

Міністерство освіти і науки України  
Запорізький національний університет

**Ю. О. Белоконь**  
**Д. О. Кругляк**  
**С. М. Калашник**  
**О. Є. Сагулякін**  
**Б. О. Жолобка**

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ  
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ  
ТЕРМОХІМІЧНОГО ПРЕСУВАННЯ  
МАТЕРІАЛІВ СПЕЦІАЛЬНОГО  
ПРИЗНАЧЕННЯ**

**Монографія**



Видавничий дім  
«Гельветика»  
2023

**Рецензенти:**

**Павленко Д. В.**, доктор технічних наук, професор, професор кафедри технології авіаційних двигунів НУ «Запорізька політехніка»;

**Скачков В. О.**, доктор технічних наук, доцент, професор кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки Запорізького національного університету

*Рекомендовано до друку Вченою радою  
Запорізького національного університету  
(протокол № 4 від 28.11.2023 року)*

**Експериментальні** дослідження процесів термохімічного пресування матеріалів спеціального призначення : монографія / Ю. О. Белоконь, Д. О. Кругляк, С. М. Калашник, О. Є. Сагулякін, Б. О. Жолобко. – Одеса : Видавничий дім «Гельветика», 2023. – 154 с.

ISBN 978-617-554-173-9

Монографія присвячена новому технологічному процесу отримання, заснованому на термохімічному пресуванні твердих хімічних елементів при проведенні екзотермічної хімічної реакції, і пластичній деформації продукту синтезу. У монографії розглянуто експериментальні дослідження процесів термохімічного пресування: фізико-хімічні перетворення, фізико-технологічні аспекти, процеси ущільнення синтезованого продукту, підвищення рівня експлуатаційних властивостей інтерметалідних сплавів та керметів.

Монографія буде корисна науково-технічним працівникам, фахівцям з металургії, матеріалознавства та теплофізики.

УДК 621.762:539.374:[54-19+666.798.2]

ISBN 978-617-554-173-9

© Ю. О. Белоконь, Д. О. Кругляк, С. М. Калашник,  
О. Є. Сагулякін, Б. О. Жолобко, 2023

## Зміст

ВСТУП .....	5
1. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДОЛОГІЯ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	7
1.1. Предмети, матеріали та устаткування .....	7
1.2. Методика проведення експерименту .....	13
1.2.1. Випробування та контроль матеріалів .....	13
1.2.2. Планування і обробка результатів експерименту .....	14
1.3. Підготовча стадія термохімічного пресування .....	17
1.4. Гаряча деформація продуктів синтезу .....	26
2. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ ТЕРМОХІМІЧНОМУ ПРЕСУВАННІ .....	34
2.1. Дослідження процесів фізико-хімічних перетворень в інтерметалідних системах .....	34
2.2. Дослідження процесів структуроутворення інтерметалідних сплавів .....	46
2.2.1. Дослідження структури інтерметалідів після деформації .....	46
2.2.2. Дослідження впливу пластичної деформації на рівень механічних властивостей інтерметалідних сплавів .....	57
2.2.3. Дослідження процесів структуроутворення керметів .....	64
3. ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ СПЛАВІВ В УМОВАХ ТЕРМОХІМІЧНОГО ПРЕСУВАННЯ .....	78
3.1. Дослідження впливу дисперсності початкового порошку .....	78

