

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Пермский национальный исследовательский политехнический университет

На правах рукописи

Оглезнев Никита Дмитриевич

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ЭЛЕКТРОДОВ-ИНСТРУМЕНТОВ С УЛУЧШЕННЫМИ
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ**

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Ханов Алмаз Муллаянович
доктор технических наук, профессор

Пермь 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЭО (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	9
1.1 Сущность процесса ЭЭО, преимущества и перспективы	9
1.2 Материалы для электродов-инструментов.....	16
1.2.1 Принципы выбора и используемые материалы для электродов.....	16
1.2.2 Принципы создания износостойких материалов для электродов-инструментов и перспективные материалы для электродов.....	23
1.3 Структура и свойства тугоплавких компонентов для композиционных материалов электродов	29
1.3.1 Физико-химическое взаимодействие в системе «медь-углеродные фазы».....	29
1.3.2 Физико-химическое взаимодействие в системе «медь-керамика».....	36
1.3.2.1 Система «медь-карбид кремния».....	36
1.3.2.2 Система «медь-карбосилицид титана.....	36
2 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЙ.....	42
2.1 Постановка задачи.....	42
2.2 Методики эксперимента и исследований.....	43
2.2.1 Методики изготовления образцов.....	43
2.2.2 Методика измерения плотности и пористости.....	45
2.2.3 Методика измерения твердости.....	45
2.2.4 Методика измерения электросопротивления.....	45
2.2.5 Методика измерения предела прочности на изгиб.....	46
2.2.6 Методика исследования относительной эрозионной стойкости и производительности электрода-инструмента при ЭЭО.....	46
2.2.7 Методика проведения Рамановской спектроскопии.....	47
2.2.8 Методика рентгенофазового анализа	47
2.2.9 Определение количества углерода.....	47
2.2.10 Методика металлографического анализа.....	48
2.2.11 Статистическая обработка результатов исследований.....	49
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ «МЕДЬ-УГЛЕРОДНЫЕ ФАЗЫ».....	50

3.1 Исследование влияния дисперсности медного порошка на физико-механические свойства спеченного материала.....	50
3.2 Исследование структурно-фазового состава углеродных фаз и спеченных композиционных материалов «медь-углеродные фазы».....	52
3.3 Исследование спектров комбинационного рассеяния света углеродных фаз и спеченных композиционных материалов «медь-углеродные фазы».....	60
4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «МЕДЬ-КЕРАМИЧЕСКИЕ ФАЗЫ».....	66
4.1 Исследование структурно-фазового состава материалов «медь-керамические фазы».....	66
4.1.1 Система «медь - карбид кремния».....	68
4.1.2 Система «медь-карбосилицид титана».....	69
4.2 Электронная микроскопия и элементный анализ композитов «медь-керамика»	72
4.2.1 Исследование структуры в спеченном порошковом материале «медь-карбонитрид титана».....	73
4.2.2 Исследование структуры в спеченном порошковом материале «медь-карбид титана».....	76
4.2.3 Исследование структуры в спеченном порошковом материале «медь-карбид кремния».....	79
4.2.4 Исследование структуры в спеченном порошковом материале «медь-карбосилицид титана».....	82
4.2.5 Электронная микроскопия и элементный анализ Ti_3SiC_2 , пропитанного медью.....	88
5 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «МЕДЬ - ТУГОПЛАВКАЯ ФАЗА» ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ-ИНСТРУМЕНТОВ.....	94
5.1 Исследование влияния состава материала на плотность, твердость, прочность	94
5.2 Исследование влияния состава материала на электросопротивление композиционных материалов.....	97
5.3 Исследование относительной износостойкости электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке.....	99
5.4 Исследование производительности электродов-инструментов	102
5.5 Исследование точности обработки и шероховатости поверхности.....	104
5.6 Исследование влияния электропроводящего покрытия на износостойкость электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке.....	106

6 ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ПРОШИВКИ.....	108
6.1 Получение прецизионных титановых зубных коронок электроэрозионным методом.....	108
6.2 Влияние режимов электроэрозионной прошивки стали 40X на микроструктуру и точность размеров, шероховатость отверстий и производительность ЭЭО.....	115
ВЫВОДЫ.....	122
Список литературы.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт внедрения материалов диссертации.....	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Современный этап развития материаловедения характеризуется появлением новых материалов с уникальными свойствами, для которых в свою очередь требуются новые технологии обработки, обеспечивающие высокое качество обработанных поверхностей и производительность. Одним из перспективных видов обработки является электроэрозионная (ЭЭО), основными преимуществами которой перед механической обработкой являются возможность обработки электропроводных и даже неэлектропроводных материалов вне зависимости от их твердости, возможность сложного формообразования и высокая точность обработки любых, даже сверхтвердых материалов. Парк станков для ЭЭО в Европе и США ежегодно прирастает на 10-15 %, однако развитие ЭЭО на данном этапе сдерживается высокой стоимостью, обусловленной в том числе затратами на инструмент (эрозионный износ электродов-инструментов может быть в 10-100 раз выше, чем объем снятого металла с детали, что значительно снижает эффективность или делает даже нецелесообразным применение метода ЭЭО). Поэтому разработка новых технологических процессов создания эрозионностойких материалов, обладающих низкой стоимостью и высокой износостойкостью, представляет собой весьма важную задачу и имеет большое экономическое значение. В настоящее время основными материалами, используемыми для ЭЭО, остаются медь и графит, несмотря на ряд разработанных композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Медно-графитовые электроды, получаемые методами как инфильтрации, так и твердофазного спекания порошковых материалов, используются достаточно редко, хотя обладают рядом преимуществ как перед графитовыми (повышенная износостойкость и прочность при механической обработке и эксплуатации), так и перед медными (более высокие плотности тока и точность обработки). Изготовление медно-графитовых материалов считается технологически непростой задачей, так как медь не взаимодействует с графитом, а структура и функциональные свойства других углеродных структур не достаточно исследованы. Для повышения эффективности ЭЭО существует необходимость в повышении стойкости электродов за счет создания композиционных материалов с капиллярной структурой из жаропрочных и электропроводных частиц тугоплавкой фазы, распределенных в электропроводной матрице. Перспективной добавкой может быть карбосилицид титана, обладающий слоистой структурой и слабо зависящими от температуры электро- и теплопроводностью.

Степень разработанности темы. Анализ литературных источников показал, что в изученной литературе содержатся достаточно полные сведения о влиянии состава электрода и

режимов обработки на эксплуатационные свойства электрода (Фотеев Н.К., Елисеев Ю.С., Саушкин Б.П., Смоленцев В.П., Серебrenицкий П.П., Сарилов М. Ю. и др.). В настоящее время отечественными и зарубежными учеными разработан ряд износостойких композиционных материалов электротехнического назначения, но изучение структуры и свойств для повышения эрозионной стойкости материала электрода-инструмента не систематичны и не достаточны. Перспективные тугоплавкие добавки, такие как углеродные нанотрубки и карбосилицид титана для изготовления электродов-инструментов не рассмотрены.

Цель работы - разработка композиционных материалов электродов-инструментов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для электроэрозионной обработки методом прошивки металлических сплавов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследовать формирование структуры в порошковых материалах на основе меди с углеродными формами: «медь-коллоидный графит», «медь-терморасширенный графит», «медь-углеродные нанотрубки»;

- исследовать формирование структуры в системах с керамическими частицами: «медь-карбосилицид титана», «медь-карбид титана», «медь-карбид кремния», «медь-карбонитрид кремния»;

- выявить зависимость физико-механических свойств и относительной эрозионной износостойкости композиционных электродов-инструментов на основе меди от их состава и структуры;

- исследовать влияние параметров ЭЭО на микроструктуру материала в зоне обработки, размеры и форму отверстия, а также на шероховатость обрабатываемой поверхности.

Научная новизна заключается в следующем:

- методами рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии в коллоидном и терморасширенном графите при твердофазном спекании с порошком меди обнаружены признаки образования sp^3 -связей и интеркалирования медью при возгонке ионов меди в межслоевые пространства графита;

- при исследовании физико-химического взаимодействия меди и карбосилицида титана при твердофазном спекании и инфильтрации установлено формирование фаз на основе карбосилицида титана с пониженным содержанием кремния и содержанием меди до 20 %, а также твердых растворов углерода на основе силицида $Ti_5Si_3(C)$;

- предложены новые составы композиционных порошковых материалов на основе меди, улучшение эрозионной стойкости которых на 20 % обусловлено добавками частиц

нанокапиллярных слоистых тугоплавких фаз – карбосилицида титана, углеродных нанотрубок, коллоидного и терморасширенного графита.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что установленные закономерности физико-химического взаимодействия дополняют знания в области порошкового материаловедения о формировании структуры и свойств в порошковых системах «медь-углеродные фазы», «медь-карбосилицид титана», а область знаний машиностроения – новыми составами и свойствами износостойких электродов-инструментов и путях повышения их эрозионной стойкости. Разработанные новые композиционные порошковые материалы электродов-инструментов на основе меди могут быть использованы для электроэрозионной обработки методом прошивки металлических сплавов с высокой точностью и низкой шероховатостью, не уступающим параметрам обработки медными электродами.

