2, табл. 2.2).

Обрані швидкості нагрівання було забезпечено за рахунок швидкості наростання струму, яка для шихти № Ш1 знаходилась у діапазоні від 16 А/с до 27,5 А/с. На рисунку 5.1 представлено криві зміни сили струму зі швидкістю наростання 16 А/с та 23 А/с, що дозволили забезпечити для суміші № Ш1 швидкості нагріву  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  та  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  відповідно. При цьому протягом процесу наростання струму напруга збільшилась з 1,2 В до 3 В для режиму нагрівання зі швидкістю  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  та з 1,2 В до 4 В - для режиму з  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ .



а –  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ; б –  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$

Рисунок 5.1 – Експериментальні криві зміни сили струму (1), напруги (2) та температури (3) у часі протягом ІПС суміші № Ш1 при різних швидкостях нагрівання

Швидкість зростання струму для забезпечення нагрівання у режимі  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  (див. рис. 5.2) складала  $\sim 27,5\text{ А}/\text{с}$ , а необхідне значення струму у  $1200\text{ А}$  було досягнуто вже після  $35\text{ с}$  від початку консолідації.

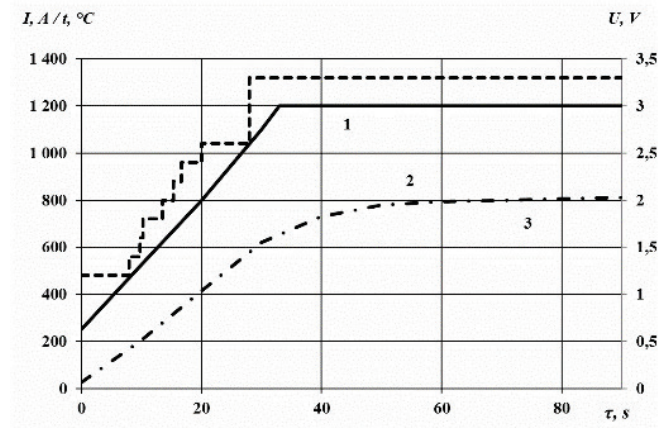


Рисунок 5.2 – Експериментальні криві зміни сили струму (1), напруги (2) та температури (3) у часі протягом ПС суміші № Ш1 зі швидкістю нагрівання  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$

Дані, які наведено у розділі 4, свідчать, що збільшення швидкості наростання струму та відповідно збільшення швидкості нагрівання при ПС ММК на основі заліза впливає на процеси структуроутворення у матеріалі. Середній розмір зерна заліза у шихті № Ш1 (див. розд. 2, табл. 2.2) становить  $\sim 0,5\text{ мкм}$ , у процесі консолідації зі швидкістю з  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  середній розмір зерна заліза збільшується до  $\sim 3,5\text{ мкм}$ . Збільшення швидкості нагріву з  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  до  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  дозволило зменшити зростання середнього розміру зерна матриці у консолідованій шихті № Ш1 до  $\sim 2,3\text{ мкм}$  (див. рис. 5.3) за рахунок активізації процесу переносу рідкої фази з утворенням нових зародків кристалів заліза.

Однак, збільшення швидкості нагріву привело до уповільнення дифузійних процесів, що протікають під час ПС, і до появи неоднорідності розподілу зміцнюючої фази за об'ємом консолідованих зразків (див. рис. 5.4), що вплинуло на механічні властивості консолідованих компактів.

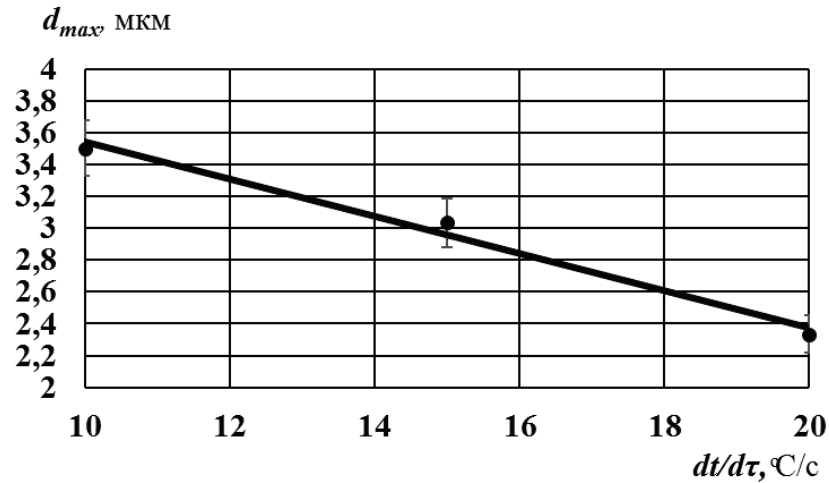


Рисунок 5.3 – Значення середнього розміру зерна у консолідованих зразках шихти № Ш1 в залежності від швидкості нагрівання при ПС

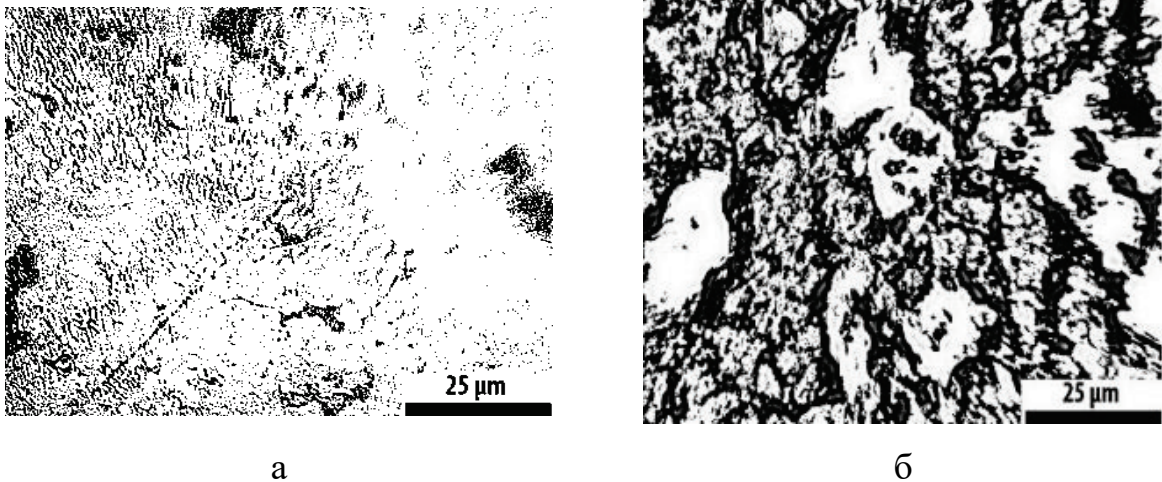
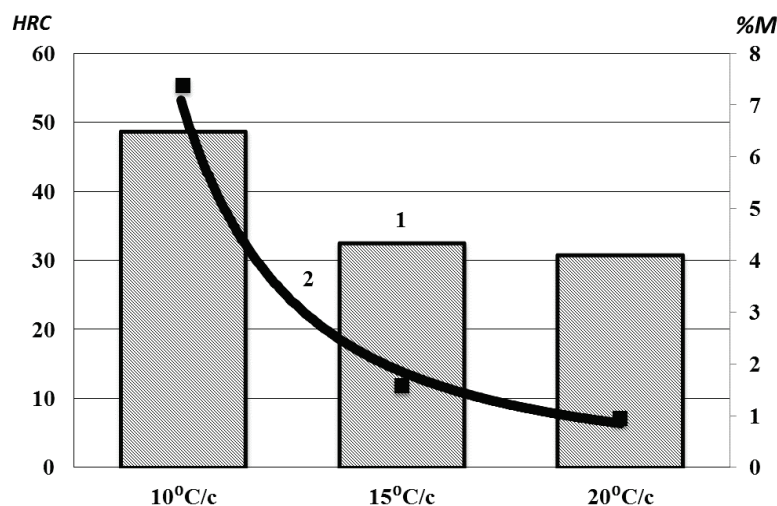


Рисунок 5.4– Оптичні мікрофотографії зразків шихти № Ш1, консолідованих зі швидкістю нагрівання  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$  (а) та  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$  (б) (карбіди – темного кольору).  $\times 450$

Для шихти № Ш1 (див. розд. 2, табл. 2.2) утворення неоднорідності в розподілі карбідів під час ПС зі швидкостями нагрівання  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$  та  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$  призвело до різкого падіння твердості з 50 HRC до 30 HRC та міцності на вигин з 800 до 400 МПа (див. рис. 5.5) через утворення областей без зміцнюючої фази. Поруватість зразків лишилась незмінною у всіх обраних режимах. У той же час зносостійкість зразків підвищилася, втрата маси при

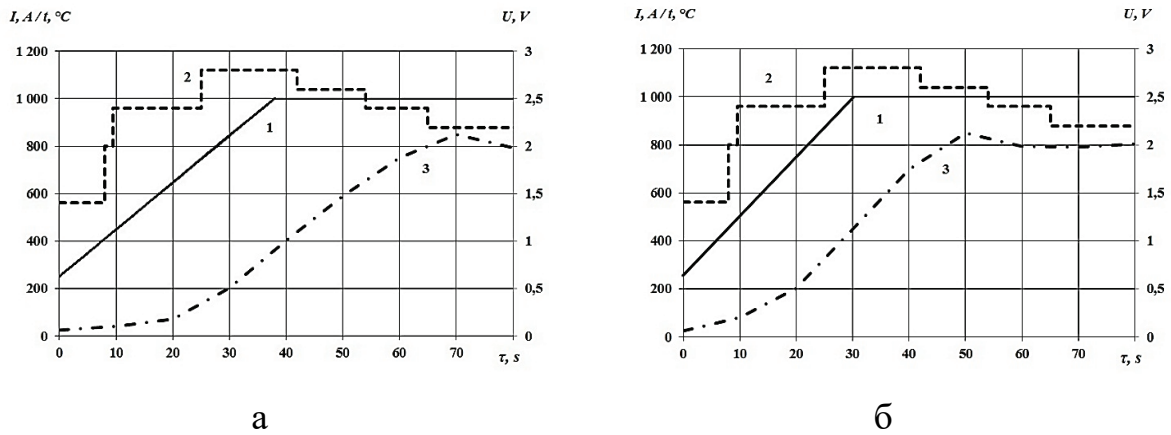
контакті з алмазним колом складала всього 1 %, що характерно для матеріалів на основі в'язкого заліза.



