

**С. В. Литовченко¹, Е. С. Геворкян²*, В. П. Нерубацький²,
В. О. Чишкала¹, Л. В. Волошина²**

¹Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,
м. Харків, Україна

²Український державний університет залізничного транспорту,
м. Харків, Україна

*edsgev@gmail.com

Дослідження закономірностей формування та структуроутворення компактованих і багатокомпонентних силіцидних композитів

Розроблено технології отримання в лабораторних умовах карбідних і багатоелементних порошків з брухту твердих сплавів і вольфрамового ангідриду для подальшого використання при формуванні евтектичних покриттів. Визначено температурно-часові параметри процесу отримання порошків необхідного хімічного складу. Встановлено, що у разі введення в ці порошки добавок бору і кремнію в кількостях, які відповідають евтектичним складам, можливе одержання композицій з температурою плавлення, що регулюється в інтервалі 1000–1200 °С. Виготовлено шлікерні суміші на основі порошків складів Ni–Si–B і Ni–Cr–Si–B з армуючими добавками промислових і лабораторно синтезованих тугоплавких силіцидів і карбідів. Отримано евтектичні покриття з мікротвердістю твердої складової 18–26 ГПа і пластичної матриці 11–15 ГПа шляхом оплавлення шлікерних сумішей на сталевих і молибденових підкладах. Порівняння структурних характеристик і властивостей покриттів показали, що високошвидкісне формування покриттів оплавленням дає змогу отримати захисний шар необхідної товщини і запобігає надмірному окрихчуванню основи внаслідок утворення боридних фаз. Встановлено, що добавки дисиліциду молибдену у кількості до 50 % (за масою) підвищують однорідність покриття без зниження його твердості. Покриття характеризуються високою корозійною стійкістю до температури ~ 1000 °С.

Ключові слова: силіцидні композити, консолідація, теплопровідність, багатоелементні порошки, армуючі добавки, шлікерні суміші, евтектичні покриття.

ВСТУП

Одними з перспективних напрямів фізичного матеріалознавства, що забезпечує розвиток багатьох передових технологій, є порошкова металургія і порошкове матеріалознавство [1]. Роботи з удосконалення відомих та розробки нових типів консолідованих матеріалів, що практично перейшли вже в нову область – ультра- та нанодисперсних порошкових інгредієнтів, є дуже актуальними.

Поряд з високою жаростійкістю, важливою властивістю силіцидів тугоплавких металів є можливість методами порошкової металургії отримувати виробу складної форми. Природно, що під час таких робіт необхідно оптимі-

зувати процеси консолідації дрібнодисперсних порошків і контролювати як технологічні характеристики, так і експлуатаційні показники кінцевих виробів [2, 3].

В даний час основною сферою застосування матеріалів на основі дисиліцидів тугоплавких металів, в першу чергу дисиліциду молібдену, є виготовлення високотемпературних нагрівальних елементів для електричних печей опору, а також тиглів, захисних екранів, чохлів та інших елементів високотемпературних агрегатів та пристроїв для різних галузей [4]. Вироби одержують різними технологіями консолідації порошкової сировини [5, 6].

Необхідно враховувати, що більшість промислово освоєних технологій компактування силіцидів передбачає введення до складу спеціальних добавок для поліпшення технологічності процесу консолідації або надання матеріалу спеціальних властивостей [7, 8]. Вміст цих добавок може бути дуже складним [9, 10] і практично завжди становить предмет ноу-хау виробника, тому їх вплив на властивості та структуру матеріалу оцінити дуже проблематично. Внаслідок цього дані про властивості консолідованих силіцидних матеріалів та перспективні напрямки робіт з їх удосконалення у різних авторів можуть суттєво відрізнятись.

При розробці нових консолідованих високотемпературних силіцидних матеріалів важливими задачами є отримання субмікронних і нанорозмірних високочистих низькоокислених порошків, виготовлених фізичними або хімічними методами синтезу, легування та сплавлення порошків силіцидів з різними добавками, отримання армованих композитів [11, 12].

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

При вивченні процесів консолідації порошків дисиліцидів тугоплавких металів досліджувалися зразки, отримані на основі порошків MoSi_2 і WSi_2 дисперсністю 5–10 мкм. Консолідацію виконували вакуумним спіканням та гарячим вакуумним пресуванням [13, 14]. Для отримання зразків з максимальним розкидом густини технологічні режими консолідації змінювали в досить широких межах.

Спіканню піддавали як вільно насипані порошки, так і попередньо компактовані пресуванням. Формування тіл є однією з головних операцій у виробництві порошкових виробів. Під час формування визначаються форма і розміри виробів, а також закладаються основні властивості матеріалу.

Компактування (попереднє формування) порошків дисиліцидів проводили на гідравлічному пресі в сталевих циліндричних прес-формах діаметром 10–12 мм за кімнатної температури і надлишкового тиску 30, 60 і 100 МПа (дискретний холодний процес на повітрі з порівняно повільним підвищенням односторонньо спрямованого тиску).

Після холодного формування порошкові заготовки мають низькі механічні властивості, і для забезпечення необхідної міцності та надання інших необхідних фізико-хімічних властивостей сформовані заготовки піддавали консолідації спіканням.

Спікання проводили у вакуумі в установці СШВЕ за температур 1100–1500 °С. Тривалість високотемпературної витримки становила 30–240 хв. Вільно насипані порошки спікали у графітових тиглях, а таблетки попередньо спресованих силіцидів – на підкладках із оксиду алюмінію.

Зовнішні геометричні параметри зразків жорстко не фіксували, усадка при спіканні була несуттєвою. Для подальшого дослідження вибирали спечені циліндричні зразки висотою 5–10 мм.

Умови та технологія консолідування визначають структурно-фазовий стан матеріалів та їх властивості. Для високотемпературних додатків силіцидів, отриманих порошковими технологіями, дуже важливим є зв'язок таких структурних показників як щільність і пористість з тепловими властивостями (насамперед – з теплопровідністю). Обчислення щільності і уявної пористості зразків проводили на основі вимірювань геометричних розмірів циліндричних зразків (їхнього діаметра і висоти) та їхньої реальної маси. Масу зразків визначали зважуванням на лабораторних вагах з точністю до 0,01 г, під час обчислення нехтували масою повітря в порах зразків. Конкретні значення вимірів і обчислень наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Теплопровідність і властивості зразків дисиліцидів

Силіцид	$T_{сп}$, °C	$p_{форм}$, МПа	λ , ум. од. за T , °C				d , мм	h , мм	ρ , г/см ³	Пористість, %
			25	100	250	550				
MoSi ₂	1100	0	порошки не скомпактовано							
		30	0,58	0,72	0,97	1,48	11,7	2	3,72	49
		60	0,90	1,12	1,69	2,22	12	2,8	4,42	27
	1300	0	порошки не скомпактовано							
		30	0,68	0,87	1,09	1,56	12	2	3,98	35
		60	0,82	0,95	1,68	2,13	12	3	4,12	32
	1500	0	0,50	0,68	0,95	1,28	11,9	8,8	2,45	60
		30	1,48	1,52	1,98	2,68	11,4	3,5	5,32	13
		100	3,16	3,67	4,51	4,98	11,2	5,4	6,00	2
	1350 (ГП)	40	3,44	3,95	4,73	5,33	12	5,2	6,2	<1
WSi ₂	900	0–100	порошки не скомпактовано							
		1100	0	порошки не скомпактовано						
	1300	30	0,89	0,97	1,52	1,77	12,2	2,8	5,5	37
		60	1,03	1,04	1,80	2,25	12	3,9	6,25	29
		0	0,63	0,76	1,24	1,58	11	4,2	2,48	74
	1500	30	0,94	1,08	1,64	2,07	12,7	2,7	5,7	33
		60	1,08	1,12	1,96	2,41	12	3,2	6,35	26
		0	0,63	0,81	1,37	1,62	11,5	5,7	2,2	71
	1350 (ГП)	30	0,94	1,08	1,75	2,23	12,1	3,8	5,96	31
		100	2,94	3,24	3,84	5,04	11,8	5,9	6,37	22
40		4,28	5,63	7,03	8,84	12	5,1	7,81	15	

Примітка. $T_{сп}$ – температура компактування (спікання); ГП – для зразків, отриманих гарячим пресуванням; $p_{форм}$ – надлишковий тиск при формуванні, $p_{форм} = 0$ – для вільно насипаних порошків.