Разработанные электроды систем «медь-хром» с высоким содержанием хрома; «медь-карбосилицид титана»; систем «медь-коллоидный графит», «медь-терморасширенный графит», «медь-углеродные нанотрубки» обладают существенно лучшими эксплуатационными характеристиками: относительным износом в 8-15 раз меньше при производительности в 2-3 раза выше, чем у медных и медно-вольфрамовых электродов.

Разработаны стальные электроды с медным покрытием, обладающие повышенной на 30 % износостойкостью и низкой себестоимостью.

Разработана технология изготовления тонкостенных изделий из сплава титана с высокой точностью обработки при минимальном износе электродов.

Результаты исследований электродов системы «медь-терморасширенный графит» внедрены в опытную эксплуатацию ОАО «Новомет-Пермь», г. Пермь.

Методология и методы исследования. При выполнении исследований использован системный материаловедческий подход, сочетающий эмпирические и теоретические комплексные исследования материалов от субмикроскопического уровня структуры до физико-механических и эксплуатационных характеристик. Применены экспериментальные методы количественного и качественного анализа структуры и свойств и выполнен глубокий анализ связей между структурой и свойствами композиционных материалов. Используются методы рентгенофазового анализа, Рамановской спектроскопии, электронно-микроскопический и спектральный анализы, количественный металлографический анализ, методы испытаний физико-механических свойств материалов, производственные испытания эксплуатационных свойств электродов-инструментов и другие.

Основные положения, выносимые на защиту:

- взаимодействие при твердофазном спекании в порошковых системах «медь-коллоидный графит», «медь-терморасширенный графит», «медь-углеродные нанотрубки»;

- закономерности формирования структуры в системах «медь-карбид кремния» при спекании, «медь-карбосилицид титана» при спекании, инфильтрации и плазменно-искровом спекании;

- химический и фазовый составы перспективных композиционных материалов электродов для электроэрозионной прошивки;

- зависимости физико-механических и эксплуатационных свойств материалов электродов-инструментов, на основе меди, содержащих тугоплавкие металлы, углеродные и керамические фазы, от их состава и энергии электрического импульса при электроэрозионной обработке;

- закономерности формирования зоны электроэрозионной обработки в зависимости от параметров обработки.

Степень достоверности результатов обеспечена применением современного сертифицированного лабораторно-исследовательского оборудования, сочетанием различных исследовательских методик, воспроизводимостью и статистической обработкой результатов. Результаты разработок подтверждены производственными испытаниями новых материалов.

Результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях (апробация):

Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в машиностроении», г. Пермь, 24-25 мая 2012 г.;

4-ой Международной научно-практической конференции «Современные инновации в науке и технике», Курск, 17 апреля 2014 года;

4-ой Международной научно-практической конференции «Инновации, качество и сервис в технике и технологиях», Курск, 4-5 июня 2014 года;

XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 16-19 сентября 2014 г.;

2-ой Международной конференции «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ-2014», Пермь, 29 сентября – 3 октября 2014 года;

Всероссийской заочной научно-технической конференции «Проблемы исследования систем и средств автомобильного транспорта», Тула, 15 декабря 2014;

Пятой Международной конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии» (Ижевск, 2015).

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов по работе, списка использованной литературы из 150 наименований, приложения. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков и 51 таблицу.

1 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЭО (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Процесс изготовления пространственно-сложных деталей с использованием метода механообработки требует дорогостоящей оснастки и инструмента, что при наметившейся в мировом производстве тенденции к снижению серийности продукции, становится препятствием для быстрой переналадки процесса. Поэтому более гибкие методы физико-химической обработки, позволяющие изготовление сложных по форме деталей методом трехмерного копирования, более перспективны [1].

1.1 Сущность процесса ЭЭО, преимущества и перспективы

Метод электроэрозионной обработки (ЭЭО) металлов и других токопроводящих материалов заключается в том, что под действием импульсов тока происходит расплавление и испарение металла, под действием гидродинамических сил рабочей жидкости частицы металла выбрасываются из зоны разрядов [2]. Электрод-инструмент (ЭИ), углубляясь в заготовку, создает отверстие, соответствующее форме электрода. Электрод - инструмент (4) и заготовка (2) закреплены на оснастке станка и не соприкасаются друг с другом, рис. 1.1. Вокруг электродов создается электрическое поле с помощью генератора электрических импульсов с заданной периодичностью и напряженностью. В точке электрического поля, где напряженность достигает максимума, происходит электрический разряд (4).

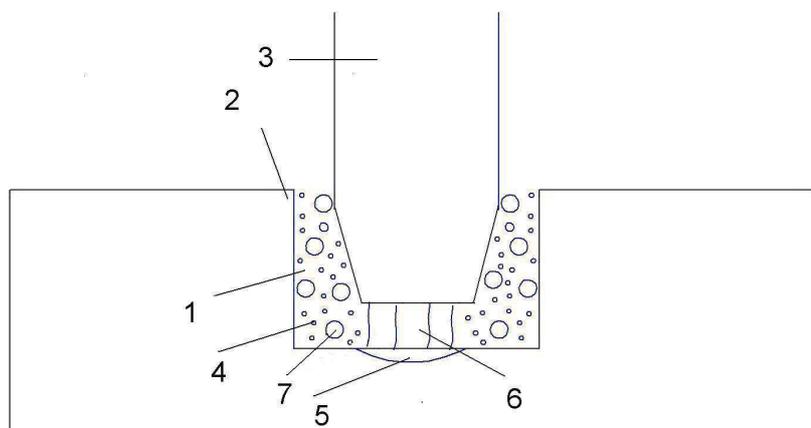


Рисунок 1.1 - Схема процессов в межэлектродном пространстве:

1 - рабочая жидкость; 2 - заготовка; 3 - электрод-инструмент; 4 - капли расплавленного металла; 5 - эрозионная лунка; 6 - канал разряда; 7 - газовый пузырь

Под действием электрического поля электроны и свободные положительные ионы приобретают высокие скорости и образуют ионизационный туннель, обладающий электрической проводимостью и между электродом и заготовкой образуется искровой разряд, приводящий к столкновениям элементарных частиц. При этом в жидкости формируется газовый пузырек (7), давление в котором непрерывно нарастает до образования плазменной зоны. Плазменная зона быстро разогревается до сверхвысоких температур (8000 - 12000 °С) благодаря нарастающему числу столкновений элементарных частиц, которые приводят к моментальному плавлению поверхностей электрода. При снятии электрического поля резкое снижение температуры приводит к взрыву плазменного пузырька и отрыву части материала с заготовки, и к образованию на этом месте микроскопического кратера (5). Эродированный материал затем формируется заново в виде маленьких сфер, которые вымываются жидкостью-диэлектриком. При очень коротком разрядном импульсе в движение приводится больше отрицательно заряженных частиц, чем положительно заряженных. Количество тепла на поверхности электродов пропорционально количеству частиц определенного заряда, движущихся к электроду. Из-за большего размера положительные частицы способствуют выработке большего тепла при тех же скоростях бомбардировки электрода-цели. Полярность выбирается таким образом, чтобы как можно больше тепла высвобождалось со стороны заготовки до завершения разряда, поэтому при коротких разрядах электрод-инструмент соединяется с отрицательной клеммой и имеет отрицательную полярность, а при длительных разрядах, наоборот, электрод-инструмент подключается к положительному полюсу. На протяженность импульса, при которой должна поменяться полярность на заготовке и электроде-инструменте влияет целый ряд факторов, в большей степени зависящих от физических параметров инструмента и свойств материала электрода [3].