1 – гістограми зміни твердості; 2 – крива втрати ваги

Рисунок 5.5 – Зміна твердості та втрати ваги консолідованих зразків шихти № Ш1 в залежності від швидкості нагрівання при постійній ізотермічній витримці при 1100 °C протягом 3 хв

Результати дослідження електричного опору шихти № Ш4, розглянуті у підрозділі 2.7, свідчать, що наявність карбиду бору впливає на електричний опір суміші при консолідації, який при тиску 60 МПа для шихти № Ш4 майже на два порядки нижчий, ніж у шихті складу № Ш1. Тому для того, щоб забезпечити обрані режими нагрівання, для суміші № Ш4 було встановлено швидкість наростання струму, яка для швидкості нагрівання 10 °C/c складає 20 А/с, для 15 °C/c – 25 А/с, а для швидкості нагрівання 20 °C/c – 30 А/с (див. рис 5.6 – 5.7).



а – 10 °C/s; б – 15 °C/s

Рисунок 5.6 – Експериментальні криві зміни сили струму (1), напруги (2) та температури (3) у часі протягом ПС суміші № Ш4 при різних швидкостях нагрівання

Криві зміни напруги характеризуються етапом зростання протягом перших 30 с для швидкостей 10 °C/s та 15 °C/s: з  $\sim 1,5$  В до  $\sim 2,7$  В відповідно, а для швидкості нагрівання 20 °C/s: з  $\sim 1,2$  В до  $\sim 3,2$  В. Після досягнення максимуму напруги відбувається зниження з  $\sim 2,7$  В до  $\sim 2,2$  В у випадках 10 °C/s та 15 °C/s та з  $\sim 3,2$  В до  $\sim 2,7$  В у випадку зі швидкістю нагрівання 20 °C/s. Це пов'язано з процесами зміни електричного опору суміші під час процесу розкладання карбіду бору та утворення боридів вихідних металів. Це підтверджується підвищенням температури з 800 °C до 850 °C, яке зафіксовано на поверхні матриці.

Середній розмір зерна заліза в шихті № Ш4 (див. розд. 2, табл. 2.2), як і у шихті складу № Ш1, становить  $\sim 0,5$  мкм, але у процесі консолідації зі швидкістю з 10 °C/s середній розмір зерна заліза збільшується до  $\sim 2,5$  мкм, що у майже 1,5 рази менше, ніж у зразках із шихти № Ш1. Така відмінність пов'язана з наявністю в складі шихти № Ш4 як карбідів, так і боридів вихідних матеріалів, які уповільнюють зростання зерна заліза.

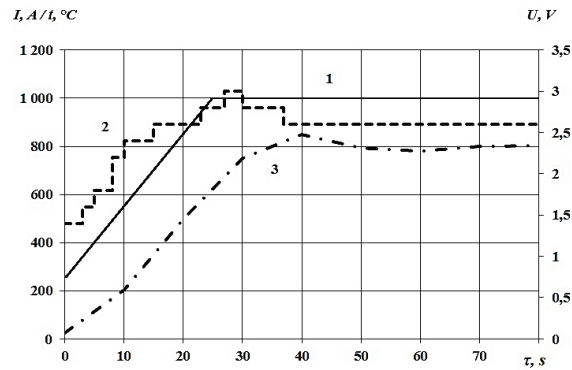


Рисунок 5.7 – Експериментальні криві зміни сили струму (1), напруги (2) та температури (3) у часі протягом ІПС суміші № Ш4 зі швидкістю нагрівання  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$

Збільшення швидкості нагріву при ІПС до  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$  аналогічно до процесів при консолідації шихти № Ш1 дозволило зменшити середній розмір зерна матриці у зразках із шихти № Ш4 до  $\sim 1,5\text{ }\mu\text{m}$  (див. рис. 5.8).

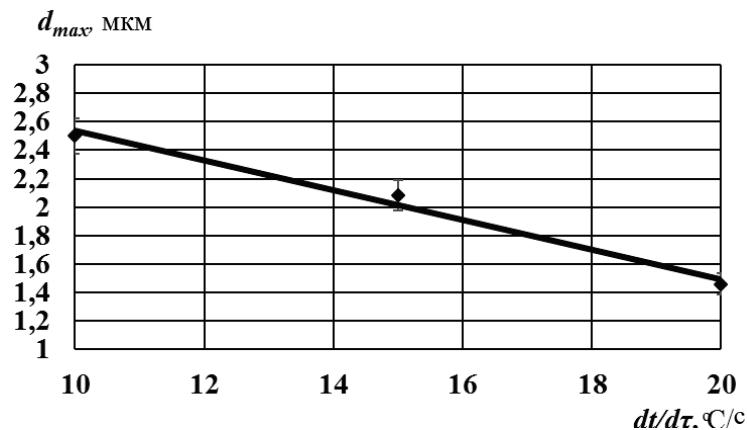


Рисунок 5.8 – Зміна середнього розміру зерна у консолідованих зразках шихти № Ш4 в залежності від швидкості нагрівання при ІПС

Однак, для зразків із шихти № Ш4 утворення неоднорідності в розподілі зміцнюючої фази в наслідок збільшення швидкості нагрівання з  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$  до  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$  (див. рис. 5.9) має зворотний ефект: збільшення швидкості нагріву до  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$  привело до збільшення твердості з 48 HRC до 60 HRC, міцності на згин з 1100 до 1500 МПа та зносостійкості (див. рис. 5.10). Втрата маси для зразків, консолідованих зі швидкістю нагріву  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ , склала 0,2 %, що в 7 разів нижче, ніж у зразків сталі Р6М5 (твердість 60 HRC).



Поруватість зразків збільшилась з  $\sim 2\%$  до  $\sim 2,8\%$ . Такі відмінності пов'язані з розпадом залишкового карбіду бору та протіканням процесу карбідо- і борідоутворення в процесі нагрівання, який характеризується виділенням тепла, про що свідчать отримані в процесі експерименту криві нагріву (див. рис. 5.7 – 5.8).

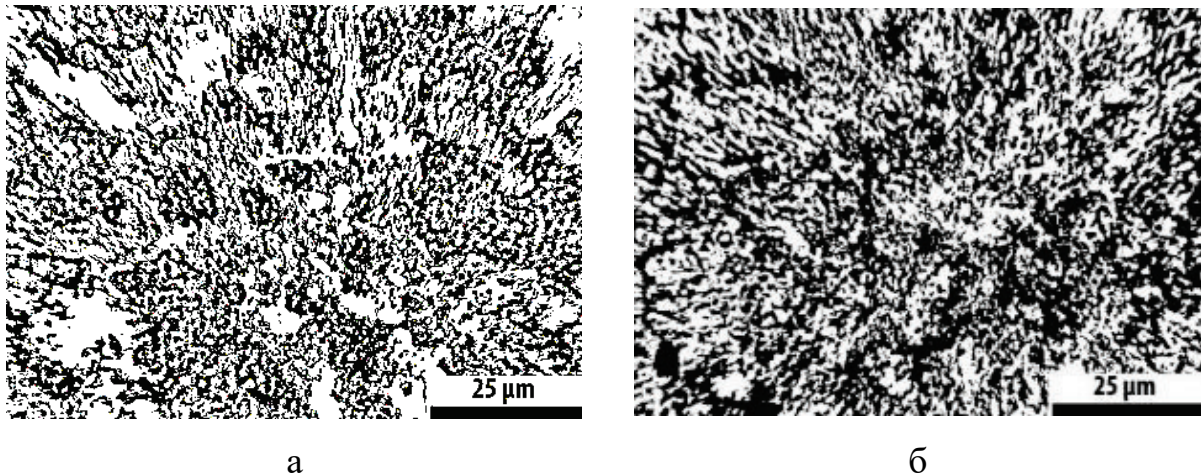
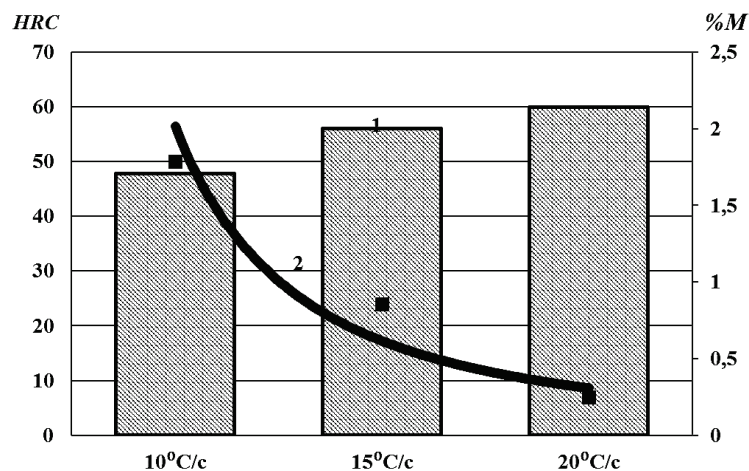


Рисунок 5.9 – Оптичні мікрофотографії зразків шихти № Ш1, консолідованих зі швидкістю нагрівання  $10\text{ }^{\circ}\text{C/c}$  (а) та  $20\text{ }^{\circ}\text{C/c}$  (б) (карбіди – темного кольору),  $\times 450$



1 – гістограми зміни твердості; 2 – крива втрати ваги

Рисунок 5.10 – Зміна твердості та втрати ваги консолідованих зразків шихти № Ш4 в залежності від швидкості нагрівання при постійній ізотермічній витримці при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 3 хв



## 5.2 Вплив часу витримки у процесі ПС на структуру та властивості консолюдованих зразків системи Fe–Ti–C–B

Високі фізико-механічні властивості зразків ММК, консолюдованих шляхом ПС шихти № Ш4 зі швидкістю нагріву 20 °C/с, отримані у підрозділі 5.1 дані свідчать, що процес виділення додаткового тепла під час карбідо- і боридоутворення в процесі нагрівання дозволяє забезпечити міцні зв'язки між частинками в компактi. Однак, не дослідженими залишились процеси, що відбуваються під час ізотермічної витримки зразків при температурі 1100 °C протягом 3 хв, згідно обраного у підрозділі 2.6 режиму консолюдації. Для дослідження цих процесів було проведено комплекс експериментів по консолюдації порошкової шихти складу № Ш4 зі швидкістю нагріву 20 °C/с до досягнення температурі 1100 °C і наступною витримкою від 0 до 180 с із кроком в 60 с. Аналіз експериментальних даних дозволив встановити, що із збільшенням часу витримки збільшується вміст боридних фаз вихідних металів в складі зразка (див. рис. 5.11) та рівномірність розподілу їх по об'єму зразка за рахунок дифузійних процесів під час витримки (див. рис. 5.12).