В результаті консолідації отримували зразки щільністю до 6,2 г/см³ (для MoSi₂) та 7,81 г/см³ (для WSi₂), що добре узгоджується з літературними даними по теоретичній та експериментальній густині. Пористість зразків MoSi₂ змінювалася від 60 до < 1 %, а зразків WSi₂ – від 74 до 15 %.

Теплопровідність конкретних речовин точно передбачити теоретично неможливо, тому єдиним варіантом визначення значення теплопровідності з необхідною достовірністю є експериментальне дослідження [15]. У загальному випадку теплопровідність є функцією структури, щільності, вологості, тиску і температури, при якій знаходиться досліджувана речовина.

В основі більшості методів визначення теплопровідності твердих тіл лежить аналіз теоретичного розгляду стаціонарних одновимірних теплових та температурних полів у зразках [16, 17]. Такий розгляд застосовують до зразків типу пластини (плаского напівпростору) або типу циліндра (циліндричного напівпростору). Для еталонних вимірювань теплопровідності розроблено ряд спеціальних установок [18, 19] із загальним керуючим вимірювально-обчислювальним комплексом, наприклад, високотемпературна установка А-3М, що охоплює діапазон теплопровідності від 5 до 20 Вт/(м·°С) за температур від кімнатної до 800 °С, що є недостатнім для таких високотемпературних матеріалів, як силіциди тугоплавких металів.

Дослідження теплопровідності зразків дисиліцидів проводили на спеціальному пристрої, розміщеному у вакуумній камері універсального посту ВУП–5М. Для вимірювання ефективного коефіцієнта теплопровідності було застосовано метод стаціонарного потоку тепла [20, 21]. Схему вимірювань наведено на рис. 1.

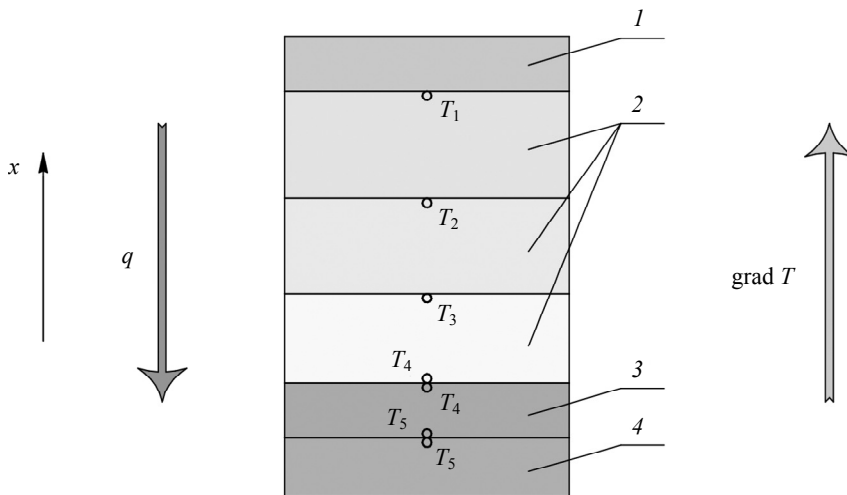


Рис. 1. Схема вимірювальної комірки.

Між джерелом тепла (1) та тепловідвідним радіатором (4) розміщували вимірювач потоку тепла (2) та зразок (3). В якості вимірювача потоку тепла використовували вимірювальний стовпчик, складений трьома спаяними по основам циліндрами діаметром 15 мм і висотою 17 мм кожен, матеріал – сталь 12Х18Н9. Ріст теплопровідності даної сталі в діапазоні температур від кімнатних до 1400 °С близький до лінійного, теплопровідність змінюється від ~ 12 до 28 Вт/(м·°С), що полегшує вимірювання малих потоків тепла через вимірювальну комірку.

Основи вимірювального циліндричного стовпчика знаходилися в тепловому контакті з джерелом тепла (верхня) і зразком (нижня). Відповідно верхня основа зразка знаходилася в тепловому контакті з нижньою основою вимірювального стовпчика, а нижня основа зразка – з поверхнею радіатора. Необхідного теплового контакту досягали застосуванням спеціального притискуного пристрою.

Для мінімізації втрат тепла за рахунок тепловідведення в навколишнє середовище вимірювальну комірку поміщали в багат шаровий відбиваючий контейнер із молібденової і вольфрамової фольги, розташований в камері приладу ВУП–5М. Вимірювання проводили у вакуумі не гірше 10^{-3} Па.

Для вимірювання температури відповідних поверхонь вольфрам-ренієві термопари встановлювали в спаях стовпчика (T_2 і T_3), у місці його контакту з нагрівачем T_1 і зразком T_4 , у місці контакту зразка з радіатором T_5 . Додатковими термопарами T_6 і T_7 контролювали температурний режим притискаючого пристрою.

У обчисленнях поверхня контакту досліджуваного зразка та вимірювального стовпчика прийнята за початок відліку по координаті x . У такій геометрії поверхня тепловіддачі знаходиться в точці $x = 5,1$ см, а поверхня теплознімання – у точці $x = -h$ см, де h – висота (в см) циліндричного зразка (товщина таблеток).

Стаціонарний потік тепла від електричного нагрівача через вимірювач потоку тепла підводився до досліджуваного зразка і потім відводився від нього радіатором – стоком тепла, в ролі якого виступав водоохолоджуваний мідний циліндр.

При обчисленнях ефективного коефіцієнта теплопровідності досліджуваного матеріалу λ_2 , використовували вимірний розподіл температури в точках T_1 – T_5 , перепад температури на зразку T_4 – T_5 , заздалегідь визначену теплову провідність κ_c контактів зразка з вимірювальним стовпчиком і радіатором [22], значення ефективного коефіцієнта теплопровідності матеріалу вимірювального стовпчика λ_1 .

Використовуючи закон Фур'є, потік тепла через вимірювач потоку тепла можна записати як

$$q_1 = -\lambda_1 \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (1)$$

де q_1 – потік через вимірювальний стовпчик на ділянці між точками T_1 і T_3 ; λ_1 – коефіцієнт теплопровідності матеріалу вимірювального стовпчика; $\Delta T/\Delta x$ – градієнт температури вздовж вимірювача на ділянці між точками T_1 та T_3 .

Вираз для потоку тепла q_2 через поверхню контакту досліджуваного зразка (3) з вимірювачем потоку тепла (2) має вигляд

$$q_2 = -\kappa_c (T_4 - T'_4), \quad (2)$$

де κ_c – провідність контакту поверхонь зразка та вимірювального стовпчика; T_4 – температура стовпчика безпосередньо над поверхнею контакту; T'_4 – температура зразка безпосередньо під поверхнею контакту.

Потік тепла q_3 через досліджуваний зразок дорівнює

$$q_3 = -\lambda_2 \frac{(T'_4 - T'_5)}{h}, \quad (3)$$

де T'_4 – температура зразка безпосередньо під поверхнею контакту між зразком та вимірювачем потоку тепла; T'_5 – температура зразка безпосередньо над поверхнею контакту зразок – стік тепла; λ_2 – ефективний коефіцієнт теплопровідності зразка; h – висота зразка.

Потік тепла q_4 через поверхню контакту зразка та стоку тепла дорівнює

$$q_4 = -\kappa_m (T'_4 - T), \quad (4)$$

де κ_m – провідність контакту поверхонь зразка та стоку тепла; T_5 – температура радіатора безпосередньо під поверхнею контакту; T'_5 – температура зразка безпосередньо над поверхнею контакту.