3.2. Ущільнення синтезованого матеріалу та встановлення закономірностей впливу технологічних параметрів термохімічного пресування	81
3.2.1. Ущільнення синтезованого інтерметалідного сплаву	81
3.2.2. Ущільнення синтезованого кермету	91
<b>4. ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ТЕРМОХІМІЧНОМУ ПРЕСУВАННІ</b>	<b>101</b>
4.1. Розробка інтерметалідних сплавів із високим рівнем механічних властивостей	101
4.1.1. Особливості легування інтерметалідних $\gamma$ -TiAl сплавів та обґрунтування принципів легування	101
4.1.2. Оптимізація складу інтерметалідного $\gamma$ -TiAl сплаву	103
4.1.3. Дослідження на жаростійкість інтерметалідного $\gamma$ -TiAl сплаву	109
4.1.4. Жаростійкі інтерметалідні сплави для деталей газотурбінних двигунів та авіаційно-космічної техніки	113
4.2. Розробка керметів із високим рівнем механічних властивостей	121
4.2.1. Оптимізація складу керметів: Ti-C-Ni-Al, Ti-C-Ni-Al, Ti-C-Ni-Al	121
4.2.2. Дослідження на жаростійкість керметів	133
4.2.3. Термогравіметричні дослідження керметів	134
4.2.4. Практична цінність отриманих результатів	138
<b>ВИСНОВКИ</b>	<b>142</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	<b>144</b>

## ВСТУП

Термохімічне пресування – це новий процес виготовлення матеріалів, який використовує високу температуру та обробку тиском, щоб активувати хімічну реакцію між порошковими матеріалами, що призводить до створення зв'язків між атомами і формування твердого матеріалу.

Процес термохімічного пресування використовують для виготовлення різноманітних матеріалів, включаючи кераміку, металеві сплави, тверді розчини та композитні матеріали. В процесі термохімічного пресування порошки матеріалів розміщують відповідно до складу та потрібних властивостей кінцевого продукту, після чого їх піддають високим тискам та температурам. Під впливом цих умов порошки взаємодіють та реагують, утворюючи тверду матрицю з бажаними властивостями. Застосування термохімічного пресування широке і включає в себе виробництво матеріалів для високотехнологічних галузей, таких як авіаційна, космічна, електроніка та медицина. Цей процес дозволяє отримувати матеріали зі збалансованими фізичними та механічними властивостями, які відповідають потребам сучасного виробництва.

Автори здійснили експериментальні дослідження з отримання нового інтерметалідного сплаву на основі алюмінідів титану та алюмінідів нікелю та керметів на основі: *Ti-C-Ni-Al*, *Ti-C-Ni-Al*, *Ti-C-Ni-Al* методом термохімічного пресування. Результати дослідження свідчать про успішність використання даного методу для отримання інтерметалідних сплавів та керметів з високими фізико-механічними властивостями. Запропонована технологія термохімічного пресування альтернативна традиційним технологіям одержання матеріалів і виробів, які ґрунтуються на використанні зовнішніх джерел тепла. Характерні риси запропонованої технології наступні: використання теплоти в результаті екзотермічної реакції при хімічній взаємодії реагентів замість зовнішньої електричної; простота й низька вартість устаткування завдяки відсутності зовнішнього джерела тепла; короткотривалість процесу (малий час синтезу) та висока продуктивність. Із вище наведеного видно, що виробництво матеріалів в умовах термохімічного пресування

відрізняється від пічних аналогів більшою економією електроенергії, виробничих площ, скороченням кількості технологічних операцій, збільшенням продуктивності праці, що загалом проявляється в зниженні собівартості продукції. Тому тема монографії спрямована на розв'язок важливої науково-технічної проблеми створення наукових основ та розробки технології отримання інтерметалідних сплавів в умовах термохімічного пресування є актуальною і сучасною.

Монографія відповідає пріоритетному напрямку «Нові речовини і матеріали» відповідно до Закону України № 2519-IV від 09.10.2010 р. «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» та пріоритетному напрямку розвитку науки і техніки України «Створення та застосування технологій отримання, зварювання, з'єднання та обробки конструкційних, функціональних і композиційних матеріалів», затвердженому постановою Кабінету Міністрів України № 942 від 07.09.2011 р. Дослідження проводилися за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетної науково-технічної (експериментальної) розробки молодих учених на тему «Термохімічне пресування матеріалів спеціального призначення», 2022–2024 рр. (№ ДР 0122U001765). Дослідження також проводилися за підтримки підприємства АТ «Мотор Січ», з яким укладено договір про науково-технічне співробітництво на проведення комплексу науково-технічних робіт з розробки технології отримання інтерметалідних сплавів на основі алюмінідів титану та їх використання в конструкціях газотурбінних двигунах (ГТД) (Договір № 18-1с/2016 від 17.05.2016 р.).