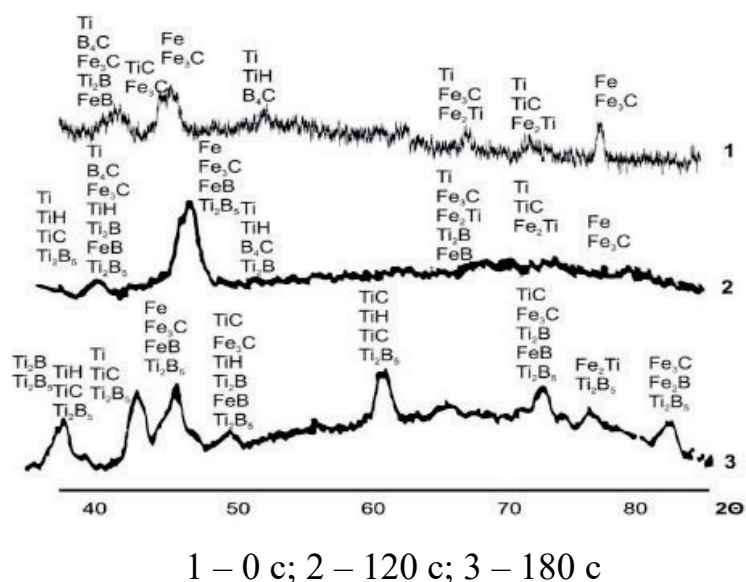
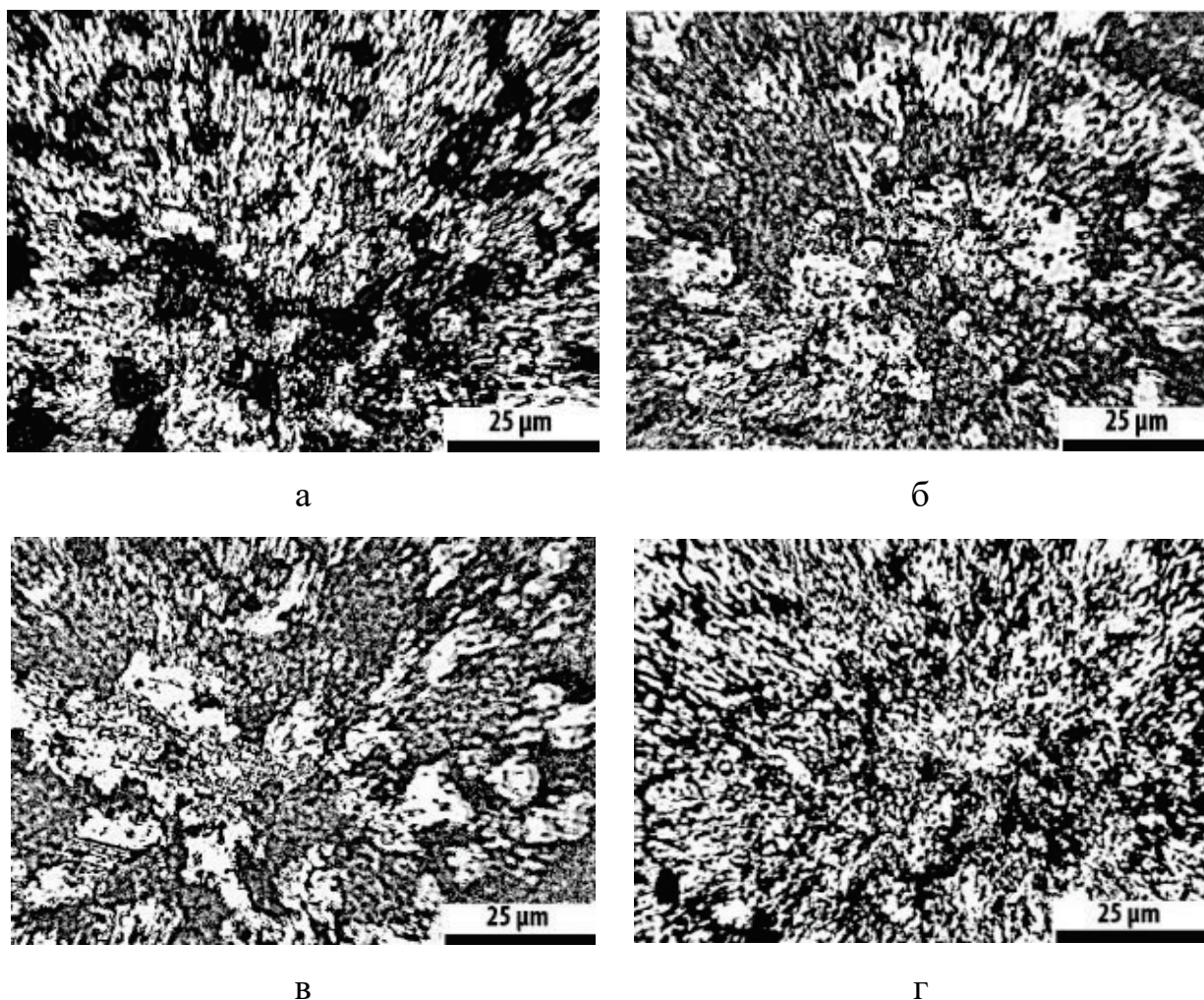


Рисунок 5.11 – Рентгенограми зразків системи Fe–Ti–C–B, консолюдованих із різним часом витримки при швидкості нагрівання 20 °C/с



а) 0; б) 60 с; в) 120 с; г) 180 с

Рисунок 5.12 – Мікроструктури зразків шихти № Ш4, консолідованих зі швидкістю нагрівання  $20^{\circ}\text{C}/\text{c}$  із різним часом витримки при температурі  $1100^{\circ}\text{C}$  (карбідна фаза темного кольору),  $\times 450$

Отримання більш рівномірної структури призводить до збільшення твердості та зносостійкості (див. рис. 5.13); так, твердість зразків збільшується з 45 HRC при консолідації без витримки до 60 HRC після витримки у 180 с. Втрата ваги при зношуванні абразивним колом зменшується відповідно до збільшення часу витримки з 2,5 % маси до 0,5 % маси. Склад суміші після консолідації у режимі зі швидкістю нагрівання  $20^{\circ}\text{C}/\text{c}$  було визначено методом RIR і він складає 65 % Fe – 17 % TiC – 8 % ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ) – 10 % ( $\text{Ti}_2\text{B}$ , FeB) [156].

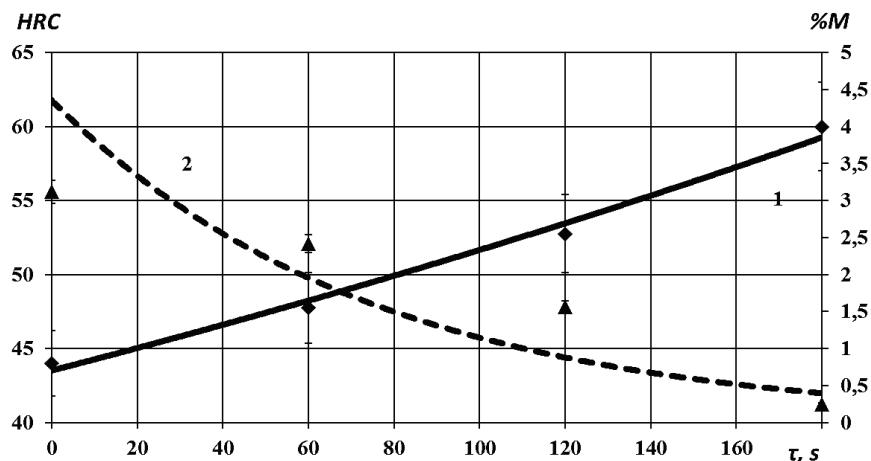


Рисунок 5.13 – Зміна твердості (1) та втрати ваги (2) при зношенні зразків шихти № Ш4, консолідованих із швидкістю нагрівання  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  із різним часом витримки при температурі  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

### 5.3 Рекомендації та впровадження отриманих результатів

Оскільки шихту для виготовлення систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V було синтезовано під час ВЕР обробки сумішей, що мають у своєму складі 70 % заліза у гасі, відбувається її часткове легування вуглецем. Це дозволило провести для таких ММК термічну обробку згідно діаграми стану залізо-вуглець та розробити загальні рекомендації щодо створення ММК обраних систем, зміцнених тугоплавкими компонентами, що мають високі показники твердості та стійкості до абразивного зношування, які полягають у наступному:

- для отримання ММК системи Fe–Ti–C рекомендовано використовувати шихту, яку було отримано шляхом ВЕР обробки вихідної суміші складу 75 % Fe – 25 % Ti у гасі з питомою енергією  $6,25\text{ МДж}/\text{кг}$ . ПС обраної шихти при осьовому тиску 60 МПа, швидкості нагрівання  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  із витримкою при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 180 с та подальшою термообробкою, яка згідно літературним даним полягає у гартуванні у воду при нагріванні до температури  $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ , та низькотемпературного відпуску при  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом



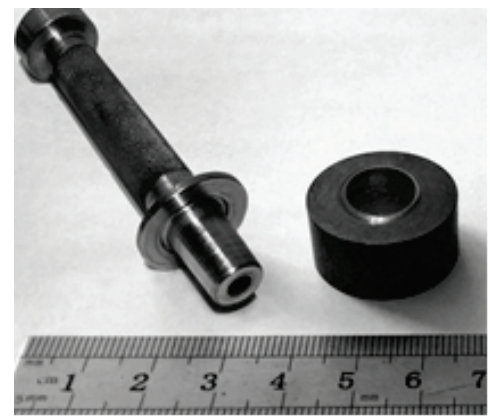
120 с. Це дозволить отримати матеріал, зміцнений карбідами, щільністю  $\sim 98\%$ , твердістю 53 HRC та зносостійкістю на рівні сталі Р6М5;

– для отримання ММК на основі системи Fe–Ti–C–V рекомендовано використовувати шихту, яку було отримано шляхом ВЕР обробки вихідної суміші складу 75 % Fe – 20 % Ti – 5% V<sub>4</sub>C у гасі з питомою енергією 5 МДж/кг. ШС обраної шихти при осьовому тиску 60 МПа, швидкості нагрівання 10 °С/с із витримкою при 1100 °С протягом 180 с та подальшою термообробкою, відповідною системі Fe–Ti–C. Це дозволить отримати матеріал, що має високу ( $\sim 98\%$ ) щільність, твердість до 65 HRC, міцність на згин  $\sim 1500$  МПа та втрату ваги при абразивному зношуванні  $\sim 0,5\%$  маси (що у 7 разів нижче, ніж у сталі Р6М5)

Для встановлення можливості практичного використання результатів досліджень було запропоновано виготовлення пластин ріжучого інструменту для полімерних ізоляційних матеріалів (поліамід, поліетилен) (див. рис. 5.14, а) та пробійників для титанової фольги (див. рис. 5.14 б) на основі металоматричного композиту системи Fe–Ti–C–V. Для цього, згідно наданим рекомендаціям, було виготовлено зразки зовнішнім діаметром 10 мм та 20 мм, із яких було отримано ріжучі пластини, пробійники та матриці пробійників.