Якщо вважати процес стаціонарним і знехтувати втратами тепла через навколишнє середовище і елементи конструкції вимірювальної комірки, то має дотримуватися рівність всіх потоків тепла

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4. \quad (5)$$

Виключаючи з рівнянь невідомі величини T'_5 і T'_4 , отримаємо вираз для ефективного коефіцієнта теплопровідності зразка:

$$\lambda_2 = \frac{\left(\lambda_1 h \frac{\Delta T}{\Delta x} \right)}{(T_4 - T_5) - \left(2\lambda_1 \frac{\Delta T}{\Delta x \cdot \kappa_c} \right)}. \quad (6)$$

Середній градієнт температури $\Delta T/\Delta x$ у вимірювальному стовпчику, що використовували у цьому виразі, обчислювали методом найменших квадратів за значеннями температури в точках T_1 , T_2 , T_3 і відстаней між цими точками, усереднення робили для п'яти окремих вимірів. За тими ж даними обчислювали п'ять середньоарифметичних значень температури вимірювального стовпчика, а потім проводили усереднення по п'яти групах даних. Отримане значення T використовували для обчислення коефіцієнта теплопровідності вимірювача потоку тепла λ_1 . Аналогічним методом визначали усереднену різницю температур $T_4 - T_5$, яку використовували для визначення ефективного коефіцієнта теплопровідності зразка, і середню температуру зразка.

Теплопровідність сталі 12X18H9 визначали за даними [23]. Тепловою провідність контактів зразка κ_c визначали попереднім калібруванням.

Необхідно відзначити, що використана методика та довідкові дані не дозволяють визначати абсолютні значення теплопровідності у стандартних фізичних одиницях. Отримані у деяких умовних одиницях значення приводять зрештою до адекватних якісних оцінок температурної залежності теплопровідності силіцидів [24].

Консолідація зразків гарячим пресуванням або вакуумним спіканням дозволила змінювати щільність і пористість виробів у широких межах (в 30 разів). За пористості більше 10 % теплопровідність зразків порівняно невелика і від значення пористості залежить мало. Помітний ріст теплопровідності спостерігали у щільних зразків із пористістю 1–3 %

Прийнятними для спікання є температура у межах 1300–1500 °С. Менші значення температури не дозволяють отримати необхідних властивостей. Більш висока температура недоцільна, так як не приводить до помітної зміни щільності, а тільки погіршує енергоємність процесу.

Спостерігається деякий ріст теплопровідності зі зростанням температури спікання зразків, проте конкретних кількісних оцінок зробити не вдалося. Помічене збільшення можна пояснити структурними змінами у зразках: більш висока температура спікання збільшує площу контактних площадок окремих часток порошку, прискорює дифузію, що призводить до зміцнення зв'язку часток та сприяє теплопередачі.

При однаковій пористості зразків, отриманих як спіканням, так і гарячим пресуванням, теплопровідність останніх вище. Цей результат досить передбачуваний, він лише підтверджує відомі дані про позитивний вплив гарячого пресування на механічні характеристики матеріалу. Порівняння даних за пористістю та теплопровідністю підтверджує логічний висновок про те, що пористість є визначальним фактором у кінцевому значенні теплопровідності.

Практика свідчить, що прийнятним, а найчастіше – оптимальним варіантом захисту від різнофакторного руйнівного впливу є використання багатофазних і багатоелементних покриттів, що часто являють собою самостійну композиційну одиницю [25, 26]. Варіювання складу покриття дає можливість коригувати його властивості без істотної зміни загальної функціональності матеріалу. Такий підхід відповідає сучасним вимогам критичного ставлення до універсальності функціональних матеріалів та посилення ролі спеціалізованих технічних рішень, спрямованих на досягнення найкращого результату у конкретних експлуатаційних умовах [27, 28].

Під час експлуатації виробів в умовах високотемпературної корозії та абразивного зносу зі змінним навантаженням кращі властивості мають композитні матеріали, де тверда армуюча фаза поміщена в пластичну матрицю. Важливим класом тугоплавких матеріалів для формування зносо-, корозійно- і термостійких функціональних покриттів є сплави евтектичного типу, здатні забезпечувати температурну стабільність систем метал–покриття практично до температури 0,9 температури плавлення евтектики [29, 30]. Покращення структури та властивостей покриттів досягають створенням в них гетерогенної дисперсно-упорядкованої або досить однорідної аморфно-кристалічної структури.

Хоча хіміко-термічна обробка (ХТО) є однією з найпростіших і найпоширеніших технологій формування функціональних покриттів, ця методика часто досить високотемпературна, тривала та енерговитратна. Необхідно зазначити, що тривалий термічний вплив може приводити до помітної зміни механічних властивостей підкладки, спричиненої рекристалізаційними та дифузійними процесами.

Вказані недоліки певною мірою можуть бути подолані використанням складів, що утворюють відносно легкоплавкі евтектики. Інтенсифікації процесу формування покриття досягають за рахунок збільшення швидкості дифузії насичуючих елементів в рідкому евтектичному прошарку, що утворюється при контакті компонентів насичуючої суміші з поверхнею матеріалу, який захищається. Формуванню та дослідженню різноманітних покриттів евтектичного складу присвячено досить багато робіт [31, 32]. Одними з активно досліджуваних є багатокомпонентні кремнійвмісні покриття складу Ni–Cr–Si–B, іноді з твердими добавками [33, 34].

Під час створення технологій формування багатофазних композиційних покриттів використовували армуючі добавки дисиліцидів молібдену та титану промислового виробництва, а також карбідні матеріали WC, WC–Co, отримані самостійно в лабораторних умовах.

Одним з варіантів отримання карбідних добавок для їх подальшого використання при формуванні композитних покриттів була утилізація брухту і відходів твердих сплавів та їх переробка в порошки композитів WC–Co або WC–Ni необхідного складу та дисперсності [35].

За традиційною технологією виробництва твердосплавної композиції WC–C суміш полідричних порошоків (розмір часток ~ 1 мкм) WC і C пресують і спікають або піддають гарячому пресуванню. Спікання проводять за температури ~ 1400 °C. Ця температура вища за температуру евтектики між WC і Co, і під час обробки утворюється рідка фаза. Зміни, що відбуваються під час відпалу, складні, проте спрощений варіант процесу дає адекватну модель для пояснення кінцевої мікроструктури [36]. Під час спікання карбід вольфраму дифундує в твердий кобальт, який стає рідким за вмісту ~ 30 % WC¹. Рідина

¹ Тут і далі по тексту вміст компонентів вказано в % (за масою).

здатна змочувати частки WC, що залишилися, до досягнення рівноважного складу (за вмісту 50 % WC). Під час спікання сильно зменшується обсяг компонентів, а також протікає рекристалізація та збільшення розміру часток WC. Під час охолодження рідка фаза виділяє карбідні частки і повністю твердне за температури ~ 1320 °C по евтектичній реакції. Подальше виділення карбідів спостерігали у твердому стані до кімнатної температури, за якої WC практично нерозчинний у кобальті.

У великому промисловому виробництві реалізовані різні схеми переробки брухту твердих сплавів. Переважна більшість їх ґрунтується на хімічному розчиненні твердого сплаву, виділенні вольфрамової кислоти H_2WO_4 і оксидів кобальту, подальшому водневому відновленні вольфраму і кобальту, повторному високотемпературному синтезі WC. Усі хімічні методи пов'язані з екологічно брудними виробництвами та значними витратами відмивання осадів від домішок. Описані технології прийнятні у великотоннажному виробництві за стабільного масового попиту на вироби з твердих сплавів, проте для дрібносерійного виробництва з широкою номенклатурою продукції необхідні менш витратні технології. Безпосереднє подрібнення твердих сплавів дробленням у різних млинах призводить до значного зносу дорогих вузлів, а одержуваний порошок не забезпечує необхідної якості виробів через внесення домішок і структурних змін. Пряме диспергування твердосплавного евтектичного композита WC-Co неефективне внаслідок високої міцності та адгезії армуючої фази у разі достатній в'язкості та пластичності матриці.