# 1. Матеріали та методологія проведення експериментальних досліджень

Відповідно до термодинамічної оцінки прогнозування можливості перебігу термохімічного процесу [1, 2], всі досліджені реакції утворення інтерметалідів, за співвідношенням адіабатичної температури горіння та температури плавлення продукту, що утворюється, були розділені на дві групи. У першій групі вибрана система, у якій адіабатична температура горіння нижча за температуру плавлення сполуки, що утворюється, – система  $Ti-Al$  ( $T_{ad} < T_{пл}$ ). З другої групи вибрана система, для якої адіабатична температура горіння дорівнює або перевищує температуру плавлення продукту, що утворюється, – система  $Ni-Al$  ( $T_{ad} \geq T_{пл}$ ). Отже, об'єктом дослідження стали інтерметалідні сплави  $Ni-Al$  і  $Ti-Al$ , які відносяться до двох різних систем.

## 1.1. Предмети, матеріали та устаткування

Як відомо, у технології термохімічного пресування матеріалом, що використовується, є екзотермічна суміш порошкових компонентів у насипному або спресованому стані. При складанні реакційних сумішей різних складів у досліджуваних системах  $Ti-Al-LE$  і  $Ni-Al-LE$  використовували порошки таких марок: порошок алюмінію марки АСД-4 (ТУ 48-5-226-82) – джерело алюмінію в сплав; порошок титану електролітичний дрібний марки ПТЕМ-1 (ТУ 113-12-132-83) – джерело титану в сплав; порошок нікелевий електролітичний марки ПНЕ-1 (ГОСТ 9722-97) – джерело нікелю в сплав; порошок хрому марки ПХА (ГОСТ 14-00186482-051-2005) – джерело хрому в сплав; порошок кобальту марки ПК-1 (ГОСТ 123-2008) – джерело кобальту в сплав; порошок молібдену марки МПЧ (ТУ 48-19-316-80) – джерело молібдену в сплав; порошок ніобію марки НБ-1 (ТУ 26252-84) – джерело ніобію в сплав.

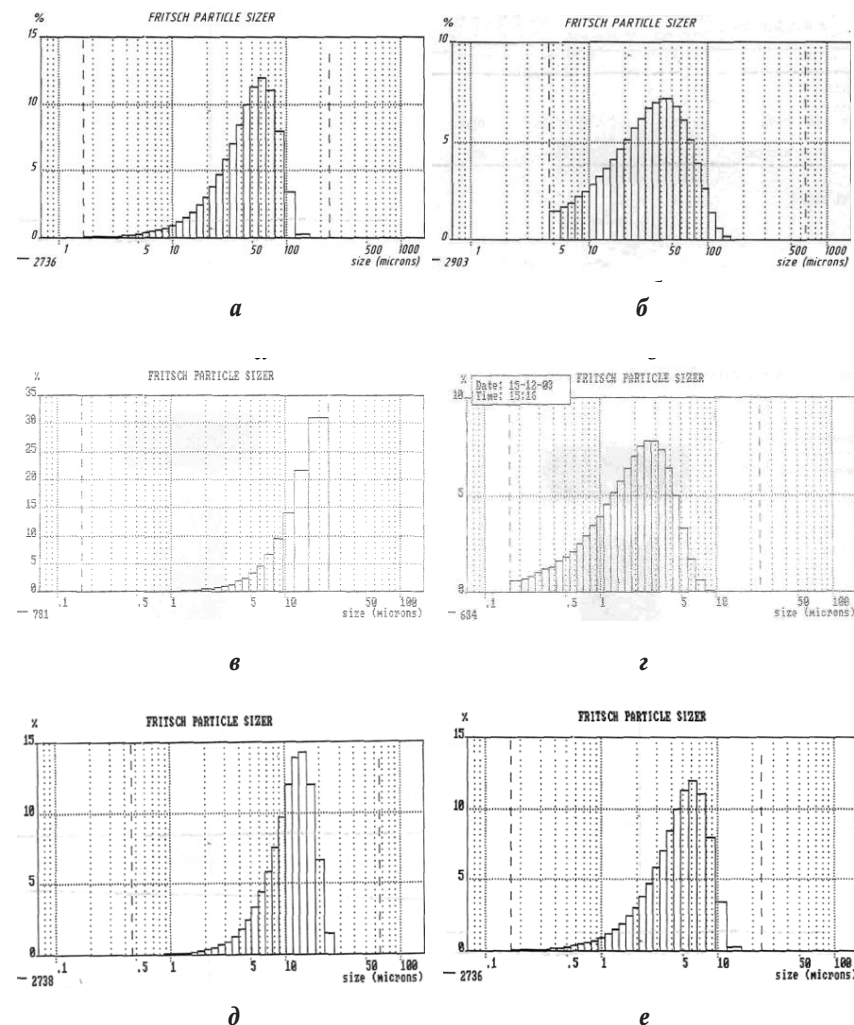
Характеристики початкових компонентів і гістограми розподілу частинок за розмірами представлені в таблиці 1.1 і на рис. 1.1.