а



б

Рисунок 5.14 – Пластини ріжучого інструменту (а) та пробійник (б), виготовлені з шихти системи Fe–Ti–C–V

Отримані вироби показали свою ефективність при виготовленні ізоляції та перфорації фольги на рівні інструментальних сталей Р6М5 та Р6, що дозволило підприємству «Експериментальне виробництво Інституту імпульсних процесів і технологій» відмовитись від закупівлі витратних елементів обладнання.

#### 5.4 Висновки за розділом 5

1. Експериментально встановлено, що збільшення швидкості нагріву з  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  до  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  впливає на протікання дифузійних процесів у системах Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–В під час ІПС, сповільнюючи їх, що призводить до утворення неоднорідності розподілу зміцнюючої фази по об'єму отриманого матеріалу, і до падіння твердості зразків, отриманих із шихти складу № Ш1 з 49 HRC до 30 HRC (при збільшенні зносостійкості).

2. Використання шихти складу № Ш4 сприяє збільшенню твердості з 48 HRC до 60 HRC і зносостійкості в 7 разів у порівнянні зі сталлю Р6М5 при ІПС консолідації в режимі зі швидкістю нагріву  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  із ізотермічною витримкою  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 180 с, що пов'язано з активізацією процесів карбідо- і боридоутворення.

3. Розроблено технологічні прийоми створення ММК на основі системи Fe–Ti–C–В шляхом пропускання суперпозиції постійного та змінного струму частотою 10 кГц у вакуумі при осьовому тиску 60 МПа, швидкості нагрівання  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  та ізотермічною витримкою при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 180 с із подальшою термічною обробкою, які було впроваджено на підприємстві «Експериментальне виробництво Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України» для одержання пластин для різання полімерної ізоляції та пробійників титанової фольги.

## ВИСНОВКИ

Дисертаційну роботу присвячено вирішенню важливої науково-технічної задачі отримання металоматричних композитів на основі систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V із підвищеними фізико-механічними характеристиками в умовах іскро-плазмового спікання за рахунок впливу на фазо- та структуроутворення в матеріалі введеної потужності спікання, швидкості нагрівання та часу витримки.

1. Встановлено, що збільшення введеної потужності при консолідації шихти системи Fe–Ti–C з 1,3 кДж/с до 4 кДж/с за рахунок зміни гармонійного складу струму дозволяє інтенсифікувати процеси іонної дифузії і переносу рідкого металу та підвищити щільність консолідованих зразків з ~80 % до 98 %, твердість з ~20 HRC до ~50 HRC, зменшити втрату ваги при абразивному зношуванні з 30 % маси до 7 %, а для системи Fe–Ti–C–V збільшити щільність з 70 % до 98 %, твердість з ~20 HRC до ~50 HRC та зменшити втрату ваги з 20 % маси до 1,8 % маси.

2. Теоретично обґрунтовано та експериментально встановлено, що збільшення швидкості нагріву при ПС шихти систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V з 10 °C/с до 20 °C/с при введених потужностях 4 кДж/с дозволяє зменшити час ущільнення на 20 с та отримати середній розмір зерна у залізній матриці ~2,4 мкм та ~1,5 мкм відповідно до складу суміші.

3. Експериментально встановлено, що ПС із введеною потужністю 4 кДж/с у режимі зі швидкістю нагрівання 20 °C/с з тиском у 60 МПа та ізотермічною витримкою 1100 °C протягом 180 с дозволяє за рахунок збільшення кількості боридів Ti<sub>2</sub>B та FeB з 5 % до 10 % отримати ММК системи Fe–Ti–C–V твердістю 60 HRC та зносостійкістю при абразивному зносі у 7 разів вищою, ніж у вольфрамівмісної сталі Р6М5.

4. Розроблено технологічні прийоми створення ММК на основі системи Fe–Ti–C–V шляхом пропускання суперпозиції постійного та

змінного струму частотою 10 кГц у вакуумі при осьовому тиску 60 МПа, швидкості нагрівання 20 °С/с та ізотермічною витримкою при 1100 °С протягом 180 с із подальшою термічною обробкою, які було впроваджено на державному підприємстві «Експериментальне виробництво Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України» для одержання пластин для різання полімерної ізоляції та пробійників титанової фольги.

Фізико-технологічні засади отримання металоматричних композитів систем Fe–Ti–C та Fe–Ti–C–V дозволяють одержувати матеріал, який можливо використовувати у ролі інструменту, що працює в умовах абразивного зношування.

**ДОДАТОК А**

АКТ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ КАНДИДАТСЬКОЇ  
ДИСЕРТАЦІЇ М.С. ПРИСТАША НА ПІДПРИЄМСТВІ  
«ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИРОБНИЦТВО ІНСТИТУТУ ІМПУЛЬСНИХ  
ПРОЦЕСІВ І ТЕХНОЛОГІЙ»



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор  
Експериментального  
виробництва  
ІНП НАН України  
Швед В. М.

« 14 » *березня* 2017 р.

## АКТ

застосування результатів досліджень кандидатської дисертації М.С. Присташа  
«Закономірності фазо- та структуроутворення матеріалів систем Fe – Ti – C та Fe – Ti –  
C – В в умовах іскро-плазмового спікання»

Результати дисертаційної роботи М.С. Присташа «Закономірності фазо- та структуроутворення матеріалів систем Fe – Ti – C та Fe – Ti – C – В в умовах іскро-плазмового спікання» мають практичну цінність для впровадження при виготовленні деталей, які працюють в умовах підвищених навантажень та інтенсивного зношування.

Основні результати досліджень були використані в якості базових при виготовленні деталей з металоматричних композитів інструментального призначення, які мають підвищені функціональні характеристики.

Технологічні процеси синтезу високодисперсних порошків систем Fe – Ti – C та Fe – Ti – C – В з використанням високовольтного електричного розряду в газі та їх іскро-плазмового спікання забезпечують високі фізико-механічні та експлуатаційні властивості деталей, виготовлених таким методом.

Розроблені автором нові матеріали та технологічні процеси пройшли дослідно-промислову апробацію.

Металоматричний композит системи Fe – Ti – C – В виготовлений за рекомендаціями, які представлені в дисертаційній роботі, був використаний в якості пластин для різання полімерної ізоляції та пробійників титанової фольги. За результатами випробувань стійкість представленого композиту була на рівні інструментальної сталі Р6М5, але за рахунок того, що вартість матеріалу системи Fe – Ti – C – В в 4 рази менша, з економічної точки зору це дозволить значно збільшити прибуток виробництва.

Головний бухгалтер



Мельниченко С. В.

Заст. директора



Гіржев Я. О.

**ДОДАТОК Б**

АКТ ПРО ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ В  
УЧБОВОМУ ПРОЦЕСІ НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ  
АДМІРАЛА МАКАРОВА

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор Національного університету  
кораблебудування імені адмірала

Макарова

д.т.н., професор



С.С. Рижков

2017г.

## АКТ

застосування результатів досліджень кандидатської дисертації М.С. Присташа  
«Закономірності фазо- та структуроутворення матеріалів систем Fe – Ti – C та  
Fe – Ti – C – B в умовах іскро-плазмового спікання»

Отримані здобувачем науково-практичні результати використовуються під час підготовки фахівців за спеціальністю “Композиційні та порошкові матеріали, покриття” на кафедрі матеріалознавства та технології металів Інституту комп’ютерних та інженерно-технологічних наук Національного Університету Кораблебудування у лекційному курсі дисциплін “Особливості виробництва порошкових матеріалів і композитів” та “Обладнання підприємств порошкової металургії”.

Результати роботи з обробки порошкових сумішей висококонцентрованими потоками енергії, використовуються в учбовому процесі під час підготовки фахівців за спеціальністю “Техніка та електрофізика високих напруг” на кафедрі Імпульсних процесів і технологій Інституту автоматичної та електротехніки НУК, яку відкрито спільно з Інститутом імпульсних процесів і технологій НАН України, у лекційному курсі дисциплін “Розрядно-імпульсні технології”.

Студентів знайомлять з методами обробки порошкових сумішей висококонцентрованими потоками енергії з метою їх подрібнення, зміни фазового складу та консолідації для отримання металоматричних композиційних матеріалів з підвищеними фізико-механічними властивостями. Публікації Присташа М.С. рекомендовані студентам в якості додаткового матеріалу для самостійного опрацювання.

Завідувач кафедри матеріалознавства  
та технології металів, доктор техн.  
наук, професор

О.М. Дубовий

Завідувач кафедри Імпульсних  
процесів і технологій, доктор техн.  
наук, професор

О.І. Вовченко

**ДОДАТОК В****СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА****ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Публікації в наукових фахових виданнях:

1. Sizonenko, O., Baglyuk, G., Taftai, É., Zaichenko, A., Lipyan, E., Zhdanov, A., Torpakov, A. **Pristash, N.** (2013). Dispersion and Carburization of Titanium Powders by Electric Discharge. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, [online] 52(5), pp.247-253. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-013-9520-z> [Accessed 15 Oct. 2013]. **(Журнал входить у міжнародну наукометричну базу Scopus)**

*Здобувач проводив аналіз дисперсності та морфології частинок порошку титану до та після ВЕР обробки та приймав участь у дослідженні впливу ВЕР обробки на процес карбідизації титану.*

2. Sizonenko, O., Grigoriev, E., Zaichenko, A., Lipyan, E., **Pristash, N.** and Tregub, V. (2013). High voltage electric discharge in liquid as a method of preparation of blend for carbide steels. International virtual journal for science, technics and innovations for the industry, [online] (10/2013), pp.19 – 22. Available at: [http://mech-ing.com/journal/Archive/2013/10/16\\_Sizonenko.pdf](http://mech-ing.com/journal/Archive/2013/10/16_Sizonenko.pdf). **(Журнал входить у міжнародні наукометричні бази РИНЦ та Google Scholar)**

*Здобувачем підготовлено суміші вихідних порошків, досліджено їх властивості, а також властивості після впливу високовольтним електричним розрядом.*

3. Сизоненко, О., Григор'єв, Є., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Є., **Присташи, М.** Трегуб, В. (2013). Отримання карбідосталей системи Fe-Ti-B-C з використанням високовольтного розряду в рідині для підготовки шихти. Наукові нотатки. Міжвузівський збірник, №42, с.254 – 261. **(Журнал входить до переліку наукових фахових видань України, затвердженому МОН України, та у міжнародну наукометричну базу РИНЦ)**