Для зміцнення композита була реалізована наступна технологічна схема:

- попереднє окрихчування твердосплавного матеріалу у разі одно- або багаторазового імпульсного вакуумного відпалу ($T \approx 1600$ °C);
- розчинення кобальтової матриці цинком;
- видалення цинку;
- подрібнення отриманого матеріалу.

Кобальт легко розчиняється в розплавах металів групи заліза і тугоплавких металів. У разі вибору цинку в якості розчинника враховували його доступність, низькі температури плавлення (419 °C) і кипіння (906 °C), швидку випаровуваність під час нагрівання у вакуумі, простоту процесу його дистиляції.

Необхідно відзначити, що цинк легко відганяється за температур, коли кобальт ще не сублімує, досить стійкий до окислення, особливо у вакуумі та інертній атмосфері, не утворює міцних сполук з матеріалом тиглю і кобальтом за температур вище 900 °C. Під час роботи враховували можливість поєднання процесів розчинення та відгону в одній установці, а також невзаємодію цинку з воднем та чадним газом у разі відновлення оксидів та оксикарбідів кобальту та вольфраму.

Лом твердого сплаву ВК8 попередньо окрихчували, дробили, змішували з гранульованим цинком у необхідній пропорції і засипали в тигель з графіту МПГ-7. Для розчинення твердих сплавів використовували цинк, попередньо одноразово дистильований за температури 460 °C для видалення включень та оксидів. Тигель встановлювали у вакуумній печі СШВ і закривали графітовим стаканом так, щоб кришка стакану знаходилася в холодній зоні під охолоджуваним верхнім фланцем вакуумної установки. Конденсатор виготовляли з листового молібдену або графіту.

Камеру наповнювали технічним аргоном до атмосферного тиску і проводили відпал. Для збільшення швидкості розчинення процес доцільно проводити через рідку фазу, тому вміст цинку має бути досить великим. Гранично допустима температура розчинення обмежена температурою кипіння цинку.

З урахуванням цього на основі діаграми стану Co–Zn для здійснення процесу розчинення було обрано температурний інтервал 700–850 °С за співвідношення компонентів приблизно 90 % Zn–10 % Co. Для вихідного брухту твердих сплавів складу 92 % WC–8 % Co (сплав BK8) це приблизно відповідає суміші 50 % BK8–50 % Zn. При виборі співвідношення враховували нерозчинність вольфраму і карбіду вольфраму в рідкому цинку, а також те, що в процесі розчинення не повинно відбуватися істотної дистиляції цинку.

Підвищення температури розчинення викликає ріст тиску аргону в камері до $1,22 \cdot 10^5$ Па. Проведені вимірювання показали, що за температур 800–880 °С і такому тиску за час 1–3 год випаровується не більше 10 % вихідної кількості цинку, тому корекцію його вмісту в сплаві не проводили.

Кінетику розчинення контролювали металографічно (МІМ-8) вимірюванням товщини шару твердого сплаву, що прореагував. Експерименти показали, що за температур 700–800 °С за час 90 хв реакція проникає на глибину 6–9 мм, а за 850 °С – на глибину до 20 мм. Таким чином, встановлено, що за попереднього дроблення твердосплавних відходів до розміру шматків 1–3 см тривалість повного розчинення матричного металу не перевищує зазначеного вище часового інтервалу (1–3 год).

Після завершення стадії високотемпературного розчинення матричного металу камеру вакуумували, і проводили відгін і конденсацію цинку. Процес активується вже за температур 800–880 °С, випаровування починається інтенсивно, а потім гальмується. Цей факт пояснюють нерівномірним вмістом кобальту та цинку на поверхні та у глибині зразків сплаву WC–Co–Zn. У разі вмісту кобальту в сплаві більше 30 % склад кристалізується, і швидкість дифузії Zn до поверхні перегону різко знижується.

За умови використання зазначених температур відгін цинку зі сплаву WC–Co–Zn при товщині шару ~20–30 мм завершується за 50–150 год. Для прискорення відгону доцільно вести процес за температури вище температури кипіння цинку. Експерименти показали, що за температур 950–1050 °С весь цинк зі сплаву відганяється за 1–3 год, після чого в тиглі залишався рихлий пористий продукт, об'єм якого в ~3 рази перевищував об'єм вихідного завантаження твердого сплаву. Остаточне диспергування порошку проводили у вібраційному млині з поліуретановим контейнером і корундовими тілами, що мелють.

Для оптимізації температурно-часових параметрів обробки на різних стадіях технологічного процесу і після його завершення проводили рентгенофлуоресцентний та хімічний аналіз матеріалів (табл. 2). Неконтрольовані домішки (менше 0,1 %) не вказано.

Таблиця 2. Хімічний склад вихідних та отриманих матеріалів

№	Матеріал	Вміст, %		
		WC	Co	Zn
1	Вихідний BK8	92,0	8,0	–
2	Сплав BK8–Zn	46,1	4,1	49,7
3	Сплав після відгону 1 год за 1050 °С	87,7	6,11	6,17
4	Сплав після відгону 3 год за 1050 °С	92,0	7,95	0,01
5	Конденсат Zn, відгін 3 год за 1050 °С	–	0,01	99,9

Отримані результати показують, що вибрані параметри процесу (рядок 4 в табл. 2) дозволяють отримати порошок необхідного хімічного складу і сконденсувати практично чистий цинк для подальшого використання.

Інша технологія, яку застосовували, є оптимізованим процесом прямої переробки вольфрамового ангідриду в дрібнодисперсний порошок монокарбіду вольфраму у вакуумі.

Триокис вольфраму WO_3 є головним вихідним матеріалом під час виробництва карбіду вольфраму та твердих сплавів на його основі. У крупному промисловому виробництві найчастіше триокис вольфраму відновлюють воднем до металу, а потім нагріванням у суміші з сажею одержують карбід вольфраму. Основна проблема такої технології полягає у отриманні вмісту пов'язаного вуглецю в кількості, близькій до теоретичного значення. Водночас вміст вільного вуглецю, кисню та азоту необхідно зробити максимально низьким. Оптимальний за складом технічний карбід вольфраму містить 6,1–6,15 % вуглецю (у тому числі 0,05–0,1 % вільного), необхідного для зв'язування домішок, в першу чергу кисню, що потрапляє в шихту на різних стадіях технологічного процесу.

Набагато рідше використовують пряме отримання карбіду вольфраму із сумішей триокису вольфраму та вуглецю. Даний метод не знайшов широкого промислового застосування, хоча його незаперечними перевагами є одностадійність процесу, підвищення безпеки за рахунок використання безводневого обладнання, зниження температури процесу, дрібнодисперсність одержуваного продукту.

Для синтезу карбіду використовували триокис вольфраму і прожарені сажу або графіт за співвідношення компонентів 5,37:1, тобто ~ 90 % теоретичної кількості вуглецю, що відповідає реакції $WO_3 + 4C = WC + 3CO$, оскільки оксид вуглецю, що утворюється, бере участь у подальшій реакції науглецювання.

Змішування компонентів шихти здійснювали із застосуванням водного розчину полівінілового спирту, тому що в сухому вигляді через велику різницю в щільності компоненти перемішуються погано. Шихту поміщали в графітовий контейнер і відпалювали у вакуумі за тиску $\sim 10^{-2}$ Па з активацією суміші під час синтезу. Активацію можна здійснювати механічним перемішуванням або вакуумно-плазмовими процесами.