**Таблиця 1.1** – Характеристики початкових компонентів

Матеріал	Хімічний склад, %	Середній розмір частинок, мм
АСД-4	Al – не менше 99,7, Fe – до 0,2, Si – до 0,2, інші – до 0,3.	0,00348
ПТЕМ-1	Ti – не менше 99,7, Fe – до 0,08, Cl – до 0,05, N – до 0,03, C – до 0,03, Si – до 0,04.	0,00223
ПНЕ-1	Ni – не менше 99,5, Fe – до 0,01, C – до 0,02, Si – до 0,03, Co – до 0,2, Cu – до 0,06, O – до 0,1.	0,00878
ПХА	Cr – не менше 97,5, Si – до 0,5, Al – до 1,5, Fe – до 1,5, C – до 0,04.	0,00125
ПК1	Co – не менше 99,35, Fe – до 0,2, Si – до 0,02, Ni – до 0,4, C – до 0,02, Cu – до 0,04.	0,00886
МПЧ	Mo – не менше 99,7, W – до 0,2, O – до 0,25, C – до 0,009, Fe – до 0,005.	0,00304
НБ-1	Nb – не менше 99,7, N – до 0,01, O – до 0,01, C – до 0,01, Ta – до 0,1, Fe – до 0,005, Ti – до 0,005, W+Mo – до 0,01.	0,04909

Перед змішуванням всі початкові порошки просувалися для видалення вологи в сушильній шафі при температурі не нижче 90 °С. Час сушіння порошоків складав 24 години. Дозування компонентів шихти здійснювалося на технічних вагах марки ВЕСТУ В1505 з точністю 0,01 г.

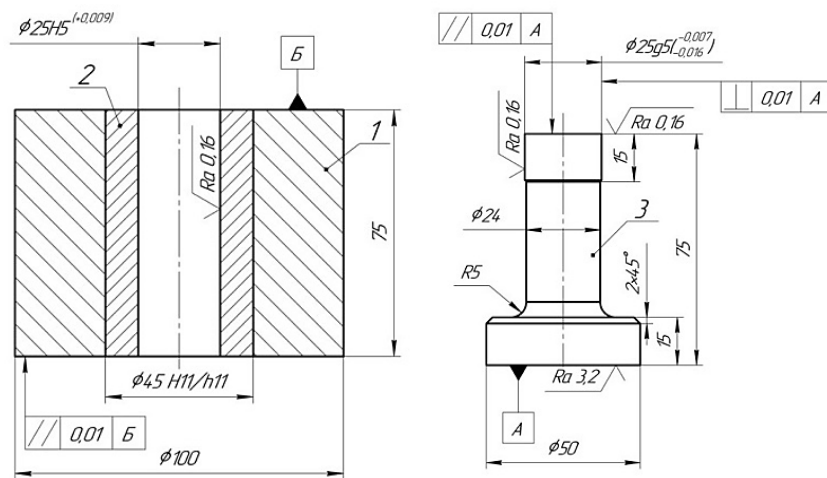
Методом двостороннього пресування в сталевій розбірній прес-формі (ГОСТ 25280-90) з шихти формували циліндрові зразки діаметром 11,3 і 25 мм і заввишки 16–20 мм. Режим об'ємного теплового вибуху спостерігається тільки для зразків високої щільності:  $\Delta = 0,7-0,8$  для системи Ni-Al і  $\Delta = 0,55-0,8$  для Ti-Al. Зменшення щільності в першій системі призводить до фронтального режиму горіння і відсутності інтенсивної екзотермічної реакції в другій [2, 3].