При изготовлении сложных инструментов пресс-форм и штампов основными соперниками ЭЭО являются трехкоординатная копировально-прошивочная и высокоскоростное фрезерование. Пресс-формы и штампы – наиболее сложные и востребованные изделия в машиностроении, поэтому они взяты в качестве примера деталей, при обработке которых наиболее наглядно проявляются преимущества и недостатки высокоскоростного фрезерования и электроэрозионной обработки, табл. 1.1. По точности обработки они примерно одинаковы, однако при пятикоординатной обработке точность в том и другом случае несколько снижается, табл. 1.1. Эксплуатационные расходы у копировально-прошивочных и высокоскоростных фрезерных станков практически одинаковы, поэтому при выборе того или иного типа станка определяющую роль играют такие дополнительные факторы как стоимость инструментов (фрез, электродов), вспомогательных материалов (диэлектрика, СОЖ) и т.д. По качеству получаемой поверхности оба метода тоже примерно

равны. Одним из неоспоримых преимуществ копировально-прошивочной обработки по сравнению с высокоскоростным фрезерованием является ее полная независимость от твердости и вязкости обрабатываемого металла.

Таблица 1.1 - Сравнение эффективности фрезерования и электроэрозионной обработки [4]

Достижимые параметры	Сравниваемые способы обработки пресс-форм и штампов		Сравниваемые способы обработки пресс-форм и штампов	
	Вырезка проволокой	Копировальная прошивка	Высокоскоростное фрезерование	
			Трехкоординатное	Пятикоординатное
Точность (погрешность профиля), мкм	4 ÷ 6 (ISO 1101)	10 ÷ 20	10 ÷ 20	15 ÷ 30
Величина съема материала	180 мм ³ /мин	900 мм ³ /мин	2500 ÷ 3500 мм ³ /мин	2500 ÷ 3500 м ³ /мин
	100 мм ² /мин (Ra= 0,2 мкм)	0,05 мм ² /мин	150 мм ³ /мин (Ra= 0,2 мкм)	150 мм ² /мин (Ra= 0,2 мкм)
Качество поверхности, Ra, мкм	0,05	< 0,2	0,1	0,1
Максимально обрабатываемые размеры поверхности	Не ограничены	Зависят от шероховатости и времени обработки	Не ограничены	Не ограничены
Типовая стоимость одного часа работы станка, евро	55 ÷ 85	55 ÷ 85	70 ÷ 85	90 ÷ 110
Макс. твердость обрабатываемого материала (сталь), <i>HRC</i>	Не ограничена	Не ограничена	≤ 58 Обработка с гарантированной стабильностью процесса	≤ 58 Обработка с гарантированной стабильностью процесса
Макс. вязкость обрабатываемого материала	Не ограничена	Не ограничена	В сочетании с высокой твердостью обработка проблематична	
Макс. соотношение глубина/ширина для пазов и канавок	Не ограничено (по двум осям координат)	В целом не ограничено	≤ 7 обработка с гарантированной надежностью процесса 7 - 10 обработка возможна > 10 обработка зависит от конкретного случая	
Миним. радиус для внутренних кромок, мм	Радиус проволоки (0,015 мм) + искровой промежуток	Искровой промежуток	Радиус фрезы (например, 0,1 мм) ограничен соотношением между длиной и диаметром фрезы	

В настоящее время границей успешной обработки материала высокоскоростным фрезерованием является его твердость 62 – 63 HRC.

Одним из недостатков высокоскоростного фрезерования по сравнению с копировально-прошивочной обработкой является недостаточное соотношение глубины обрабатываемой полости с ее шириной. Проблема растет с уменьшением радиуса внутренних кромок и ухудшением доступа к полости.

По сведениям фирмы «CIMdata», полученным из результатов опроса 75 предприятий, расположенных в Европе, Северной Америке и Японии, в настоящее время в среднем на заводе или в цехе по производству пресс-форм и штампов, примерно 35 % приходится на трехкоординатные фрезерные станки, 4 % - на пятикоординатные и 15 % - на электроэрозионные. На заводах Европы, где выпускается основное количество электроэрозионных станков, отдают предпочтение вырезным станкам, которых втрое больше, чем на американских заводах, а число копировально-прошивочных станков примерно одинаково на заводах всех регионов. Парк электроэрозионных станков предполагается увеличить на 15 % в Северной Америке и на 20 % в Европе, что подтверждает привлекательность электроэрозионной обработки для европейцев. Серьезными возможностями повышения производительности обладают копировально-прошивочные станки, главным образом за счет более широкого применения графита в качестве материала для электродов, что позволит повысить относительно невысокий сегодня КПД этого процесса. Микрообработка является перспективной областью и для электроэрозионной обработки, которая практически не создает усилий резания и поэтому предпочтительнее при изготовлении мельчайших инструментов [4].

Применение новых видов материалов в промышленности требует усовершенствования видов обработки. Так, если сравнить набор материалов для газотурбинных двигателей при переходе от второго к четвертому поколению, то заметно сокращено использование алюминиевых сплавов (с 7 до 0,3 %) и коррозионностойких сталей (с 26 до 13 %) за счет увеличения доли жаропрочных сплавов (с 28 до 57 %), а титановых сплавов - в 6 раз (с 5 до 30 %) [5].

Основным способом изготовления многих новых сплавов является литье и последующая механическая обработка. Однако способ литья жаропрочных и титановых сплавов обладает недостатками - низкая размерная точность изготовления, так как сплавы плохо поддаются фрезерованию (титан, например, склонен к налипанию на инструмент и задиранию, а также к окислению при нагреве); литейные свойства сплавов не позволяют отливать тонкостенные изделия. Поэтому, одним из эффективных способов изготовления заготовок из сплавов является электроэрозионная обработка (ЭЭО). Основным преимуществом ЭЭО является

отсутствие механического контакта с инструментом [2]. В отличие от механической обработки ЭЭО возможно обрабатывать практически любые электропроводные материалы вне зависимости от их твердости, возможно выполнять элементы сложной формы с высокой точностью обработки, например, шаблоны, калибры, режущий инструмент, гибочные штампы, а дальнейшие перспективы этого вида обработки связывают с выполнением охлаждающих каналов в лопатках турбин, карманов, переходных элементов, что очень ответственно, так как требования к геометрии проточной части лопаток очень высоки (отклонения от профиля пера 0,02-0,04 мм) и будет перспективно при изготовлении малоразмерных лопаток с тонким пером [5]. ЭЭО незаменима при изготовлении пресс-инструмента (штампов), моделей для литья под давлением [6] благодаря высокой точности, изделий сложной формы из медицинской стали, включая мелкие отверстия диаметром 100 мкм [7, 8]. Возможна качественная электроэрозионная обработка сложных геометрических профилей, например, криволинейных лопастей крыльчатки [9], прецизионных оболочек сферической формы [10] однако, существует необходимость точного расчета формы электрода, его траектории для уменьшения погрешности. Методом ЭЭО можно получать тонкостенные изделия (например, зубные коронки [11]), изделия с диаметром отверстия 0,3-1мм и глубиной 2600 мм, а в ближайшей перспективе - и до 2900 мм [12], например, в форсунках двигателей внутреннего сгорания, лопаток турбин [12]; возможно также для изготовления медицинских инструментов и изделий из твердых сплавов с высоким качеством поверхности (шероховатостью Ra 0,03 мкм) [13]. Перспективным направлением является технология электроэрозионной обработки керамики - сверхтвердых материалов, содержащих поликристаллические алмазы и кубический нитрид бора [14], и, особенно, не электропроводной типа оксидов алюминия, циркония, кремния, карбида бора [15].

Рабочая часть электрода-инструмента (ЭИ) представляет собой негативную копию обрабатываемой поверхности с учетом необходимых технологических припусков.

Неизбежным результатом действия импульса тока является расплавление не только обрабатываемого материала, но и материала электрода, поэтому к нему предъявляются особые требования, включающие механическую прочность, электропроводность в интервале температур от комнатной до температуры плавления материала электрода, эрозионную стойкость, электрическую прочность [2]. Электроды-инструменты являются одними из основных элементов, участвующих в электроэрозионном процессе. Параметры их оказывают существенное влияние на стабильность электроэрозионного процесса, его эффективность и область использования. Процессы, происходящие одновременно в зоне обработки детали, электроде-инструменте и рабочей жидкости, взаимосвязаны и оказывают влияние на эффективность и качество электроэрозионной обработки. Производительность больше всего

зависит от материала детали, а точность обработки – от стойкости электрода-инструмента, рис. 1.2 [16]. Износ электрода-инструмента зависит от следующих факторов: режимы обработки, физико-механические свойства материала инструмента, геометрия электрода-инструмента, физико-механические свойства материала детали [17].