*Здобувачем проведено дослідження структури частинок порошків системи Fe-Ti-B-C до і після ВЕР обробки. Встановлено зв'язок між енергією ВЕР обробки, складом отриманої шихти та властивостями консолідованих зразків.*

4. Сизоненко, О., Тафтай, Э., **Присташ, Н.**, Зайченко, А., Торпаков, Е., Жданов, А. (2013). Особенности электроразрядной обработки смесей на основе порошков Fe и Ti различного массового состава. Вісник українського матеріалознавчого товариства, №6, с. 104 – 111. **(Журнал входить до переліку наукових фахових видань України, затвердженому МОН України, та у міжнародну наукометричну базу РИНЦ)**

*Здобувачем обрано режими ВЕР обробки, досліджено зміну дисперсності і фактору форми та встановлено взаємозв'язок морфологічних та геометричних характеристик порошку різного масового складу від режимів ВЕР обробки.*

5. Зайченко, А., Сизоненко, О., Тафтай, Э., **Присташ, Н.**, Торпаков, А. (2014). Влияние высоковольтной обработки порошковых композиций состава Fe-Ti-C и Fe-Ti-B-C на изменение их электрического сопротивления. Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия “Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия”. Электрические контакты и электроды, с. 129 – 133. **(Журнал входить до переліку наукових фахових видань України, затвердженому МОН України, та у міжнародну наукометричну базу РИНЦ)**

*Здобувач безпосередньо приймав участь у створенні експериментального стенду та вимірюванні електричного опору порошкової шихти. Ним було встановлено зв'язок між опором порошкових композицій Fe—Ti—C і Fe—Ti—B—C та параметрами ВЕР обробки.*

6. Sizonenko, O., Torpakov, A., Zaichenko, A., Tregub, V., **Pristash, N.** (2015). Plasma technologies for obtainment of composite materials dispersion

hardened by nanostructured particles. *International virtual journal for science, technics and innovations for the industry*, [online] (1/2015), pp. 32 – 35. Available at: <http://stumejournals.com/mtm/Archive/2015/1-2015.pdf>. **(Журнал входить у міжнародні наукометричні бази РИНЦ та Google Scholar)**

*Здобувачем встановлено зв'язок між структурою та фізико-механічними властивостями консолідованих зразків карбідосталей.*

7. Sizonenko, O., Grigoryev, E., Pristash, N., Zaichenko, A., Torpakov, A., Lypian, Y., Tregub, V., Zholnin, A., Yudin, A. and Kovalenk, A. (2016). Plasma Methods of Obtainment of Multifunctional Composite Materials, Dispersion-Hardened by Nanoparticles. *High Temperature Materials and Processes*. [online] Available at: <https://www.degruyter.com/view/j/htmp.ahead-of-print/htmp-2016-0049/htmp-2016-0049.xml> [Accessed 20 Dec. 2016]. **(Журнал входить у міжнародну наукометричну базу Scopus)**

*Здобувачем досліджено вплив кількості тугоплавких компонентів у складі сумішей системи Fe-Ti-C на фізичні та морфологічні характеристики шихти, отриманої шляхом ВЕР обробки. Безпосередньо автором обрано режими та проведено консолідацію отриманої шихти.*

8. Sizonenko, O., Zaichenko, A., **Pristash, N.**, Torpakov, A. (2016). The influence of the heating rate in the process of spark-plasma sintering on the kinetics of compaction, structure formation and properties of the materials of Fe–Ti–C–B system. *Materials science. Non-equilibrium phase transformations*. Publisher: scientific technical union of mechanical engineering, [online] (4/2016), pp.3-5. Available at: <http://stumejournals.com/ms/archive/2016/4-2016.pdf>. **(Журнал входить у міжнародні наукометричні бази РИНЦ та Google Scholar)**

*Здобувачем досліджено особливості процесу іскро-плазмової консолідації порошків системи Fe–Ti–C–B із різною швидкістю нагрівання та витримки.*

9. **Присташ, Н.,** Сизоненко О., Коваленко А. (2016). Влияние скорости нагрева в процессе искро-плазменного спекания на кинетику уплотнения и структурообразование порошка железа. *Наукові нотатки Міжвузівський збірник*, 53, с. 126 – 129. **(Журнал входить до переліку наукових фахових видань України, затвердженому МОН України, та у міжнародну наукометричну базу РИНЦ)**

*Здобувачем теоретично та експериментально досліджено вплив швидкості нагрівання під час іскро-плазмового спікання на кінетику ущільнення та структуроутворення порошку заліза.*

10. **Присташ, Н.,** Сизоненко, О., Зайченко, А. (2016). Влияние скорости нагрева в процессе искро-плазменного спекания на кинетику уплотнения, структурообразование и свойства материалов системы Fe–Ti–C–(B). *Вестник Украинского материаловедческого общества*, №9, с. 19-26. **(Журнал входить до переліку наукових фахових видань України, затвердженому МОН України, та у міжнародну наукометричну базу РИНЦ)**

*Здобувачем експериментально досліджено вплив швидкості нагрівання під час іскро-плазмового спікання на структуру і властивості карбідосталей системи Fe–Ti–C–(B).*

#### **Патенти України:**

11. Сизоненко, О., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Є., **Присташ, М.,** Трегуб, В. (2015). Спосіб одержання карбідів металів перехідної групи: *Патент України на корисну модель №95795*,. Бюл. №1.

*Здобувач займався теоретичними та експериментальними дослідженнями зв'язку між параметрами ВЕР обробки та кількістю карбиду титану, що утворився.*

12. Сизоненко, О., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Є., **Присташ, М.,** Трегуб, В. (2015). Спосіб одержання металоматричних



композиційних матеріалів: *Патент України на корисну модель №97319*, Бюл. №5.

*Здобувач обґрунтував режими консолідації та досліджував фізико-механічних властивостей консолідованих зразків.*

13. Сизоненко, О., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Є., **Присташ, М.**, Трегуб, В. (2016). Спосіб одержання карбідів металів перехідної групи: *Патент України на винахід №111396*, Бюл. №8.

*Здобувач займався теоретичними та експериментальними дослідженнями зв'язку між параметрами ВЕР обробки та кількістю карбиду титану, що утворився.*

14. Сизоненко, О., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Є., **Присташ, М.**, Трегуб, В. (2016). Спосіб одержання металоматричних композиційних матеріалів: *Патент України на винахід №111411*, Бюл. №8.

*Здобувач обґрунтував режими консолідації та досліджував фізико-механічних властивостей консолідованих зразків.*

#### **Апробація результатів дисертації:**

15. Сизоненко, О., Григорьев, Е., Тафтай, Э., Липян, Е., Зайченко, А., **Присташ, Н.**, Жданов, А. (2013). Синтез композиционных металл-углеродных порошков при высоковольтных электрических разрядах. *Материалы XVI Международ. научной конференции: Физика импульсных разрядов в конденсированных средах. Николаев*, с. 164 – 167. (Форма участі - очна)

16. Сизоненко, О., Григорьев, Е., Баглюк, Г., Зайченко, А., Липян, Е., Торпаков, А., **Присташ, Н.**, Трегуб, В. (2013). Получение карбидосталей системы Fe–Ti–В–С с использованием высоковольтного разряда в жидкости для подготовки шихты. *Материалы X Междунар. научной конференции: Импульсные процессы в механике сплошных сред. Николаев*, с. 142 – 145. (Форма участі - очна)

17. Сизоненко, О., Тафтай, Э., Торпаков, А., Зайченко, А., **Присташ, Н.**, Липян, Е., Жданов, А. (2013). Особенности электроразрядного измельчения и изменения фазового состава смесей порошков на основе железа и титана. *Материалы X Международ. научной конференции: Импульсные процессы в механике сплошных сред. Николаев*, с. 128 – 131. (Форма участі - очна)

18. Сизоненко О., Григорьев, Е., Зайченко, А., Липян, Е., Торпаков, А., **Присташ, Н.** (2013). Влияние подготовки порошков высоковольтными электрическими разрядами к консолидации на свойства карбидостали. *Международная конференция High Mat Tech. Тезисы докладов. Киев*, С.135. (Форма участі - заочна)

19. Сизоненко, О., Григорьев, Е., Зайченко, А., Торпаков, А., Юрлова, М., **Присташ, Н.** (2014). Искро-плазменное спекание порошковых металломатричных композитов. *Международная конференция «Порошковая металлургия: Современное состояние и будущее». Тезисы докладов. Киев*, с. 43. (Форма участі - очна)

20. Сизоненко, О., Григорьев, Е., Зайченко, А., Липян, Е., Торпаков, А., Юрлова, М., **Присташ, Н.** (2014). Карбидостали, дисперсноупрочненные тугоплавкими соединениями TiC, TiB, TiB<sub>2</sub>. *IV-я Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений» Труды конференции. Киев*, с. 86 (Форма участі - очна)

21. Трегуб, В., Сизоненко, О., **Присташ, Н.** (2015). Применение высококонцентрированных потоков энергии для получения износостойких материалов на основе Fe и Ti. *Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування: матеріали 6 Міжнародної науково-практичної конференції. Херсон*, с. 217. (Форма участі - очна)

22. **Присташ Н.**, Зайченко А., Коваленко, А. (2016). Влияние скорости нагрева в процессе искро-плазменного спекания на твердость и износостойкость борсодержащих карбидосталей. *Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування:*

матеріали 7 Міжнародної науково-практичної конференції. Херсон, с. 198.  
(Форма участі - очна)

### ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Закон України “Про затвердження Загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року” [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.rada.gov.ua>.
2. Гнесин, Г., Скороход, В. (2008). *Неорганическое материаловедение: энцикл. изд.: в 2 т.* / ред. Г.Г. Гнесин, В.В. Скороход. Киев: Наукова думка: НАН Украины, Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича.
3. Курганова, Ю., Колмаков, А. (2015). *Конструкционные металло-матричные композиционные материалы: учебное пособие.* Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 141 с.
4. Калинин, Б. (2012). *Физическое материаловедение: учебник для вузов: в 6 т.* / Под общей ред. Б. Калинина. Москва: НИЯУ МИФИ
5. Семенов, Б. (2000). Освоение композитов – путь к новому уровню качества материалов. *Литейное производство.* №8, с 6-11.
6. Кристал, М. (2003). О некоторых тенденциях в развитии автомобильных материалов. *Всемирный конгресс 2002 года Международного сообщества автомобильных инженеров. Технология металлов.* № 9, с. 46–48.
7. Семенов, Б. (2001). Приоритетные технологии материалов идеологии конструирования и производства изделий в 21 веке. *Технология металлов.* №7, с. 5–8.
8. Kaw, K. (2005). *Mechanics of Composite Materials, Second Edition.* 2nd ed. C: Kaw, p.490.
9. Карабасов, Ю. (2002). *Новые материалы.* Колл. авторов. Под научной редакцией Ю. Карабасова. Москва: МИСИС, 736 с.
10. Крейдер, К. (1978). *Композиционные материалы с металлической матрицей* / под ред. К. Крейдера. Т.4. Москва: Машиностроение, 503 с.