a – алюміній; б – титан; в – нікель; г – хром; д – кобальт; е – молібден

**Рисунок 1.1** – Розподіл частинок за розмірами





а

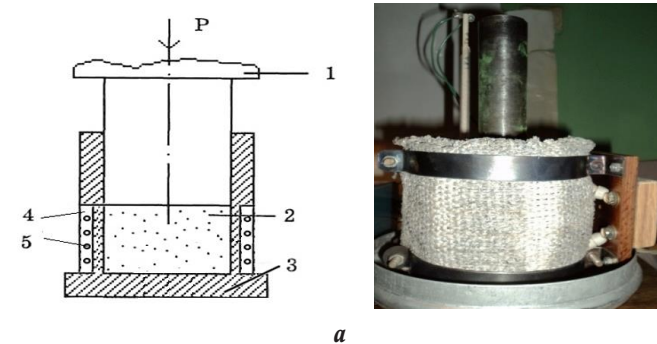


б

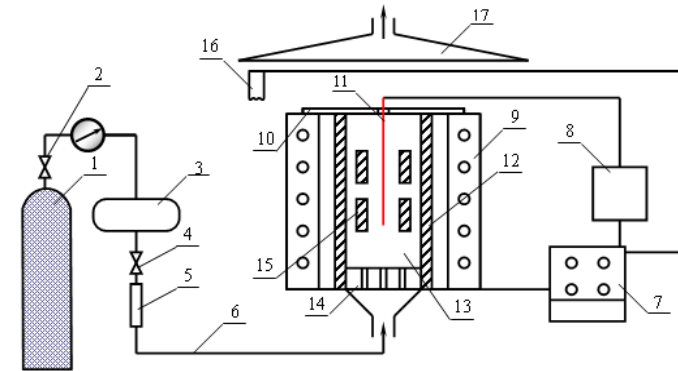
а – прес-форма діаметр 25 мм, б – натуральні моделі

Рисунок 1.2 – Прес-форми для пресування циліндричних зразків

Отримання інтерметалідних сплавів в умовах термохімічного пресування здійснювали на установці, принципова схема якої наведена на рис. 1.3.



а



б

а – реакційна прес-форма, б – повна схема установки:

- 1 – газовий балон; 2 – редуктор; 3 – ресивер; 4 – вентиль; 5 – витратомір;
- 6 – газова магістраль; 7 – блок живлення; 8 – регулятор температури «Мікро 600»;
- 9 – електроніч; 10 – кришка реактора; 11 – термopара; 12 – реактор;
- 13 – реакційна суміш; 14 – пористі ґрати; 15 – зразки; 16 – електроспираль;
- 17 – система утилізації газів

Рисунок 1.3 – Принципова схема установки для отримання інтерметалідних сплавів в умовах термохімічного пресування

Установка складається з таких основних функціональних систем: реакційне устаткування, система газозабезпечення, система контролю і регулювання технологічними параметрами, системи утилізації газів. Устаткування складається з реактора 12, на дно якого встановлені пористі ґрати 14, що стабілізує рівень реакційної суміші 13. Для процесу отримання інтерметалідних сплавів, що проводяться в умовах термохімічного пресування, використовували реактиви класифікації «ч» і «чда». Дно реактора є кришкою із вмонтованим по центру вхідним патрубком, що сполучається з газовою магістраллю 6. Для зменшення теплових втрат і надійної фіксації термопари, реактор закривають зверху азбестовою кришкою 10. Нагрів реактора здійснювався в печі шахтного типу 9. При реалізації процесу в режимі горіння установка забезпечена електроспіраллю запальнового пристрою 16.