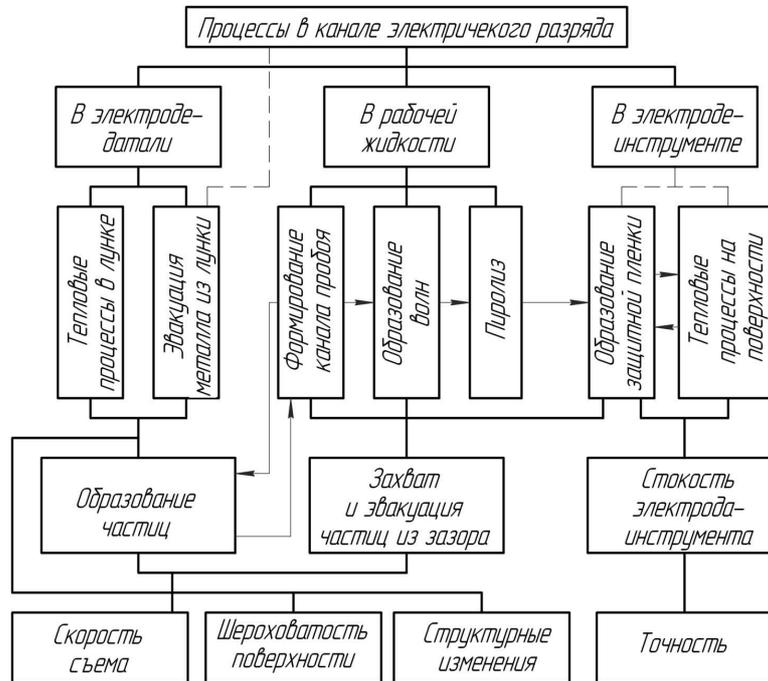


Рисунок 1.2 - Взаимосвязь физико-химических процессов при ЭО [16]

Увеличить производительность можно, изменив режим подачи импульсов, но при этом увеличится шероховатость обрабатываемой поверхности, рис. 1.3 [16].

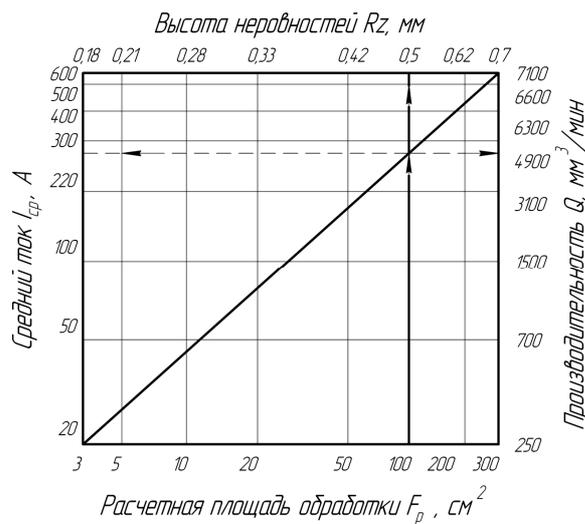


Рисунок 1.3 – Номограмма расчета параметров электроэрозионной обработки и качества поверхности [16]

Эрозия при малом токе снимает мало материала заготовки, тогда как большой ток позволяет добиться больших скоростей снятия материала. Однако и износ инструмента возрастает, рис. 1.4 [18]. Короткие импульсы также приводят к ускоренному износу электрода. И наоборот, износ идет значительно медленней при длинных импульсах. На практике, при черновой обработке стали медным и графитовым инструментом оптимальная величина длительности импульса лежит на отрезке, на одном конце которого длительность импульса с максимальным съемом, а на другом - длительность импульса с минимальной интенсивностью износа инструмента [2].

Анализ литературных данных [19] показывает, что изучение процессов ЭЭО в основном осуществляется на базе экспериментальных исследований, описываются только качественно вследствие того, что физико-химические процессы, протекающие при электроэрозионной обработке, очень сложны и скоротечны.

Технологические характеристики	Время включения импульсов τ_{on} , мкс	Скважность q	Время выключения импульсов τ_{off} , мкс	Расход жидкости Q	Среднее напряжение в МЭЭ δ
Производительность, Q					
Зона термического влияния, h_t					
Износ ЭИ, ν					
МЭЭ, δ					
Точность обработки, Δ					
Шероховатость, Rz					

Рисунок 1.4 – Зависимости между параметрами процесса ЭЭО [18]

Для выбора режимов ЭЭО, обеспечивающих максимальную производительность с обеспечением требуемого качества, необходимы специальные промышленные испытания.

1.2 Материалы для электродов-инструментов

1.2.1 Принципы выбора и используемые материалы для электродов

При выборе материала электрода учитывают его эрозионную стойкость, удельную электропроводимость, технологичность (возможность изготовления инструмента требуемой формы), стоимость, прочность, коррозионную стойкость, отсутствие вредных выделений под действием высоких температур при разряде [2]. Электродные материалы не должны содержать радиоактивных элементов, ртути, бериллия, мышьяка и их соединений в связи с их особой токсичностью. Уровень содержания остальных элементов и технология получения, переработки и эксплуатации материалов должны обеспечивать безопасные условия труда в соответствии с действующими санитарными нормами и правилами и другими нормативными документами [20]. Конструкция ЭИ должна быть достаточно жесткой, противостоять механическим и температурным деформациям. Суммарная деформация не должна превышать 0,3 % допуска на основные размеры обрабатываемого изделия. На качество и производительность ЭЭО большое влияние оказывает материал электрода [21], который выбирается в соответствии со свойствами обрабатываемого материала и требованиями к обработке поверхности. Основными материалами для изготовления ЭИ являются графит [5], который в настоящее время используют не только для черновой, но и для чистовой обработки [22], медь [5, 23], и ее сплавы [24], а также композиционные материалы на основе меди, табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Марки и области применения ЭИ [5]

Марка материала	Состав, вес. % (основные компоненты)	Область применения	Способ изготовления
Графит ЭЭПГ (ТУ48-20-29-77) МПГ6, МПГ7 (ТУ 48-20-51-74)	Углерод >99,5% Структура: ЭЭПГ- крупнозернистая МПГ6, МПГ7 – мелко-зернистая (пористость 10-25%)	Черновая и получистовая ЭЭО штампов, пресс-форм и других фасонных изделия из сталей, жаропрочных и титановых сплавов	Слесарно-механический: -резанием со слесарной доводкой; -вихревым копированием; -вырезкой по программе провололочкой, шаржированной алмазными зернами
Медь М1, М2 (ГОСТ 859-78)	Медь >99,8%	Все виды ЭЭО деталей из сталей (в том числе на режиме с малым износом) жаропрочных, твердых и титановых сплавов	Слесарно-механический, штамповка, гальванопластика

Таблица 1.2. Продолжение

Марка материала	Состав, вес. % (основные компоненты)	Область применения	Способ изготовления
Латунь ЛС-59-1 (ГОСТ 15337-70)	Медь - 57-61; свинец - 0,8-1,9; цинк - остальное	ЭЭО сквозных отверстий в деталях из сталей из твердых сплавов; доводка деталей из твердых сплавов, разрезка заготовок	Слесарно-механический
Алюминиевый сплав Д-1 (ГОСТ 4784-74)	Алюминий - 94,3; медь - 4,3; марганец - 0,6; магний - 0,4	Черновая ЭЭО кокилей для алюминиевого литья и других деталей из сталей	Литье, слесарно-механический
Сплавы на основе цинка Zama K3 Zama K5	Алюминий - 3,9-4,3; медь - ок. 1; магний - 0,03-0,06; цинк - ост.	ЭЭО сквозных отверстий в деталях из сталей из твердых сплавов; доводка деталей из твердых сплавов, разрезка заготовок	Слесарно-механический
Вольфрам ВРН	Вольфрам 100 %	Прошивание отверстий диаметром меньше 1 мм в сталях	Методы порошковой металлургии
Молибден МРН	Молибден 100 %	Прошивание отверстий диаметром меньше 1 мм в жаропрочных и твердых сплавах	Методы порошковой металлургии
Композиционный материал МНБ-3 (ТУ 063-52-78)	Медь - 97; нитрид бора - 3	ЭЭО твердых сплавов при повышенном показателе стойкости	Методы порошковой металлургии; то же со слесарно-механической доводкой
Композиционный материал МБХ-3 (ТУ 215-13-84)	Медь - 96; окись хрома - 3, бор - 1; пористость 15%	ЭЭО жаропрочных и титановых сплавов	То же
МП- 15	Медь - 100 Пористость - 15%	То же	То же
Композиция медь-вольфрам	Медь - 10-50%, вольфрам - остальное	ЭЭО твердых сплавов тугоплавких металлов и сплавов при повышенных показателях стойкости	Слесарно-механический

Материалы на основе меди составляют основную часть применяемых электродных материалов. Наиболее часто используется электролитическая медь М1 и М2, имеющая высокую электро- и теплопроводность. Величина износа электрода напрямую зависит от времени обработки,

сначала изнашиваются острые кромки. С увеличением глубины прошивки максимальному износу подвергаются плоские поверхности [24]. Медные электроды могут содержать небольшие количества добавок – 0,3-0,7 % Те, 1,8-2 % Ве, 0,5-0,9 % Сг, 0,7-1 % Сд, незначительно ухудшающих электропроводность (кроме бериллия), но повышающие эрозионную стойкость [25].