11. Юскаєв, В. (2006). *Композиційні матеріали: навчальний посібник*. Суми: Видавництво СумДУ, 199 с.
12. Лахтин, Ю. Леонтьева, В. (1990). *Материаловедение: учебник для высших технических учебных заведений*. 3-е изд., перераб. и доп. Москва: Машиностроение, 528 с.
13. Гуляев, А. (1986). *Металловедение: учебник для вузов*. Москва: Металлургия, 544 с.
14. Портной, К., Бабич, Б. (1974). *Дисперсно-упрочненные материалы*. М: Металлургия, 200 с.
15. Стюарт, Р. (1966). *Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов: монография*. М.: Металлургия, с. 161–165.
16. Туманов, А. (1972). Дисперсно-упрочненные жаропрочные никелевые сплавы ВДУ–1 и ВДУ–2. Композиционные металлические материалы: *тр. науч.-техн. конф.* М.: ВИАМ, с. 119–139.
17. Чернышова, Т., Курганова, Ю., Кобелева, Л., Болотова, Л., Калашников, И., Катин, И. (2007). Дисперснонаполненные композиционные материалы для пар трения скольжения. *Конструкции из КМ*. № 3, с 38–48.
18. Семенов Б. (2001). Приоритетные технологии материалов идеологии конструирования и производства изделий в 21 веке. *Технология металлов*. №7, с 5–8.
19. Курганова, Ю., Чернышова, Т., Кобелева, Л. (2005). Дискретно армированный композиционный материал как альтернатива традиционным антифрикционным материалам. *Технология металлов*. №10, с 30-34.
20. Курганова, Ю., Чернышова, Т., Кобелева, Л. (2006). Применение дискретно армированного композиционного материала в узлах трения. *Заготовительные производства в машиностроении*. №4, с 45-47.

21. Черный, А., Черный, В. (2007). *Композиционные материалы в технике и перспективы их получения при производстве отливок*: учеб. пособие. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та. 60 с.
22. Арзамасов, Б., Сидорин, И., Косолапов, Г. и др. (1986). *Материаловедение: учебник для высших технических учебных заведений*. Москва: Машиностроение, 384 с.
23. Ржевская, С. (2004). *Материаловедение*. Москва: Логос. 424 с.
24. Батаев, А., Батаев, В. (2006). *Композиционные материалы*: учеб. пособие. Москва: Логос. 400 с.
25. Балоян, Б., Колмаков, А., Алымов, М., Кротов, А. (2007). *Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения*: учеб. пособие. Москва: Университет «Дубна», 125 с.
26. Фетисов, Г., Карпман, М., Матюнин, В. и др. (2005). *Материаловедение и технология металлов*. Москва: Высш. шк., 862 с.
27. Комаров, О., Ковалевский, В., Керженцева, Л., Макаева, Г., Хренов, О., Данилко, Б., Чигринов, В. (2009). *Материаловедение и технология конструкционных материалов*. Минск: Новое знание, 670 с.
28. Пейсахов, А., Кучер, А. (2005). *Материаловедение и технология конструкционных материалов*. СПб: Изд-во Михайлова В, 416 с.
29. Григорович, В., Шефтель, Е. (1980). *Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов*. Москва: Наука, 304 с.
30. Emamian, A., Alimardani, M., Corbin, S.F., Khajepour, A. (2010). Correlation between temperature distribution and formed microstructure of in-situ laser cladding of Fe-TiC on carbon steel. *29th International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics (ICALEO), Anaheim, California, USA, Ref. code 807, September 26-30*.
31. Emamian, A., Corbin, S.F., Khajepour, A. (2009). In-situ TiC particles reinforced carbon steel composite Fabricated by laser cladding of Fe-Ti-C system. *21st Canadian Material Science Conference. Kingston, Canada*.

32. Юрлова М., Григорьев Е., Олевский Е., Сизоненко О., Торпаков А., Зайченко, А. (2013). Спарк-плазменное спекание металл-углеродных порошковых композиций. *Материалы XVI Международ. научной конференции: Физика импульсных разрядов в конденсированных средах. Николаев*, с. 144–147.
33. Юрлова, М., Крикун, Е., Сизоненко, О., Григорьев, Е., Олевский, Е. (2013). Экспериментальное исследование и компьютерное моделирование процесса электроимпульсной консолидации композиции Fe+Ti+V<sub>4</sub>C. *Материалы X Международного семинара «Физико-математическое моделирование систем»*. Воронеж, с. 101–106.
34. Юрлова, М., Олевский, Е., Григорьев, Е., Крикун, Е., Лин, Е. (2013). Спаркплазменное спекание порошков Fe и Ti, предварительно обработанных электроразрядом в керосине. *Сб. аннотаций докладов Научной сессии НИЯУ МИФИ–2013. Москва*.
35. Юрлова, М., Лин, Е., Сизоненко, О., Григорьев, Е., Олевский, Е. (2013). Получение композитов на основе Fe TiC методом спаркплазменного спекания. *Сб. аннотаций 2-го научного семинара «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей»*. Москва.
36. Yurlova M., Krikun E., Novoselov A., Sizonenko O., Grigoriev E., Olevsky E. (2013). Novel technique of processing carbide metal matrix composites. *1st International PhD Summer School: Optimized Processing of Multi-material Architectures for Functional Ceramics. Riso Campus, Danmark*
37. Баглюк, Г., Мартюхін, І., Павлиго, Т., Сердюк, Г., Ткач, В. (2009). Особливості структури гарячештампованої карбідосталі «швидкорізальна сталь - карбід титану». *Порошковая металлургия*. №1/2, с. 46–51.
38. Grigoryev E., Yurlova M., Olevsky E., Sizonenko O. (2013). Application of electrical discharge methods for handling and consolidation of powder

composite materials. *Euro PM2013 Congress & Exhibition. Gothenburg, Sweden.*

39. Зайченко, А. (2015). Удосконалення процесів електророзрядної обробки шихти та іскро-плазмового спікання для отримання високозносоустійких карбідосталей: *автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: спец. 05.16.06 «Порошкова металургія і композиційні матеріали»*. Київ, 24 с.
40. Сизоненко, О., Тафтай, Э., **Пришаш, Н.**, Зайченко, А., Торпаков, Е., Жданов, А. (2013). Особенности электроразрядной обработки смесей на основе порошков Fe и Ti различного массового состава. *Вісник Українського матеріалознавчого товариства, № 6, с. 104 – 111.*
41. Зайченко, А., Сизоненко, О., Тафтай, Э., **Пришаш, Н.**, Торпаков, А. (2014). Влияние высоковольтной обработки порошковых композиций состава Fe-Ti-C и Fe-Ti-B-C на изменение их электрического сопротивления. *Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия “Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия”. Электрические контакты и электроды, с. 129 – 133.*
42. Сизоненко, О., Григорьев, Е., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Е., Пришаш, Н. (2013). Влияние подготовки порошков высоковольтными электрическими разрядами к консолидации на свойства карбидостали. *Международная конференция High Mat Tech. Тезисы докладов. Киев, с 135.*
43. Рагуля, А., Скороход, В. (2007). *Консолидированные наноструктурные материалы: моногр.* Ин-т пробл. материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины. Киев: Наук. думка, 376 с.
44. Gleiter, H *Nanocrystalline Metals*, Ed. by N. Hansen, T. Leffers, H. Lilholt (1981). *Deformation of Polycrystals: Mechanism and Microstructures.* Roskilde Riso National Laboratory. pp. 15 – 21.

45. Рогозин В. (2007). *Высокоэнергетические воздействия на материалы: учеб. пособие*. Волгоград: ВолгГТУ, 77 с.
46. Бабушкин, А., Исаков, В. Лямкин, Ф. (2008). *Высокоэнергетические методы получения ультрадисперсных и наноматериалов*. [ebook] Красноярск: ИПК СФУ, 299 с. Available at: [http://files.lib.sfukras.ru/ebibl/umkd/103/u\\_lectures.pdf](http://files.lib.sfukras.ru/ebibl/umkd/103/u_lectures.pdf) [Accessed 14 Nov. 2016].
47. Сизоненко, О., Тафтай, Э., Присташ, Н., Зайченко, А., Торпаков, Е., Жданов, А. (2013). Особенности электроразрядной обработки смесей на основе порошков Fe и Ti различного массового состава. *Вісник Українського матеріалознавчого товариства*, №6, с. 104 – 111.
48. Морохов, И., Трусков, Л., Чижик, С. (1977). *Ультрадисперсные металлические среды*. Москва: Атомиздат, 264 с.
49. Гарифуллин, Ф. (2001). *Лекции по технологии конструкционных материалов: учебное пособие*. Казань: Идел-Пресс, 416 с.
50. Рудской, А. (2007). *Нанотехнологии в металлургии*. СПб: Наука, 186 с.
51. Селиванов, В., Кобылкин, И., Новиков, С. (2008). *Взрывные технологии: учебник для вузов*. Москва: Изд-во МГТУ Н.Э. Баумана, 648 с.
52. Смирнова, С., Анциферов, В., Лысак, В., Ганигин, В., (2002). Перспективные направления внедрения методов ударно-волновой обработки в гибкие комплексные технологии получения порошков абразивных материалов. *Порошковые и композиционные материалы, структура, свойства, технологии получения: Материалы Международной науч.-техн. конф., г.Новочеркасск, 16-20 сент. Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). Новочеркасск. ЮРГТУ (НПИ)*. 164-166 с.
53. Солнцев, Ю., Веселова, В., Демянцевич, В. и др. (1988). *Металловедение и технология металлов: учебник для вузов*. Москва: Металлургия, 512 с.
54. Sheikhaliev, Sh., Lagutkin, S. (2001). Use Prefilm Nozzle for Fine Powders Production. *Proceedings of European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy* (Acropolis Convention Centre, Nice, France, October 22-24). Vol.4, pp. 172-179.