Відновлення триокису вольфраму вуглецем починається вже за температури 650 °С, але тільки за температури 1500 °С виходить продукт, вільний від кисню. Проведені експерименти щодо синтезу монокарбіду вольфраму показали, що прийнятним є ступінчастий відпал з режимами:

- нагрівання з довільною швидкістю до 1050 °С;
- витримка протягом 1 години за температури 1050–1100 °С;
- нагрівання до температури 1500 °С зі швидкістю до 0,5–0,8 °С/с;
- витримка за цієї температури до 5 хв;
- охолодження з піччю після відключення електроживлення.

В результаті отримано порошок карбіду вольфраму з розміром частинок 0,5–15 мкм. Рентгенівський аналіз отриманого порошку показав наявність крім монокарбіду вольфраму слідів нижчого карбіду W_2C , що свідчило про неповну завершеність процесу відновлення. У разі збільшення частки вуглецевих інгредієнтів у суміші на 5 % в кінцевому продукті нижчий карбід W_2C вже не ідентифікували.

Оптимізацію розробленого технологічного процесу проводили на основі мас-спектрометричного аналізу газового середовища у робочій камері у процесі синтезу [37]. Для забору проб газу на різних етапах процесу до робочої камери вакуумної установки СШВ-1.2,5/25И2 було приєднано монопольний мас-спектрометр МХ-7304 з автономною системою відкачування.

За умови протікання високотемпературних реакцій щодо зміни концентрації було обрано контрольовані компоненти газового середовища (CO^+ , CO_2^+ , N_2^+ , C^+ , O^+ , O_2^+ , H_2O^+), після чого інтенсивність іонних струмів цих характеристичних компонентів вимірювали безперервно. Закінчення процесу синтезу визначали по моменту виходу інтенсивностей всіх контрольованих речовин на мінімальний рівень. Мас-спектрометричний контроль складу газового середовища в ході синтезу карбіду вольфраму показав, що обрані режими були близькими до оптимальних. Використання запропонованого методу діагностики дозволяє коригувати параметри технологічного процесу під час його проведення у кожному конкретному випадку. Таким чином, можливе створення автоматичної системи управління даним технологічним процесом на базі автоматизованого мас-спектрометричного комплексу, що дозволить оптимізувати енерговитрати та значною мірою наблизити склад продуктів реакції до необхідних речовин.

Початкове відпрацювання режимів процесу та складу для отримання карбіду вольфраму проводили на зразках вагою до 10 г.

Після відпрацювання режимів лабораторний синтез карбіду вольфраму здійснювали на вакуумній установці СШВ з робочою камерою діаметром 100 мм і довжиною 300 мм. Графітовий тигель мав внутрішній діаметр 75 мм і довжину 250 мм. Вихідна порція шихти містила 100 г WO_3 та 18,6 г сажі. В результаті обробки отримано 106 г карбіду вольфраму, що добре узгоджується з теоретичними розрахунками.

Максимальне завантаження даного тигля становить 3,5 кг. За такої умови потрібна потужність печі становить 8,5 кВт. Час повного циклу отримання карбіду вольфраму – 4,5 год, із них безпосередньо синтез – 1,5 год, нагрівання–охолодження – 3 год. Скоротити процес можна у разі використання прохідних печей зі шлюзовими камерами для введення та виведення тиглів з робочого простору.

В якості основи композитних металокерамічних покриттів було обрано базовий склад, що містить нікель, бор, кремній, іноді з додаванням хрому. В якості додаткових армуючих добавок використовували порошки карбідів, твердого сплаву і дисиліциду молібдену.

Вихідними матеріалами для шлікера були електролітичний нікель ПНЕ-1 (чистою 99,9 %); кремній полікристалічний марки КПС-3 (99,9 %), аморфний бор (99,8 %), хром електролітичний лускатий ЕРХ-1 (99,9 %). У разі необхідності інгредієнти додатково подрібнювали у вібротліні, після чого для подальшого використання відділяли фракцію дисперсністю 10–20 мкм. Вихідні підготовлені порошки, взяті в кількості, необхідній для отримання необхідного складу, змішували в міксері, що обертається.

Крім названих матеріалів використовували готові промислові порошки марки ПГ-СР4 на нікелевій основі складу 16,5 % хрому, 3,7 % кремнію, 3 % бору, 0,8 % вуглецю.

В якості армуючих добавок застосовували порошки карбіду вольфраму власного виготовлення, порошки твердих сплавів ВК6 і ВК8 дисперсністю 20–500 мкм і порошки дисиліциду молібдену, що випускають промислово, дисперсністю 40.

Шлікерні композиції отримували змішуванням порошкових компонентів із 0,5 % водним розчином карбометилцелюлози.

При відпрацюванні технології формування покриття в якості матеріалу підкладки використовували листову нержавіючу сталь марки Х18Н10Т (габаритні розміри зразків $40 \times 20 \times 1,5 \text{ мм}^3$) і фольгу молібдену марки МЧ

($40 \times 20 \times 0,2 \text{ мм}^3$). Плошка зона нанесення шлікерного покриття в середній частині зразків мала розміри $15 \times 15 \text{ мм}^2$. Шлікер наносили одноразовим або багаторазовим фарбуванням кистю з наступним висушуванням, загальна товщина висушеного шару шлікера становила від 0,5 до 2 мм.

Оплавлення покриття здійснювали двома різними способами. Перший з них – оплавлення у вакуумі 10^{-3} – 10^{-2} Па в робочій камері модернізованої установки СШВ. Зразки кріпили у водоохолоджуваних струмопідводах і нагрівали прямим пропусканням струму до оплавлення покриття. Температуру високотемпературної зони контролювали термopарою ВР5/20. Появу розплаву фіксували візуально через оглядове вікно у верхній кришці вакуумної камери. Стандартний варіант термічного впливу включав нагрівання до плавлення (~ 10 с), короткочасну (2–4 с) витримку при появі рідкої фази і охолодження до кімнатних температур (~ 30 с).

За другим методом покриття оплавляли на стенді електроіскрового контактного зварювання шляхом ультракороткочасового електроімпульсного нагріву на повітрі. При такій обробці рідка фаза в покритті існує протягом кількох десятих секунд. Розмір оплавленої зони обмежений розмірами контактної поверхні електродів, які мали діаметр 5 мм.

Структуру отриманих матеріалів з евтектичними покриттями досліджували за допомогою електронної (JSM-7001F) і оптичної (МІМ-8) мікроскопії, з механічних характеристик визначали мікротвердість H_c і твердість HV .

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Основою отриманих покриттів на основі системи Ni–В була евтектика Ni–Ni₃B з температурою плавлення 1091 °С, а добавки кремнію та хрому насамперед забезпечували зниження температури плавлення складу. Точне визначення температури плавлення покриття ускладнене насамперед мінливістю його складу, який залежить від складу конкретної підкладки, а також особливостями реалізації умов плавлення та кристалізації, які можуть помітно відрізнятися від рівноважних.

Необхідно відзначити, що застосований для отримання покриття шлікерний метод, з одного боку, відрізняється простотою здійснення та доступністю, а, з іншого боку, є однією з основних причин нестабільності покриття в умовах тривалої високотемпературної експлуатації та високих механічних навантажень. Крім того, можливі фазові перетворення, що створюють фазовий наклеп у матричній компоненті, ускладнюють створення високоякісних покриттів.

Дослідження показали, що структура покриття мало залежить від матеріалу використаних підкладок (сталі та молібдену) і визначається складом шлікера і параметрами термічного впливу для оплавлення. Деякі відмінності спостерігали в примежевих зонах контакту підкладки з покриттям. Ці відмінності пов'язані з різними електрофізичними і тепловими властивостями підкладок – електроопором, теплопровідністю, теплоємністю, змочуваністю, і в меншій – з утворенням різних хімічних сполук в примежевому шарі.