Об износостойкости электродов-инструментов на основе меди, изготовленных методом прессования или гальванопластикой, существуют противоположные мнения. С одной стороны считается, что они имеют более высокий износ по сравнению с ЭИ, изготовленным из проката, за счет повышенной и неравномерной пористости, которая является причиной неравномерного износа ЭИ, однако, уменьшить износ ЭИ можно за счет использования так называемых гребенчатых импульсов, особенно на чистовых режимах [2]. С другой стороны, применение ЭИ из меди МП-15 с пористой структурой (15 % пор) позволяет при обработке импульсами прямоугольной формы до 1,5 раз по сравнению с ЭИ из меди М1 повысить скорость съема материала детали, стойкость ЭИ также возрастает [5].

Углеродистые ЭИ нашли самое широкое применение при ЭЭО благодаря их высокой электропроводности и эрозионной стойкости, низкой стоимости, доступности приобретения и хорошей обрабатываемости. На чистовых режимах ЭЭО они несколько уступают медным ЭИ по стабильности процесса.

Графит может считаться идеальным материалом для электродов. Он не плавится, а сублимируется при температуре 3470 °С, поэтому на него можно подавать большую мощность, что увеличит съем материала и скорость обработки. Графит обеспечивает более стабильный эрозионный процесс, позволяя получить более однородную поверхность на детали; графит также более термостабилен, чем медь, что дает большую точность изготовления детали. При изготовлении графитового электрода можно исполнять мелкие элементы, которые невозможно выполнить на меди. Так, например, при определенных условиях можно получать глубокие узкие отверстия. Однако, из-за низкой механической прочности углеродистые ЭИ при прошивании отверстий малого диаметра и узких щелей имеют ограниченное применение [24]. Другой недостаток графитовых электродов – склонность к чрезмерному отложению углерода при длительном коротком замыкании и порче инструмента и заготовки, особенно при использовании крупнозернистого графита, табл.1.3 [25]. Величина износа электрода при обработке стали медными электродами напрямую зависит от времени обработки [25] и силы тока [26]. Графитовые электроды ведут себя иначе - износ до определенного момента растет, затем стабилизируется, табл. 1.3, рис. 1.5. Графиты с медной пропиткой (25-35 % меди) обладают повышенной электропроводностью, позволяют повысить плотность тока по отношению к плотности тока непропитанных графитов.

Таблица 1.3 - Относительный объемный износ ЭИ из графитовых и медных материалов на прямоугольных и гребенчатых импульсах [25]

Частота, кГц	Прямоугольные импульсы		Гребенчатые импульсы	
	Углеродистые	Медные	Углеродистые	Медные
8	0,6-1,0	15-40	-	0,6-1,7
22	3-5	25-45	0,1-0,2	0,8-1,2
44	5-18	30-50	0,2-0,3	0,5-1,0
66	15-25	35-55	0,3-0,7	0,8-1,3
88	30-40	40-70	0,8-1,3	1,0-1,8
200	40-70	45-90	1,0-1,5	1,5-3,0
440	-	90-140	-	-

Удельное электрическое сопротивление таких материалов 210-300 Ом*мм²/м. Материал меньше подвержен воздействию дуг и аномальных искровых разрядов. Графитовые материалы с более высоким содержанием меди получают методом порошковой металлургии. Графиты с медной пропиткой менее хрупки, поддаются механической обработке и позволяют изготовить электроды с тонкими стенками или острыми углами, при обработке твердых сплавов производительность выше, а износ ниже [25].

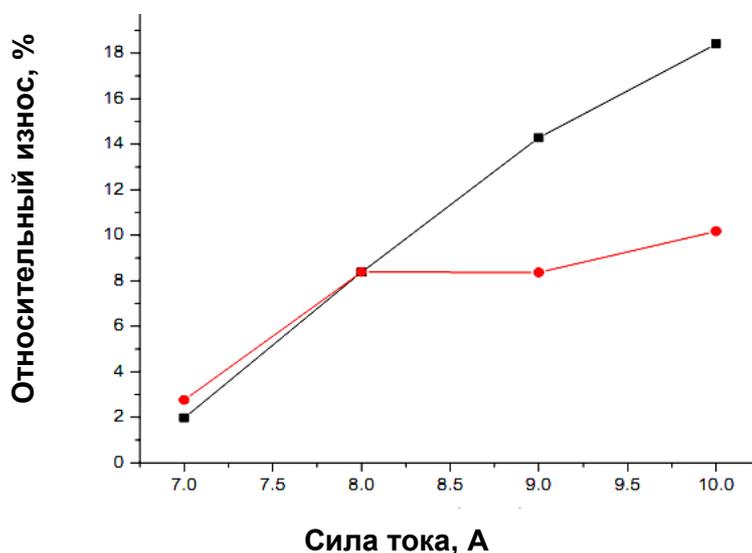


Рисунок 1.5 - Относительный износ электродов из меди (■) и графита (●) при прошивке стали [26]

При обработке титанового сплава Ti6Al4V медно-графитовые электроды (инфильтрированные) обладают наиболее высокой производительностью по сравнению с электродами известных составов - графитовыми, медными, алюминиевыми, вольфрам-медными, сталью и сплавами, рис. 1.6 [27].

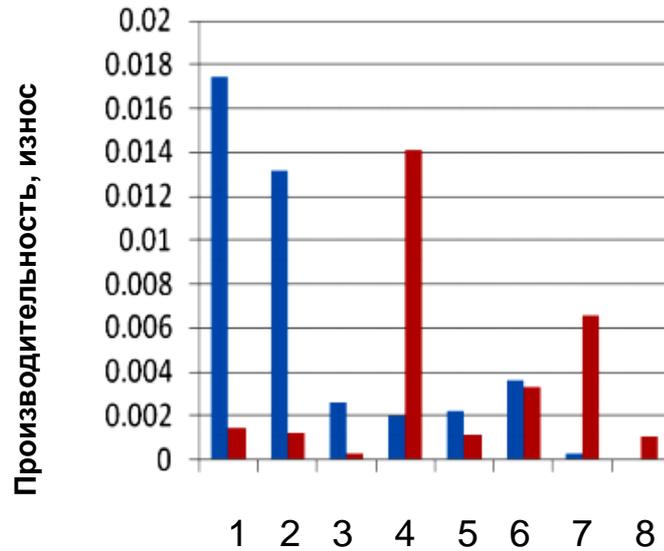


Рисунок 1.6 - Производительность (левые столбцы, г/мин) и износ (правые столбцы, г/мин) электродов при обработке титанового сплава, 1 – медь-графит, 2 – графит, 3 – медь, 4 – медь-бериллий, 5 – медь-вольфрам, 6 – латунь, 7 – алюминий, 8 – сталь EN24 [27]

В [28] исследованы свойства электродов из графита (EDM-3) с плотностью $1,8 \text{ г/см}^3$, медь-графитовые (EDM-C3) с плотностью $3,25 \text{ г/см}^3$, изготовленных методом порошковой металлургии (Poco Graphite Co, Ltd.), и вольфрам-медных при обработке твердого сплава WC-Co. Установлено, что у графитового электрода наиболее существенная производительность и лучше шероховатость поверхности, но высокий относительный износ электрода по сравнению с Poco EDM-C3 и медь-вольфрамовым, рис. 1.7 [28].

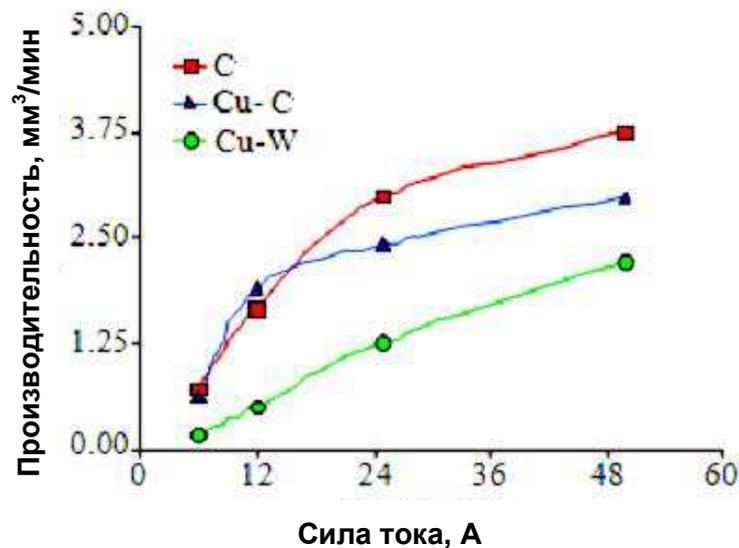


Рисунок 1.7 - Производительность электродов из графита, медь-графитовых и медь-вольфрамовых при прошивке твердого сплава WC-Co [28]

Серый чугун позволяет получить стабильный эрозионный процесс в весьма узком диапазоне режимов с весьма небольшой мощностью. В этом диапазоне режимов износ чугунных электродов близок к износу медных. ЭИ из серого чугуна могут быть использованы при обработке изделий средней площади, особенно при большой серийности, так как их можно изготавливать с малыми затратами - методом литья. Улучшения электропроводности электродов из чугуна можно достичь при увеличении содержания углерода и создания сотовой структуры графитовых включений [29].