55. Sheikhaliev, Sh., Lagutkin, S. (2002). New Plant for Powders Production by Inert Gas Atomisation of Melt. *Proceedings of International Powder Metallurgy Conference* (Gasi University, Ankara, Turkey, September 4-8). - V.1,2.
56. Lerner, M., Shamanskii, V., SaveFev, G., Yurmazova, T. (2001). Chemical reactions between metal and active gases in the electric explosion of wires for the production of nanopowders. *Chemical. Mendeleev communication*. V. 11. №4, pp. 159-161.
57. Tepper, F., Lerner, M., Ginley, D., (2004). Metallic Nanopowders. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Marcel Dekker, Inc., N. Y., pp. 1921 - 1933
58. Лернер, М. (2006). Образование наноразмерной фазы при электрическом взрыве проводников. *Изв. высш. уч. зав. Физика. т. 49.* № 6, 91-95 с.
59. Гусев, А. Рампель, А. (2000). *Нанокристаллические материалы*. Москва. Физматлит, 224 с.
60. Носкова, Н., Мулюков, Р. (2003). *Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы*. Екатеринбург: УрО РАН, 269 с.
61. Бармин, А. (2012). Термическая стабильность структуры и свойств вакуумных конденсатов Fe и Fe-W. *Вестник Национального университета «ХПИ». Новые решения в современных технологиях, сб. науч. тр. тематический выпуск. Харьков.* Вып 9, с. 82 –87.
62. Наугольных, К., Рой, Н. (1971). *Электрические разряды в воде*. Москва: Наука, 155 с.
63. Кривицкий, Е.В. (1986). *Динамика электровзрыва в жидкости*. Киев: Наукова думка, 208 с.
64. Li, W., Olevsky, E., McKittrick, Mater, J. (2012). Densification mechanisms of spark plasma sintering: multi-step pressure dilatometry. *Sc.*, 47, pp. 7036-7046.

65. Zhou, M., Rodrigo, D., Cheng, Y. (2013). Effects of the electric current on conductive Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN composites in spark plasma sintering. *J. All. Comp.*, 547, pp. 51-58.
66. Skandan, G. (1995). Processing of Nanostructured Zirconia Ceramics. *Nanostructured Mater*, pp. 111 — 126.
67. Skandan, G., Hahn, H., Kear, B. (1994). Processing of Nanostructured Zirconia Ceramics. *Molecularly Designed Ultrafine Nanostructure Materials Ed. by K.E. Gonsalves, G.-M. Chow, T.D. Xiao, R.C. Cammarata*. Pittsburgh: MRS, pp. 207-212.
68. Skandan, G., Hahn, H., Kear, B., Roddy, M., Cannon, R. (1994). The Effect of Applied Stress on Densification of Nanostructured Zirconia during Sinter-Forging. *Mater. Lett.* 20, pp. 305—309.
69. Kear, B., Colaizzi, J-, Mayo, W., Liao, S. (2001). On the Processing of Nanocrystalline and Nanocomposite Ceramics. *Scr. mater.* 44, pp. 2065-2068.
70. Gao, Z., Fultz, B. (1994). Inter-Dependence of Grain Growth, Nb Segregation and Chemical Ordering in Fe-Si-Nb Nanocrystals. *Nanostructured Mater.* 4, pp. 939-947.
71. C. Bansal, Z. Gao, B. Fultz (1995). Grain Growth and Chemical Ordering in (Fe, Mn),Si. *Ibid.* 5, pp. 327-336.
72. Nazarov, A., Romanov, A., Valiev, R. (1994). On the Nature of High Internal Stresses in Ultrafine Grained Materials. *Ibid.* 4, pp. 93—101.
73. Mishra R., Valiev R., Mukherjee A. (1996). Dense Nanocrystalline Nickel by Severe Plastic Deformation Consolidation. *Mater. Sci. Forum.* pp. 225-227.
74. Korth, G., Williamson, R. (1995). Dynamic Consolidation of Metastable Nanocrystalline Powders. *Met. Mater. Trans.* 26A, pp. 2571—2578.
75. Shaik, G., Milligan, W. (1997). Consolidation of Nanostructured Metal Powders by Rapid Forging: Processing, Modeling, and Subsequent Mechanical Behavior. *Met. Mater. Trans.* 28A, pp. 895—904.

76. Owen, D., Chokshi, A. (1993). An Evaluation of the Densification Characteristics of Nanocrystalline Materials. *Nanostructured Mater*, pp. 181-187.
77. Carsley, J., Milligan, W., Hackney, S., (1995). Glasslike Behavior in a Nanostructured Fe/Cu Alloy. *Met. Mater. Trans.* 26A, pp. 2479-2481.
78. Boutz M., Olde R., Scholtenhuis R. (1993). Micro structural Control and Superplasticity of Nanostructured Yttria/Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia. *Ceramics Nanoceramics. Ed. by R. Freer.* London: The Institute of Materials, pp. 75—86.
79. Winnubst A., Boutz M., He Y. (1997). Plasticity of Nanocrystalline Zirconia Ceramics and Composites. *Ceram. Int.* 23, pp. 215—221.
80. Nordahl, C., Messing, G. (1996). Transformation and Densification of  $\alpha$ -Alumina During Sinter Forging. *J. Amer. Ceram. Soc.* 79. pp. 3145—3154.
81. Averbach, R., Hofler, H., Tao, R. (1993). Processing of Nano-Grained Materials. *Mater. Sci. and Eng. A.* 166, pp. 169—177.
82. Скороход, В. (1998). Спекание порошковых материалов при электротермическом плазменном и лазерном нагреве. *Сучасне матеріалознавство.* Киев. Наук. думка, с. 228—248.
83. Cremer, G. (1944) Sintering together Powders Metals such as Bronze, Brass or Aluminum. Pat. 2 355 954, US.
84. Lenel, F. (1955). Resistance Sintering Under Pressure. *JOM*, pp. 158-162.
85. Райченко, А. (1987). *Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока.* Москва: Металлургия. 128 с.
86. Сизоненко, О., Баглюк, Г., Григорьев, Е. (2013). Высоковольтный электрический разряд как метод подготовки порошков к консолидации. *Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка. Сборник докладов 8-го Международного симпозиума.* Минск. Беларусская наука, с. 334 – 343.
87. Сизоненко, О., Григорьев, Е., Тафтай, Э., Торпаков, А., Липян, Е., Зайченко, А., Присташ, Н., Жданов, А. (2013). Синтез композиционных металл–углеродных порошков при высоковольтных электрических

- разрядах. *Материалы XVI Международ. научной конференции: Физика импульсных разрядов в конденсированных средах*. Николаев, с. 164 -167.
88. Mukhopadhyay, A., Basu, B. (2007). Consolidation – microstructure – property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review. *International Materials Reviews*. Vol. 52. No.5, pp. 257-288.
  89. Groza, J.R. (1998). Field assisted sintering. *Powder Metallurgy*. Vol.7. №2. pp. 583-589.
  90. Tokita M. (2004). Mechanism of Spark Plasma Sintering *J. Material Science*. Vol.5. №45, pp. 78-82.
  91. Bernhard, F., Le Gallet, S., Spinassou, N. et al. (2004). Dense nanostructured materials obtained by Spark Plasma Sintering and Field Activated Pressure Assisted Synthesis starting from mechanically activated powder mixtures. *Science of Sintering*. №36. pp. 155- 164.
  92. Sizonenko, O., Torpakov, A., Zaichenko, A., Tregub, V., Pristash, N. (2015). Plasma technologies for obtainment of composite materials dispersion hardened by nanostructured particles. *International virtual journal for science, technics and innovations for the industry*, [online] (1/2015), pp. 32 – 35. Available at: <http://stumejournals.com/mtm/Archive/2015/1-2015.pdf>.
  93. Kuskova, N., Rud, A., Baklar, V., Ivaschuk, L. (2010). Physical Aspects of the Formation of Various Allotropic Modifications of Nanocarbon during Electric Explosion. *Technical Physics*. Vol. 55, No. 9, pp. 1288-1293.
  94. Kim, D., Han, Y., Lee, J., Kang, I., Jang, B., Kim, S. (2014). Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube Reinforced Hydroxyapatite Composites Consolidated by Spark Plasma Sintering. *BioMed Research International*, pp.110-120.
  95. Sizonenko, O., Ivliev, A., Rajchenko, O., Litvinov, V., Zajchenko, A., Konotop, S. (2006). Equipment to the spark plasma treatment of dispersion compositions. (Pristrij dlja iskroplazmovogo spikannja poroshkiv). Patent UA № 101575, MPK. B22F 3/14, B22F 3/105, B30B 15/02.

96. Сизоненко О., Литвинов В., Конотоп С., Коваленко А. (2014). Автоматизация процесса измерения температуры, тока и напряжения при искро-плазменном спекании дисперсных композиций. *Вестник НТУ ХПИ. Серия «Техника и электрофизика высоких напряжений»*. Харьков: НТУ ХПИ. Вып. 21, с.130–140.
97. Scm-sps.com. (2017). scm-sps.com. [online] Available at: <http://www.scm-sps.com> [Accessed 21 Jun. 2016].
98. Wang, S., Chen, L., Hirai, T. (2000). Densification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder Using Spark Plasma Sintering. *Journal of Materials Research*. Vol. 15, Issue 04, pp. 982-987.
99. Maizza, G., Sakka, Y., Grasso, S.. (2009). Pressure Effects on Temperature Distribution during Spark Plasma Sintering with Graphite Sample. *Materials Transactions*. Vol. 50, No. 8, pp.2111-2114.
100. Hyesook, J., Chulwoong, H., Byungmoon, K., Dohyang, K., Hanshin, C. (2011). Interface Activated Sintering of Tungsten by Nano Particles in the Spark Plasma Sintering. *Rev. Adv. Mater. Sci*. Vol. 28, pp.200-206.
101. Lee, H., Kim, B., Song, Y., Kim, S., Lee, C., Chang, S. (2010). Effect of spark plasma sintering on plasma electrolytic oxidation coatings on gas atomized Mg Zn Y alloy containing nano sized powders. *J. Nanosci. Nanotechnol*. Vol.1, pp.92-98.
102. Aroshas, R., Rosenthaa, I., Stern, A., Shmul, Z., Kalabukhov, S., Frage, N. (2015). Silicon Carbide Diffusion Bonding by Spark Plasma Sintering. *Materials and Manufacturing Processes*. Vol.30, Issue 1, pp.122-126.
103. Stingaciu, M., Zhu, B., Singh, M., Johnsson, M. (2012). Single component fuel cells fabricated by spark plasma sintering. *RSC Adv*. Vol. 2, pp.12140-12143.
104. Williams, J., Hitchcock, D., He, J.. (2015). Spark Plasma Sintering: A Brief Survey of Recent Patents. *Recent Patents on Materials Science*. vol.8, iss.3, pp.191-198.