При нагріванні зразка молібдену з триелементним покриттям складу Ni–5 % В–5 % Si до температури 800 °С активізується екзотермічна реакція утворення силіцидів і боридів нікелю, протікання якої фіксували візуально. Механічні напруги, що виникають у системі покриття–підкладка, ведуть до розтріскування шлікерного шару, а наслідком екзотермічної реакції є додаткове локальне підвищення температури, що приводить до утворення рідкої евтектичної фази спочатку в найбільш гарячих ділянках поблизу межі підк-

ладки зі шлікером. Рідина легко просочується по дефектах шлікерного шару на його поверхню, де при охолодженні кристалізується.

Металографічний і рентгенівський аналізи показали, що основою покриття є евтектична суміш складу 96,36 % Ni + 3,64 % B, що утворюється між нікелем і його нижчим боридом Ni₃B. Оскільки бор виступає активним відновником оксидів, які можуть бути технологічними домішками в покритті, його деякий надлишок у вихідному порошку по відношенню до евтектичного складу повністю коректний і навіть необхідний. Евтектика Ni–Ni₃B забезпечує гарне розтікання розплаву та змочування поверхні підкладки, що визначає високу адгезію покриття.

Поверхня нерозплавленого шлікера, навпаки, змочується значно гірше (крайовий кут змочування більше 110°), і при кристалізації евтектики після плавлення до цієї стадії (після нагрівання протягом 3–4 с) вона збирається на поверхні у вигляді окремих сфероїдних крапель. За температур 1020–1040 °C відбувається швидке розплавлення шлікерного покриття, під час кристалізації якого формується традиційна дендритна структура (рис. 2).

Елементи дендритів формуються пошарово з товщиною прошарків росту від 50 до 300 нм. Необхідно відзначити, що отримане покриття досить компактне, його пористість незначна, за оцінками не перевищує 2 %. На текучість покриття суттєво впливає форма кривої ліквідусу евтектики Ni–B. У доевтектичних складів лінія ліквідусу при зменшенні вмісту бору в складі досить круто піднімається вгору, температура плавлення складу підвищується (на ~100 °C у разі зменшення вмісту бору на кожен масовий відсоток), тому досить невеликі коливання температури під час плавлення покриття відносно слабо змінюють співвідношення твердої та рідкої фаз, що практично не позначається на рухомості покриття. У заевтектичних складів, де діаграма має полого лінію ліквідусу (приріст температури ~25 °C у разі збільшення кількості бору на 1 %), навіть незначний перегрів супроводжується різким зростанням обсягу рідкої фази і, відповідно, рухомості розплаву.

Добавки кремнію в систему Ni–B приводять до деякого зниження температури евтектики, представлені складним набором силікоборидів нікелю і подвійних фаз [38].

Швидке охолодження оплавленого металокерамічного покриття веде до істотної концентрації внутрішньої напруги в покритті, релаксація яких ініціює розтріскування великих кристалітів пластинчастих боридів за навантаження нижче межі текучості матриці, що звичайно властиво литим матеріалам.

Залежно від умов охолодження мікротвердість (за навантаження на індентор 50 г) твердого розчину на основі нікелю становить 400–450 кгс/мм², у разі чистої евтектики мікротвердість твердого розчину бору в нікелі становить ~190 кгс/мм², а складних евтектик – 1100–1500 кгс/мм². Твердість HV потрійної евтектики Ni–Si–B близька до 900 кгс/мм².

У процесі створення покриття природним чином сформувалися проміжні шари – тверді розчини, що знижують градієнт властивостей і напруги між

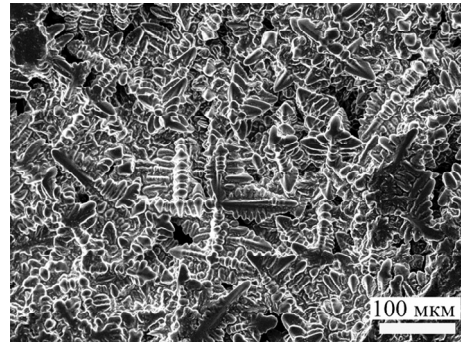


Рис. 2. Мікроструктура покриття Ni–Si–B, оплавленого за температури 1020–1040 °C.

покриттям і основою. Встановлено, що бор, який має малий іонний радіус, швидко дифундує в підкладку та ущільнює її, водночас значно зростає крихкість покриття. Додатки хрому та кремнію послаблюють такий негативний вплив бору.

Оплавлення шлікерів на основі стандартного промислового порошку марки ПГ-СР4 (Ni-Cr-Si-B) та порошоків твердих сплавів ВК6 і ВК8 (до 50 % у складі порошку шлікера) відбувається при дещо більшій температурі. У початковій стадії оплавлення у структурі спостерігали кристали подрібненого твердого сплаву і оплавленого евтектичного сплаву (рис. 3). Дану стадію можна розглядати як деяке поєднання процесів плавлення та спікання, що приводить до утворення первинних механічних контактів між складовими композит речовинами. У місцях контакту евтектичної матриці композита з армуючими частинками твердого сплаву спостерігали хороше змочування та взаємодію.

Для повного оплавлення композитного шлікера Ni-Cr-Si-B/WC-Co потрібна температура ~ 1080 °С. Певною структурною особливістю поверхні покриття є наявність на ній острівних ділянок боросилікатного скла з розмірами від десятків до сотень мікрометрів (рис. 4). Твердість чистої евтектики Ni-Cr-Si-B становить $800\text{--}900$ кгс/мм², а дисперсних армуючих включень в ній – $1100\text{--}1200$ кгс/мм².

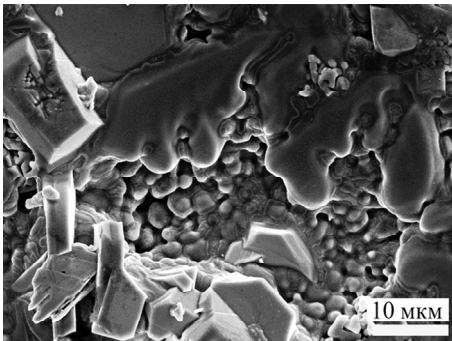


Рис. 3. Початок оплавлення покриття Ni-Cr-Si-B із добавками ($T = 1050$ °С).

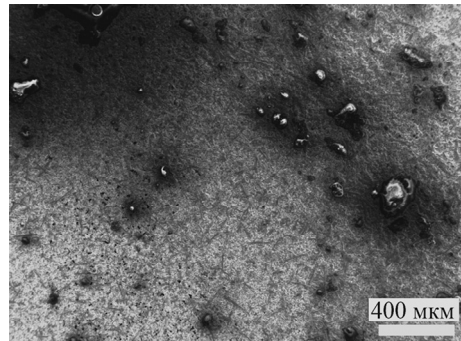


Рис. 4. Поверхня оплавленого за температури 1080 °С покриття з порошоків ПГ-СР4 і ВК6.

Дослідження мікроструктури покриття на сталі виявили наявність у ньому окремих продовгуватих пор, розташованих, в основному, навколо армуючих твердосплавних включень.

В основу по межах зерен на глибину до 20 мкм дифундує бор, проте утворення помітної кількості проміжних крихких боридних фаз заліза на межі основи та покриття не виявлено. Відсутність їх можна пояснити малою тривалістю існування розплаву. Це дозволяє припускати, що окрихчування зразків з покриттями у разі оплавлення протягом $2\text{--}4$ с буде незначним.

Шлікерне покриття складу Ni-Cr-Si-B/WC-Co на сталі також було оплавлено електроімпульсним нагріванням на повітрі. У цьому процесі тривалість максимального термічного впливу на об'єкт скорочується до десятків часток секунди, за рахунок чого суттєвого окислення матеріалів не відбувається. У покритті фіксували евтектику із твердосплавними включеннями. На периферійних ділянках плавленої зони помітна межа розділу покриття і основи, що виявляється на зображеннях з композиційним контрастом внаслідок імовірної сегрегації бору.