Производительность электроэрозионного процесса зависит от количества «факельной» компоненты, образующейся на поверхности электрода-инструмента. В материале с повышенным содержанием графита для электрода-инструмента образуется большее количество паровой фазы вследствие равномерного распределения тонких графитовых пластин, играющих роль теплового экрана перед микрообъемом металлической железной основы, подвергаемой воздействию электрического разряда. Повышение электроэрозионных характеристик чугунных электродов-инструментов тем значительнее, чем больше углерода в чугуне и чем меньше графитные включения и равномернее распределены в ферритной основе, поскольку в этом случае лучше реализуется эффект "сотовой" структуры, оказывающей влияние на электроэрозионные свойства материала, табл. 1.4.

Таблица 1.4 – Эксплуатационные свойства материалов электродов при прошивке стали ХВГ [29]

Материал электрода	Содержание углерода, масс. %	Режим обработки	Отн. износ, %	Производительность, мм ³ /мин
Медь М1	-	f=8 кГц	26	106
Чугун 1	2,6	I=18А	20	130
Чугун 2	3,62		9,2	216
Чугун 3	4,37		8,3	225
Медь М1	-	f=44 кГц	49	131
Чугун 1	2,6	I=26А	35	150
Чугун 2	3,62		11	172
Чугун 3	4,37		8,6	180
Медь М1	-	f=88 кГц	57	88
Чугун 1	2,6	I=21 А	40	95
Чугун 2	3,62		1436	116
Чугун 3	4,37		13	120

Примечание. Состав чугуна 1: 1,7 % Si, 0,6 Mn, 0,08 S, 0,4 P. Состав чугуна 2: 2,37 % Si, 0,72 Mn, 0,05 S, 0,4 P. Состав чугуна 3: 1,84 % Si, 0,47 Mn, 0,03 S, 0,3 P.

Одним из путей снижения износа электрода-инструмента является использование материалов, имеющих высокую эрозионную стойкость. Эрозионная стойкость материалов для электродов возрастает в ряду: алюминий и его сплавы, серый чугун, латунь, медь, вольфрам, графитированные материалы [2]. Однако при этом необходимо учитывать параметры

обработки. Например, при обработке нержавеющей стали разными по составу электродами при разных режимах, установлено, что электрод-инструмент из молибдена не может быть рекомендован при работе с частотами свыше 66 кГц, так как происходит резкое увеличение износа электрода-инструмента одновременно со снижением производительности, рис. 1.8; у электрода-инструмента из меди на частоте 44 кГц наблюдается наибольший износ, но в то же время обеспечивается высокая производительность; для всех материалов электрода-инструмента, за исключением латуни, средний режим станка оказался оптимальным, так как при частоте 66 кГц без существенных изменений износа электрода-инструмента обеспечивается удовлетворительная производительность; в связи с небольшим износом и стабильной производительностью для прошивания малых отверстий желательно использовать в качестве материала для электрода-инструмента вольфрам [30].

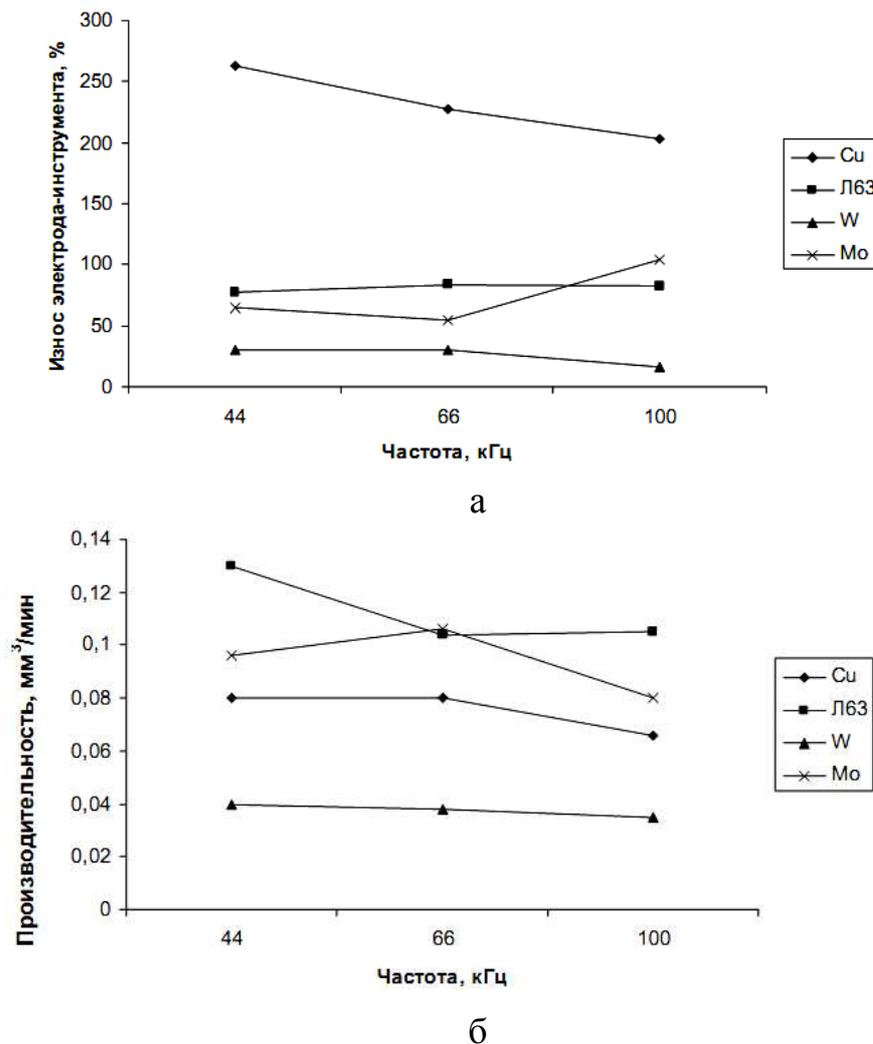


Рисунок 1.8 - Зависимость износа электрода-инструмента (а) и производительности (б) при обработке изделий из материала 12X18H10T от режимов генератора и материала электрода-инструмента [30]

Уменьшение производительности может быть связано с затруднением эвакуации частиц, так как с увеличением энергии количество крупных частиц становится больше. При повышении энергии импульса существует вероятность спекания частиц друг с другом, поэтому необходимо ускорять процесс удаления продуктов распада эрозионной деятельности из бокового межэлектродного промежутка [30].

1.2.2 Принципы создания износостойких материалов для электродов-инструментов и перспективные материалы для электродов

Одним из решений проблемы износостойкости является создание условий, при которых износ электрода-инструмента компенсируется слоем углерода - пирографитовой пленки, осаждающегося на рабочей поверхности инструмента в результате разложения углеродосодержащих рабочих жидкостей (керосина, масла и т. д.). Считается, что если достичь равновесия между толщиной удаляемого за счет эрозии поверхностного слоя и толщиной осаждающегося на электрод-инструмент пирографита, то износ может полностью прекратиться. Этого удается достичь за счет особой формы импульса, вырабатываемого генератором, называемого «гребенкой» Импульсу придают крутой передний фронт с большим амплитудным значением напряжения, что обеспечивает нормальный разряд; далее напряжение снижают и ведут процесс в течение времени, необходимого для разложения рабочей жидкости и осаждения графита [2, 24]. Известно, что эрозия графитового электрода приводит к разложению (пиролизу) поверхностного слоя электрода, образуя в зазоре заряженные частицы углерода, эти частицы притягиваются обратно на электрод, создавая пассивный слой пиролизного графита, рис. 1.9. Таким путем удается сохранить достаточно высокую производительность и устранить или снизить до минимума износ электрода-инструмента. Например, у инструмента из меди, покрытой слоем графита, осажденного из рабочей жидкости, износ снижается в десятки раз по сравнению с медным электродом-инструментом [24], рис. 1.10, а затраты на процесс обработки могут быть существенно снижены. Другим эффективным решением повышения износостойкости электродов является использование композиционных материалов, которые могут сочетать противоположные свойства. При использовании ЭИ из композиционных материалов существенно повышается экономическая эффективность обработки деталей из твердых, жаропрочных и титановых сплавов, а также из термически обработанных сталей [2, 4, 5].