Система газозабезпечення складається з балона 1 з інертним газом (аргон), який надходить у реактор 12 через редуктор 2, ресивер 3, вентилі 4, витратоміри 5 і газова магістраль 6. Ресивер 3 може забезпечувати постійність швидкості подачі газу при проведенні процесів на декількох реакторах. Система контролю і регулювання технологічних параметрів: регулювання темпу нагріву реакційної суміші здійснюється через блок живлення 7, який контролює потужність печі 9; вимірювання температури проводилося регулятором температури «Мікро 600» 8 з вольфрам-ренієвою термопарою (ВР-5) з точністю  $\pm 5$  °С 11; вимірювання швидкості подачі інертного газу здійснювалося за допомогою вентиля 4, що сполучається через газову магістраль із витратоміром 5. Процеси проводили з використанням місцевої витяжної вентиляції 17.

Для термохімічного пресування заготовок використовували гідравлічний прес, що розвиває силу до 1,25 МН. Технологічна схема приготування шихти включала дозування, змішування, заповнення форми, холодне двостороннє пресування, термохімічне пресування і термічну обробку.

## 1.2. Методика проведення експерименту

### 1.2.1. Випробування та контроль матеріалів

Кінетику вивчали за допомогою мікроструктурного аналізу отриманих зразків. Дослідження проводили на зразках розмірами  $30 \times 20$ ,  $30 \times 30$ ,  $30 \times 40$  мм. Визначення здійснювали на поперечних шліфах на мікроскопі «Neophot-21».

*Металографічний аналіз.* Мікроструктуру досліджували з поперечних шліфів на мікроскопі «Neophot-21» при збільшенні  $\times 50$ – $500$ .

При виготовленні поперечних шліфів, з метою запобігання завалу кромки, зразки затискали в сталеві струбцини. Після шліфування на наждаковому папері проводили полірування на алмазних пастах з послідовним зменшенням розміру зерна до  $0/1$  мкм. Остаточне полірування робилося на сукні в присутності водної емульсії оксиду хрому.

*Рентгеноструктурний аналіз.* Для дослідження фазового складу покриттів, відпрацьованої шихти використали рентгенівські установки «ДРОН-3» і «ДРОН-2» у  $\text{CuK}\alpha$  – випромінюванні із застосуванням нікелевого фільтра, що працюють разом з обчислювальним комплексом по програмі «АРФА». Рентгенографію проводили в автоматичному режимі запису дифракційних ліній на діаграмну стрічку зі швидкістю переміщення лічильника 1 град/хв у діапазоні кутів  $2\theta = 15$ – $163^\circ$ .

*Термогравіметрія.* Термогравіметричні дослідження з'єднання проводили на деріватографі TAG24 S24 SETARAM на повітрі із швидкістю нагрівання 2,5 град/хв від 27 до 202 °С. Навішування речовини не перевищували 400 мг. Помилка визначення температури зразка при термогравіметричних експериментах складала менш  $3^\circ$ .

*Жаростійкість.* Випробування на жаростійкість здійснювали на циліндричних зразках діаметром  $10,0 \pm 0,2$  мм і висотою  $20,0 \pm 0,5$  мм (ГОСТ 6130-71) на повітрі в інтервалі температур 800–1700 °С з наступним зважуванням на аналітичних вагах. У роботі використалося виходячи з можливостей наявного в лабораторії кафедри термічного встаткування електропечі СНОЛ-1,6,2,0,0,8/9-М1.