У центральній частині зразка температура вища, температурне поле більш однорідне. Покрыття сформоване багатоелементною евтектикою із включеннями зерен твердого сплаву, розмір яких може досягати 40 мкм (рис. 5). На поперечних шліфах виділення бору по межах зерен і видимі ознаки дифузії бору в основу не зафіксовані, що підтверджує перевагу швидкоплинних (0,1 с) процесів теплового впливу під час формування композитних кремній-вісних покриттів на основі Ni–Cr–Si–B з твердими добавками.

Введення дисиліциду молібдену (до 30–50 %) в якості твердої добавки до трикомпонентного складу нікелю, кремнію та бору дозволило покращити якість покриття: знизити пористість, покращити компактність та суцільність межі з основою (для сталі та для молібдену як підкладок) (рис. 6).

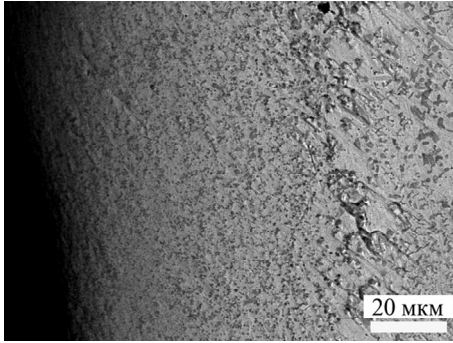


Рис. 5. Поверхня покриття, оплавленого під час електроімпульсного впливу.

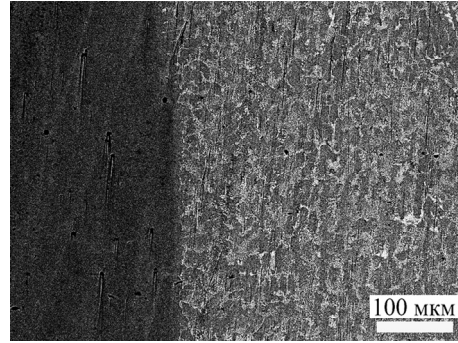


Рис. 6. Структура оплавленого покриття 70 % (Ni–Si–B) + 30 % (MoSi₂).

Частинки дисиліциду молібдену добре змочуються евтектикою, відбувається їх часткове розчинення у ній. Твердість по Віккерсу дисперсних дисиліцидних армуючих включень становить близько 1200 кгс/мм², а за рахунок утворення боридів і карборидів молібдену мікротвердість окремих дрібних зерен досягає 2000–2600 кгс/мм².

Механічні характеристики поверхні (твердість, мікротвердість) служать якісним критерієм зносостійкості покриттів під час абразивного зносу, у тому числі у разі одночасного термічного впливу.

Збільшення твердості порівняно з основним металом у 1,5 рази може привести до підвищення зносостійкості покриття у 2–10 разів. Зазначений підхід є повністю коректним оціночним наближенням, підтвердженим експериментально. Правильне співвідношення обсягів твердих включень і пластичної матриці, розміри твердих включень, ударної в'язкості матеріалів включень, змочування твердих включень розплавом матриці, мінімальна кількість дефектів веде до кращих характеристик зносостійкості.

ВИСНОВКИ

При варіюванні пористості консолидованих дисиліцидних матеріалів від 2 % до 60 % дослідження теплопровідності показали, що у разі пористості більше 10 % теплопровідність порівняно невелика і від значення пористості залежить мало. Помітний ріст теплопровідності спостерігали у щільних зразків за пористості менше 3 %. Оптимальною температурою консолидації є температури 1300–1500 °С. Підвищення температури недоцільно, оскільки це практично не збільшує густину зразків і не змінює теплопровідність. Для забезпечення кращих механічних характеристик консолидація гарячим пресу-

ванням має перевагу порівняно зі спіканням. При однаковій пористості теплопровідність зразків, отриманих гарячим пресуванням, вище.

Розроблену технологію отримання в лабораторних умовах карбідних і багатоеlementних порошків з брухту твердих сплавів і вольфрамового ангідриду можна використовувати для формування евтектичних покриттів. Визначено температурно-часові параметри процесу отримання порошків необхідного хімічного складу. У разі введення в ці порошки добавок бору і кремнію в кількостях, які відповідають евтектичним складам, можливе одержання композицій з температурою плавлення, що регулюється в інтервалі 1000–1200 °С.

На основі порошків складів Ni–Si–B і Ni–Cr–Si–B з армуючими добавками промислових і лабораторно синтезованих тугоплавких силіцидів і карбідів виготовлено шлікерні суміші, оплавленням яких на сталевих і молібденових підкладках отримано евтектичні покриття з мікротвердістю твердої складової 18–26 ГПа і пластичної матриці 11–15 ГПа. Варіювання тривалості нагріву та товщини шлікера дозволяє керувати макро- та мікроструктурними характеристиками композита.

Порівняння структурних характеристик і властивостей покриттів показали, що високошвидкісне формування покриттів оплавленням дозволяє отримати захисний шар необхідної товщини і запобігає надмірному окрихчуванню основи внаслідок утворення боридних фаз.

Встановлено, що добавки дисиліциду молібдену у кількості до 50 % підвищують однорідність покриття без зниження його твердості. Покриття характеризуються високою корозійною стійкістю до температури ~ 1000 °С.

S. V. Lytovchenko¹, E. S. Gevorkyan², V. P. Nerubatskyi²,
V. O. Chyshkala¹, L. V. Voloshyna²

¹Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

²Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

Research of regularities of formation and structure formation
of compact and multicomponent silicic composites

Technologies for obtaining carbide and multi-element powders from scrap of hard alloys and tungsten anhydride for further use in the formation of eutectic coatings have been developed in the laboratory. The temperature-time parameters of the process of obtaining powders of the required chemical composition are determined. It is established that when boron and silicon additives are introduced into these powders in quantities corresponding to eutectic compositions, it is possible to obtain compositions with a melting point regulated in the range of 1000–1200 °C. Slicer mixtures based on powders of Ni–Si–B and Ni–Cr–Si–B compositions with reinforcing additives of industrial and laboratory-synthesized refractory silicides and carbides were made. Eutectic coatings with microhardness of solid component 18–26 GPa and plastic matrix 11–15 GPa were obtained by melting slip mixtures on steel and molybdenum substrates. Comparison of structural characteristics and properties of coatings showed that high-speed melting of coatings allows to obtain a protective layer of the required thickness and prevents excessive embrittlement of the base due to the formation of boride phases. It was found that the addition of molybdenum disilicide in an amount of up to 50 % increases the homogeneity of the coating without reducing its hardness. The coating is characterized by high corrosion resistance to a temperature of ~ 1000 °C.

Keywords: silicic composites, consolidation, thermal conductivity, multi-element powders, reinforcing additives, slip mixtures, eutectic coatings.

1. Федорченко И.М., Францевич И.Н., Радомысельский И.Д. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения. Киев: Наук. думка, 1985. 624 с.