Электроды-инструменты из меди и композиционных материалов на основе меди с добавлением вольфрама, нитрида бора композиционные материалы на основе меди с добавлением хрома, молибдена, нитрида бора, карбида вольфрама [5, 31, 32] и т. д. могут быть

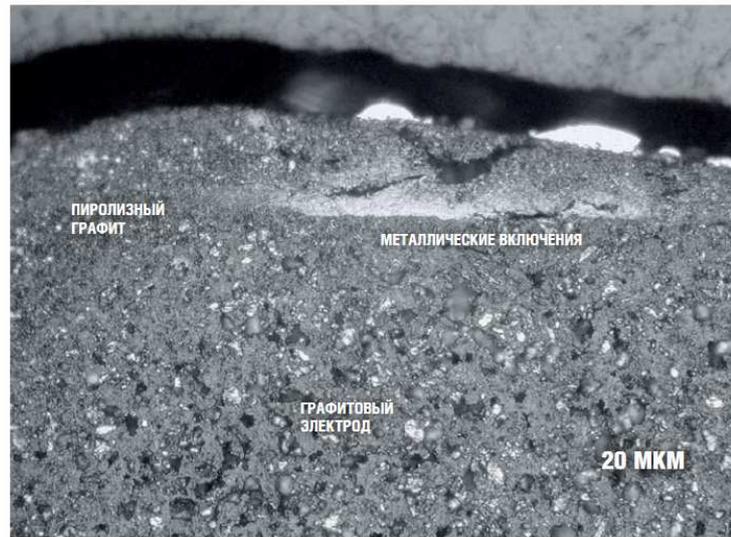


Рисунок 1.9 – Микроструктура поверхности графитового электрода с пирографитовым слоем [24]

ОБРАБОТКА НА ЧИСТОВЫХ РЕЖИМАХ

ЭЛЕКТРОД	ОБРАБОТКА
	Ra = 1,3 мкм
Себестоимость одного электрода: 160\$	Глубина: 12 мм
	Занижение: 0,2 мм на сторону
	Сталь: К107 (аналог 4Х5МФС)
	Диэлектрик: MS5000

Одно отверстие

ТЕХНОЛОГИЯ	КОЛ-ВО ОТВЕРСТИЙ	ВРЕМЯ ЧЕРНОВЫХ РЕЖИМОВ, Ч	ВРЕМЯ ЧИСТОВЫХ РЕЖИМОВ, Ч	ЗАТРАТЫ ПРОИЗВОДСТВА (50\$/ЧАС)	ИЗНОС НА ЧЕРНОВЫХ РЕЖИМАХ, ММ	ИЗНОС НА ЧИСТОВЫХ РЕЖИМАХ, ММ	ЧИСЛО ЭЛЕКТРОДОВ	ЗАТРАТЫ (ЭЛЕКТРОДЫ), \$
Обычная	1	0:46	0:52	81,06	0,2	0,06	2	320,00
iQ	1	1:06	1:27	127,50	0,05	0,001	1	160,00

Итого

Рисунок 1.10 - Структура затрат на ЭЭП при использовании прямоугольных импульсов (обычная технология) и гребенчатых (iQ-технология) [24]

использованы практически на всех режимах ЭЭО, обеспечивая высокую производительность. Ими можно обрабатывать изделия большой и малой площади из практически любого материала.

Однако анализ литературы показал, что при разработанном ряде составов композиционных материалов и выявленных улучшенных характеристиках, отсутствуют сведения о механизмах износа и улучшения износостойкости в материалах подобного класса.

Исходя из анализа условий работы электрода-инструмента, наиболее предпочтительными для удовлетворения требований к ЭИ могут быть композиционные материалы типа псевдосплавов. Псевдосплав относится к системе «несмешивающихся компонентов», то есть к системе, в которой проявляется тенденция к расслоению уже в жидком состоянии и фактически отсутствует растворимость в твердом [33].

Так как требования к электродам-инструментам для прошивки во многом сходны с требованиями к электроконтактным материалам, то справедливо руководствоваться закономерностями для формирования структуры и механизмов работы подобных материалов.

Микроструктура контактных псевдосплавов представляет собой тонкую равномерную смесь двух (или более) фаз, из которых одна обладает значительно большей тугоплавкостью, чем другая. При переходе в такой гетерогенной структуре одной из фаз в жидкое состояние она силами поверхностного натяжения удерживается в порах тугоплавкой фазы, образующей капилляры. При выборе компонентов псевдосплавов должны соблюдаться следующие основные условия: одна из фаз должна иметь высокую электропроводность, так как она несет токовую нагрузку; вторая фаза должна быть механически прочной и значительно более тугоплавкой, чем первая, ее электропроводность играет второстепенную роль; тугоплавкая и легкоплавкая фазы практически не должны взаимодействовать (сплавляться) между собой в интервале рабочих температур; легкоплавкая фаза должна смачивать тугоплавкую фазу. Вследствие того, что псевдосплав представляет собой механическую смесь, физические свойства фаз (компонентов) складываются, в общем, аддитивно [33]. При кристаллизации псевдосплава, легированного металлом с высоким давлением паров, вначале кристаллизуется более тугоплавкая составляющая, легкоплавкая составляющая кристаллизуется намного позже по границам зерен более тугоплавкой. Если количество легкоплавкой составляющей таково, что она не сможет полностью обволакивать зерна более тугоплавкой, то проводимость сплава будет немного отличаться от проводимости тугоплавкой составляющей, кроме того, в этом случае дугостойкость сплава также будет выше [34].

Типичные составы электроконтактных материалов, получаемых методом порошковой металлургии являются системы W-Cu, W-Ag, Mo-Cu, Mo-Ag, Ag-C, Ag-Ni, Ag-CdO, Ag-ZnO, Ag-SnO, Al₂O₃, Cu-WC, Cu-Zr₂O₃, Cu-TiO₂ и др. [35, 36].

В настоящее время для электроконтактов с высокой стойкостью к выгоранию наибольшее применение находят материалы на основе W, Mo. Типичные соотношения WCu 70 / 30, MoCu 70 / 30 или WAg 60 / 40 [37,38].

Материал на основе псевдосплавов системы Cu-Cr был разработан для электроконтактов, требования к которым во многом совпадают с требованиями для электродов-инструментов, и показал ряд преимуществ по сравнению с известными [39,40]. Медь обеспечивает высокую электропроводность материала, а хром в качестве тугоплавкой составляющей - необходимую для электроконтактного материала твердость.

Свойства электроконтактных материалов «медь-хром», полученных методами порошковой металлургии приведены в таблице 1.5 [40].

В порошковой системе «медь-хром» формируется матричный тип структуры (медь - матрица) с фрагментацией частиц хрома [41]. Свойства таких материалов зависят от соотношения объемов тугоплавкой и легкоплавкой составляющих, равномерности распределения частиц хрома и прочности связи на их границе раздела с медью [33, 42].

Таблица 1.5 - Свойства материалов «медь-хром» [40]

Метод производства	Состав, % «медь-хром»	Электропроводность, % от чистой меди	Твердость
Инфильтрация	50-50	25,9	784-1176 НВ
Твердофазное спекание порошков	75-25 50-50	38,2 29,5	70-110 НВ ₍₁₀₎ 100 НВ ₍₁₀₎

Уменьшение прочности связи на межфазной границе приводит к понижению электропроводности и снижению уровня механических свойств материалов. Повышение прочности металлического контакта достигается путем дополнительного легирования матрицы. Так, например, в работах [43] исследовано влияние добавок, введенных в расплав меди, на смачивание и формирование переходной зоны и установлено, что контактный угол смачивания уменьшается по сравнению с системой «медь-хром», однако, легирование матрицы уменьшает проводимость контактного материала.