105. Сизоненко, О., Присташ, Н. (2014). Влияние высоковольтной обработки порошковых композиций состава Fe-Ti-C и Fe-Ti-B-C на изменение их электрического сопротивления. *Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия "Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия". Электрические контакты и электроды*. Киев: Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, 129 с.
106. Ющишина, А., Малюшевская, А., Цолин, П., Петриченко, Л., Смалько, А. (2010). Получение углеродных наноматериалов в процессе электроразрядной обработки органических жидкостей. *Электронная обработка материалов*, №2, с. 72–76.
107. Sizonenko, O., Baglyuk, G., Taftai, E., Zaichenko, A., Lipyan, E., Torpakov, A., Zhdanov A., Pristash, N. (2013). Dispersion and Carburization of Titanium Powders by Electric Discharge. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 52(5), pp. 247-253.
108. Степанчук, А., Билык, И., Бойко, П. (1989). *Технология порошковой металлургии*. Киев: Вища школа, 415 с.
109. Литовченко, С., Кириченко, В., Доценко, Е., Кочетова С. (2012). *Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры*. Харьков: Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина. 18 с.
110. ГОСТ 23402-78. *Порошки металлические. Микроскопический метод определения размера частиц*. Введ. 1978-12-22. М.: Изд-во стандартов, 1979, 13 с.
111. Коваленко, В. (1973). *Металлографические реактивы*. Москва: Металлургия, 112 с.
112. Петасюк, Г. (2007). Обобщенная математическая модель процедуры ситовой классификации порошков сверхтвердых материалов. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. сб. науч. тр.*

- Институт сверхтвердых материалов НАН Украины. Киев-10, с. 212-216.*
113. Техническое описание. Дифрактометр общего назначения ДРОН-3. (1983) Ленинград: Буревестник, 376 с.
114. Chung, F., Appl, J. (1974) Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns. I–II. *Crystallogr.* 7, pp. 519–531.
115. Андриевский, Р. (1991) *Порошковое материаловедение*. Москва: Металлургия, 205 с.
116. ГОСТ 19440 – 94 *Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта*. Введ. 01.01.1997. Минск. Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. Ленинград: Изд-во стандартов, 1996, 9 с.
117. Сизоненко О., Івлієв А., Грігор'єв Є. (опубл. 10.02.2015) Пристрій для одержання консолідованих порошкових матеріалів. Патент 107729 Україна, МПК (2006) B22F 3/14, B22F 3/12, B22F 3/105. заявник та патентовласник Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України. – №а201305519; заявл. 29.04.13. Бюл. №3. – 6 с.
118. Лабай, В. (2004). *Тепломасообмін*. Львів: Тріада Плюс. 260 с.
119. Замула, М., Деревянко, А., (2009). Электроразрядное спекание тугоплавких композитов систем TiN–AlN и В4С–TiB2. *Наноструктурное материаловедение*. 4, с. 69 – 76.
120. Yurlova, M., Demenyuk, V., Lebedeva, L., Dudina, E., Olevsky, E. (2013). Electric pulse consolidation: an alternative to spark plasma sintering. *Journal of Materials Science*, pp. 1-34.
121. Крагельский, И. (1968). *Трение и износ. Изд. 2-е, перераб. и доп.* Москва: Машиностроение, 480 с.
122. Ясь, Д., Подмоков, В., Дяденко, Н. (1971). *Испытания на трение и износ. Методы и оборудование*. Киев: Техніка, 140 с.

123. Генембаум, М. (1975). *Сопротивление абразивному изнашиванию*. Москва: Машиностроение, 271 с.
124. Khaleghi, E., Lin, Y-S, Meyersb, M., Olevsky, E. (2010). Spark plasma sintering of tantalum carbide. *Scripta Materialia*. 63, pp. 577–580.
125. Кубашевская, О. (1985). *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа*: Пер. с англ. /Под ред. Л.А.Петровой. Москва: Металлургия, 184 с.
126. Гончарук, Д., Баглюк, Г. (2012). Особенности взаимодействия компонентов порошковой шихты Fe-Ti-B<sub>4</sub>C при нагреве. *Порошковая металлургия*. № 9/10. с. 58-65.
127. Соболев, Д. (1993). *Введение в технику физического эксперимента*. Москва: Изд-во МГУ. 175 с
128. Гуревич, Ю., Нарва, В., Фраге, Н. (1988). *Карбидостали*. Москва: Металлургия. 144 с.
129. Попель, С. (1994). *Поверхностные явления в расплавах*. Москва: Металлургия. 440 с.
130. Богатырев, В. (2012). *Влияние наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на гидрофобные свойства кремнезёма с адсорбированным полиметилфенилсилоксаном*. [ebook] Киев: Поверхность, с.239–245. Available at: [http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE\\_FILE\\_DOWNLOAD=1&Image\\_file\\_name=PDF/Pov\\_2012\\_4\\_26.pdf](http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/Pov_2012_4_26.pdf) [Accessed 21 Jun. 2016].
131. Яковенко, Р. (2015). *Влияние механоактивации на структуру и свойства хромистой карбидостали с добавками карбида бора*. [ebook] Киев: Современные проблемы физического материаловедения. Серия: Физико-химические основы технологии порошковых материалов, pp.94-99. Available at: [http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE\\_FILE\\_DOWNL](http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNL)



- OAD=1&Image\_file\_name=PDF/spfm\_2015\_24\_12.pdf [Accessed 21 Jun. 2016].
132. Sizonenko, O., Grigoriev, E., Zaichenko, A., Lipyan, E., **Pristash, N.** and Tregub, V. (2013). High voltage electric discharge in liquid as a method of preparation of blend for carbide steels. *International virtual journal for science, technics and innovations for the industry*, [online] (10/2013), pp.19 – 22. Available at: [http://mech-ing.com/journal/Archive/2013/10/16\\_Sizonenko.pdf](http://mech-ing.com/journal/Archive/2013/10/16_Sizonenko.pdf)
  133. Sizonenko, O., Torpakov, A., Zaichenko, A., Tregub, V., **Pristash, N.** (2015). Plasma technologies for obtainment of composite materials dispersion hardened by nanostructured particles. *International virtual journal for science, technics and innovations for the industry*, [online] (1/2015), pp. 32 – 35. Available at: <http://stumejournals.com/mtm/Archive/2015/1-2015.pdf>.
  134. Sizonenko, O., Zaichenko, A., **Pristash, N.**, Torpakov, A. (2016). The influence of the heating rate in the process of spark-plasma sintering on the kinetics of compaction, structure formation and properties of the materials of Fe–Ti–C–B system. *Materials science. Non-equilibrium phase transformations. Publisher: scientific technical union of mechanical engineering*, [online] (4/2016), pp.3-5. Available at: <http://stumejournals.com/ms/archive/2016/4-2016.pdf>.
  135. Сизоненко, О., Григор'єв, Є., Зайченко, А., Торпаков, А., Липян, Є., **Присташ, М.** Трегуб, В. (2013). Отримання карбідосталей системи Fe–Ti–В–С з використанням високовольтного розряду в рідині для підготовки шихти. Наукові нотатки. Міжвуз. збірник, №42, с.254 – 261.
  136. Olevsky, E., et al (2005). Modelling of anisotropic sintering in crystalline ceramics. *Philos. Mag.* 85.
  137. **Присташ, Н.**, Сизоненко О., Коваленко А. (2016). Влияние скорости нагрева в процессе искро-плазменного спекания на кинетику уплотнения и структурообразование порошка железа. *Наукові нотатки. Міжвузівський збірник*, 53, с. 126 – 129.

138. Скороход, В. (1972). *Реологические основы теории спекания*. Киев: Наук. думка, 149 с.
139. Kang, S. et al (2005). *Sintering. Densification, Grain Growth and Microstructure*. Amsterdam: Elsevier. 265 p.
140. Юрлова, М., Сизоненко, О., Григорьев, Е., Олевский, Е. (2013). Получение высокопрочных композиционных материалов путем плазменно-искрового спекания порошков Fe–Ti–B<sub>4</sub>C, синтезированных методами электроимпульсной обработки. *VI Международная школа «Физическое материаловедение»*. Тольятти.
141. Григорьев, Е., Калинин, Б. (2008). *Электроимпульсная технология формирования материалов из порошко*: учебное пособие. М.: МИФИ, 152 с.
142. Olevsky, E., Kandukuri, S., Froyen, L. (2007). Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, p. 102.
143. Kim, K., Jeon, Y. (1998). Densification behavior and grain growth of tool steel powder under high temperature. *Acta Materialia*. 46 16. 5745.
144. Besson, J. Abouaf, M. (1991). Grain growth enhancement in Alumina during Hot Isostatic Pressing. *Acta Metall. Mater.* 39. p. 2225.
145. Hsueh, C., Evans, A., Cannon, R., Brook, R. (1986). Viscoelastic Stresses and Sintering Damage in Heterogeneous Powder. *Compacts Acta Metall.* 34. p. 927.
146. Du, Z. Cocks, A. (1992). Constitutive Models for the Sintering of Ceramic Components – I. Material Models. *Acta Metall. Mater.* 40, p. 1969.
147. Nabarro, F., (1948). Report of Bristol conference on the strength of solids. *The physical Society*, London.
148. Coble, R., (1963). A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials, *J. Appl. Phys.* Vol. 34(6), pp. 1679-1682.
149. Olevsky, E., (1998). Theory of sintering: from discrete to continuum, *Mat. Sci. Eng. R*, Vol. 23, pp. 41-100

150. Николаев, О. (2012). *Металлы. Подгруппа железа. Справочник физических параметров*. Москва: Либроком, 160 с.
151. Родин, А. (1999). *Зернограничная диффузия Fe в СЧ - Al. Влияние конкурентной сегрегации Си: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07*. Физика твердого тела. Москва, 127 с.
152. Грабовецкая, Г. (2008). *Зернограничная диффузия и ползучесть субмикроструктурных металлических материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации: дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07*. Физика. Томск. 264 с.
153. Давыдов, С. (1999). Расчет энергии активации поверхностной самодиффузии атомов переходных металлов. *Физика твердого тела*, с. 11 – 13.
154. Осокин, Е. Артемьева, О. (2008). *Процессы порошковой металлургии*. [ebook] Красноярск: ИПК СФУ, 421 с. Available at: [http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/63/u\\_lectures.pdf](http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/63/u_lectures.pdf) [Accessed 22 Jun. 2016].
155. Бальшин, М. (1972). *Научные основы порошковой металлургии*. Изд-во «Металлургия», 336 с.
156. **Присташ, Н.**, Сизоненко, О., Зайченко, А. (2016). Влияние скорости нагрева в процессе искро-плазменного спекания на кинетику уплотнения, структурообразование и свойства материалов системы Fe–Ti–C–(B) / *Вестник Укр. материаловедческого общества*, № 9, с. 19-26.