2. Gevorkyan E., Mamalis A., Vovk R., Semiatkowski Z., Morozow D., Nerubatskyi V., Morozova O. M. Special features of manufacturing cutting inserts from nanocomposite material Al_2O_3 -SiC. *J. Instrum.* 2021. Vol. 16, no. 10, art. 10015.
3. Геворкян Е.С., Тимофеева Л.А., Нерубацький В.П., Мельник О.М. Інтегровані технології обробки матеріалів: підручник. Харків: УкрДУЗТ, 2016. 238 с.
4. Yao Z., Stiglich J., Sudarshan T.S. Molybdenum silicide based materials and their properties. *J. Mater. Eng. Perform.* 1999. Vol. 8, iss. 3. P. 291–304.
5. Gevorkyan E., Nerubatskyi V., Gutsalenko Yu., Melnik O., Voloshyna L. Examination of patterns in obtaining porous structures from submicron aluminum oxide powder and its mixtures. *East-Eur. J. Enterp. Technol.* 2020. Vol. 6, no. 6 (108). P. 41–49.
6. Sastry S.M., Suryanarayanan R., Jerina K.L. Consolidation and mechanical properties of $MoSi_2$ -based materials. *Mater. Sci. Eng. A.* 1995. Vol. 192/193. P. 881–890.
7. Gevorkyan E.S., Nerubatskyi V.P., Gutsalenko Yu.H., Morozova O.M. Some features of ceramic foam filters energy efficient technologies development. *Modern Eng. Innovat. Technol.* 2020. Iss. 14. Part 1. P. 46–60.
8. Fathi H. Historical introduction to refractory metals. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2001. Vol. 22, iss. 1. P. 25–53.
9. Petrovic J.J. Toughening strategies for $MoSi_2$ -based high temperature structural silicides. *Intermetallics.* 2000. Vol. 8. P. 1175–1182.
10. Gevorkyan E., Nerubatskyi V., Chyshkala V., Morozova O. Revealing specific features of structure formation in composites based on nanopowders of synthesized zirconium dioxide. *East-Eur. J. Enterp. Technol.* 2021. Vol. 5, no. 12 (113). P. 6–19.
11. Gevorkyan E.S., Nerubatskyi V.P., Chyshkala V.O., Morozova O.M. Cutting composite material based on nanopowders of aluminum oxide and tungsten monocarbide. *Modern Eng. Innovat. Technol.* 2021. Iss. 15, Part 2. P. 6–14.
12. Trentler T.J., Suryanarayanan R., Sastry S.M., Buhro W.E. Sonochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum disilicide ($MoSi_2$). *Mater. Sci. Eng. A.* 1995. Vol. 204. P. 193–196.
13. Gaffet E., Malhouroux-Gaffet N. Nanocrystalline $MoSi_2$ Phase formation induced by mechanically activated annealing. *J. Alloys Comp.* 1994. Vol. 205. P. 27–34.
14. Gevorkyan E., Rucki M., Krzysiak Z., Chishkala V., Zurowski W., Kucharczyk W., Barsamyan V., Nerubatskyi V., Mazur T., Morozow D., Siemiątkowski Z., Caban J. Analysis of the electroconsolidation process of fine-dispersed structures out of hot pressed Al_2O_3 -WC nanopowders. *Materials.* 2021. Vol. 14, iss. 21. 6503.
15. Альтман В.А., Валакина В.М., Глушкин Я.А. Порошковые композиционные материалы. *Порошк. металлургия.* 1980. № 3. С. 24–26.
16. Оситинская Г.Д., Подоба А.П. Применение метода стягивания теплового потока для определения коэффициента теплопроводности твердых тел. *Промышленная теплотехника.* 1981. Т. 3, № 1. С. 43–48.
17. Шмегера Р.С., Подоба Я.О., Куш В.І., Беляев А.С. Вплив контактної теплопровідності міжфазної границі алмаз-металічна зв'язка на теплопровідність алмазовмісних композитів. *Сверхтв. материалы.* 2015. № 4. С. 39–52.
18. Petrovic J.J. Toughening strategies for $MoSi_2$ -based high temperature structural silicides. *Intermetallics.* 2000. № 8. P. 1175–1182.
19. Литовченко С.В., Береснев В.И., Чишкала В.А., Манучарян И.А. Формирование эвтектических композиционных покрытий высокоскоростным плавлением. *Физическая инженерия поверхности.* 2014. Т. 12, № 1. С. 129–139.
20. Фреїк Д.М., Михайльонка Р.Я., Кланічка В.М. Методи вимірювання теплопровідності напівпровідникових матеріалів (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла.* 2004. Т. 5, № 1. С. 173–191.
21. Галушак М. О., Ральченко В. Г., Ткачук А. І., Фреїк Д. М. Методи вимірювання теплопровідності масивних твердих тіл і тонких плівок (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла.* 2013. Т. 14, № 2. С. 317–344.
22. Kelly A. Concise Encyclopedia of Composite Materials. Pergamon Press, 1994. 349 p.
23. Kim K.J., Montoya B., Razani A., Lee K.-H. Metal hydride compacts of improved thermal conductivity. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2001. Vol. 26. P. 609–613.
24. Gevorkyan E.S., Nerubatskyi V.P., Chyshkala V.O., Morozova O.M. Aluminum oxide nanopowders sintering at hot pressing using direct current. *Modern Sci. Res.* 2020. Iss. 14, Part 1. P. 12–18.

25. Gevorkyan E.S., Rucki M., Kagramanyan A.A., Nerubatskiy V.P. Composite material for instrumental applications based on micro powder Al_2O_3 with additives nano-powder SiC. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2019. Vol. 82. P. 336–339.
26. Strong A.B. Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications. *Dearborn, Michigan: Society of Manufacturing Engineers.* 2008. 620 p.
27. Knotek O., Lugsheider E. Brazing filler metals based on reacting Ni–Cr–B–Si alloys. *Weld. J. Suppl.* 1976. P. 314–318.
28. Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Nanocoatings, nanosystems, nanotechnologies. *Bentham Sci. Publ.* 2012. 155 p.
29. Азаренков М.О., Береснев В.М., Литовченко С.В. Функціональні матеріали та покриття: навчальний посібник. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2013. 208 с.
30. Gevorkyan E.S., Morozova O.M., Sofronov D.S., Chyshkala V.A., Nerubatskiy V.P. Composite material based on synthesized zirconium oxide nanopowders with enhanced mechanical properties. *International Workshop for Young Scientists (ISMA–2021). “Functional Materials for Technical and Biomedical Applications”* Kharkiv, Ukraine. 6–10 Sept., 2021. Kharkiv, 2021. P. 29.
31. Čelko L., Klakurková L., Smetana B., Slámečka K., Žaludová M., Hui D., Švejcár J. Application of sacrificial coatings and effect of composition on Al– Al_3Ni ultrafine eutectic formation. *J. Mining Metallurgy.* 2014. Vol. 50, no. 31–36.
32. Pashechko M., Lenik K., Szulzyk-Cieplak J., Duda A. Powder eutectic materials of Fe–Mn–C–B system for coatings of increased abrasive wear. *Powder Metallurgy – Fundamentals and Case Studies.* 2017. Publ. 29 March.
33. Gevorkyan E.S., Morozova O.M., Sofronov D.S., Nerubatskiy V.P., Ponomarenko N. S. The formation of ZrO_2 – Y_2O_3 -nanoparticles from fluoride solutions. *Abstracts of the II International Advanced Study Conference on Condensed Matter and Low Temperature Physics 2021 “CM<P 2021”.* 6–12 June 2021, Kharkiv. Kharkiv: FOP Brovin O.V., 2021. P. 190.
34. Пашечко М.И., Голубец В.М., Чернец М.В. Формирование и фрикционная стойкость эвтектических покрытий. Київ: Наук. думка, 1993. 343 с.
35. Чишкала В.А., Литовченко С.В., Нечипоренко Е.П. Использование эвтектических композиций для создания износостойких покрытий. *Вопросы атомной науки и техники.* 2002. № 1. С. 175–177.
36. Gevorkyan E., Rucki M., Sałaciński T., Siemiątkowski Z., Nerubatskiy V., Kucharczyk W., Chrzanowski Ja., Gutsalenko Yu., Nejman M. Feasibility of cobalt-free nanostructured WC cutting inserts for machining of a TiC/Fe composite. *Materials.* 2021. Vol. 14, iss. 12.
37. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Київ: Наук. думка, 1982. 400 с.
38. Hemmatia I., Raou J.C., Ocelika V. Electron microscopy characterization of Ni–Cr–B–Si–C laser deposited coatings. *Microsc. Microanal.* 2013. Vol. 19, iss. 1. P. 120–131.

Надійшла до редакції 08.12.21

Після доопрацювання 20.12.21

Прийнята до опублікування 21.12.21