В работе [44] при исследовании окисления сплавов «медь - (25-50) % хрома» установлено, что в окисление хрома происходит только в поверхностных слоях, и скорость образования оксидов хрома для материала «медь-хром», полученного методом порошковой металлургии, меньше, чем для материала, полученного методом дугового плавления. Анализ поверхности сплава «медь-хром» после эрозии вакуумной дугой показал, что следы катодных пятен появляются в основном на участках, свободных от частиц хрома, а наибольшее скопление пятен наблюдается по границам раздела частиц хрома и медной матрицы [45]. Это объяснялось тем, что в медной матрице у границы раздела с частицами хрома формируется большее количество твердого раствора с хромом, а в процессе охлаждения после спекания в медной матрице выделяются мелкодисперсные частицы хрома, которые наряду с твердорастворным хромом, обеспечивают благоприятные условия горения дуги.

Лучший из композиционных материалов для электродов-инструментов - МБХ-3 (медь-3% оксида хрома, 1 % бора) обладает повышенной стойкостью и дает возможность увеличить скорость съема материала детали до 2-3 раз. Для ЭЭО деталей из твердых сплавов применяются также ЭИ из композиции МНБ-3 (медь – 3 % нитрида бор). Электроды-инструменты, выполненные из композиции медь-вольфрам, используются для обработки деталей

повышенной точности из твердых сплавов, тугоплавких металлов и сплавов [5].

Разработанные недавно электроды с относительно высоким содержанием тугоплавкой фазы, изготовленные методом порошковой металлургии, показали при прошивке стали износ меньше, чем меди (системы 35%TiN/Cu) [46] и более высокую производительность при обработке инструментальной стали AISI H13 порошковыми электродами составов Cu-30% ZrB₂, Cu-30 % TiB₂, Cu-63 % Mo, спеченных селективным лазерным спеканием, рис. 1.11 [47].

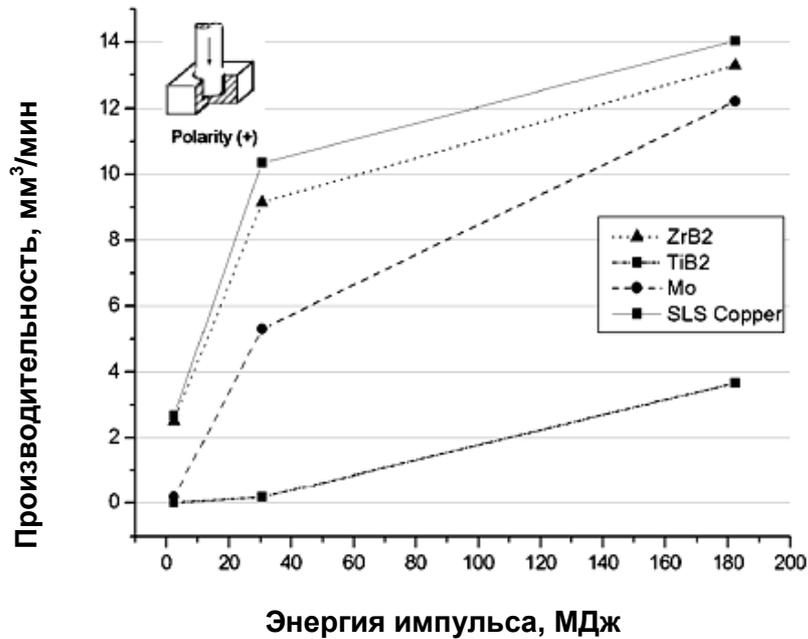


Рисунок 1.11 - Производительность электродов из композиционных материалов по сравнению с медным [47]

При увеличении доли тугоплавкой составляющей повышается производительность электродов, рис. 1.12 [48], но ухудшается электро- и теплопроводность, поэтому оптимизация состава материала может быть связана с заменой тугоплавкой фазы на твердую и электропроводную, например, карбид кремния [49].

Перспективным композиционным материалом для ЭИ является система «медь-карбид кремния», благодаря невысокому значению удельного электросопротивления карбида кремния, табл. 1.6 [49]. Карбид кремния, благодаря свойствам, не только добавляют в медную матрицу, но известен способ нанесения медного покрытия на электрод из карбида кремния для улучшения электропроводности и уменьшения шероховатости его поверхности [50].

В качестве новых технологий изготовления электродов-инструментов можно назвать электроды с покрытием: электроды-проволоки ViperCut A (медь с покрытием) и XP (латунная), позволяющие повысить характеристики обработки [51]. В качестве новых технологий

изготовления электродов-инструментов можно назвать проволоки с покрытием [52] или с ультракристаллической структурой [53].

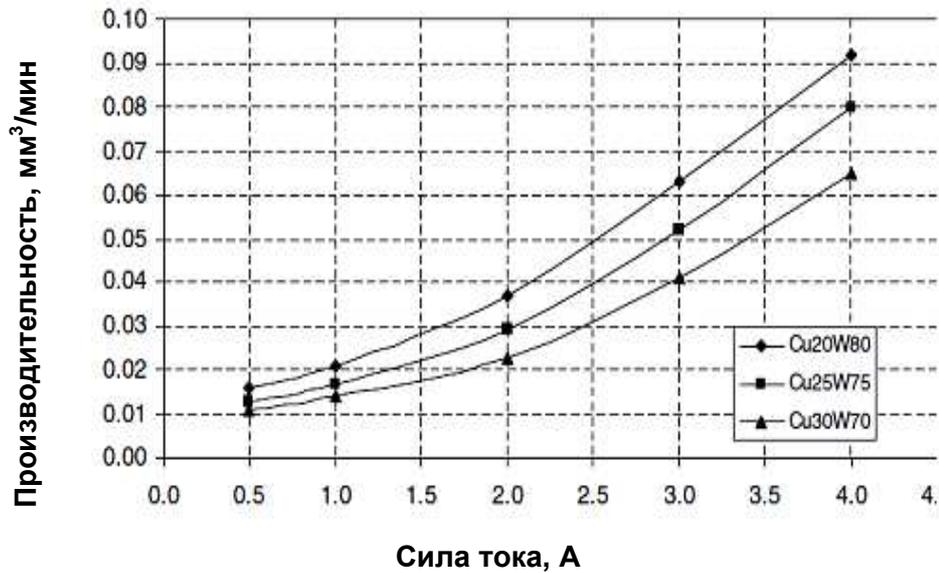


Рисунок – 1.12 Зависимость производительности электрода от содержания вольфрама в меди [48]

Таблица 1.6 – Результаты испытаний эксплуатационных свойств ЭИ при прошивке инструментальной стали (ток 5-8 А, напряжение 45 В) [49]

Кол-во SiC, %	Износ электрода, %	Производительность, мм ³ /мин
5	2,0	26,2
3	1,6	28,41
2	1,2	38
0	1,8	22,2

Известен способ повышения износостойкости стального электрода за счет нанесения покрытия из меди и цинка [2]. Разработаны перспективные электроды с покрытиями: медные с алмазным [54], с покрытием из ZrB₂ [55], медные с покрытием TiN-Ni [56].

Несмотря на ряд разработанных перспективных материалов для электродов, известные производители электроэрозионного оборудования выпускают электроды ограниченного ряда составов. Так, Mitsubishi Electric (Япония) выпускает электроды латунные, медные и из псевдосплава медь-карбид вольфрама; фирма EDM-Deutschland (Германия) выпускает серию РТ трубчатых латунных и медных электродов со сложным поперечным сечением для электроэрозионной прошивки глубоких отверстий малого диаметра; GF Agie Charamilles, Sarix S.A (Швейцария) и Tokai Carbon Europe (Великобритания), европейский дистрибьютер

японской фирмы Tokai Carbon совершенствуют качество обработки за счет повышения дисперсности графитовых материалов.

Один из путей повышения производительности, предложенный в работе [57], - повышение шероховатости поверхности электрода. Эксперимент показал, что поверхность, обработанная электродом с шероховатостью R_a 2,7, была получена при равных условиях в 1,36 быстрее, чем поверхность, обработанная инструментом с шероховатостью R_a 0,1. Известно, что общим недостатком электроэрозионной обработки является сравнительно низкая производительность, от которой зависит себестоимость готового изделия, и возможно ее увеличение за счет подбора оптимальной исходной шероховатости поверхности электрода [57].

Метод порошковой металлургии позволяет варьировать химический состав, дисперсность и технологические параметры изготовления композиционных материалов для электрода инструмента, включая использование нанодисперсных порошков, позволяющие существенно повысить комплекс свойств материалов [58]. Особенно широкие возможности порошковой металлургии могут быть полезны при разработке новых технологических процессов электроэрозионной обработки, например, обработки неэлектропроводной керамики. При изготовлении электрода-инструмента методами порошковой металлургии, считается, что материал технологичен в том случае когда он поставляется в виде порошка со средним размером частиц < 40 мкм и фасонный электрод-инструмент может быть изготовлен на серийно выпускаемом оборудовании, а значение основных технологических параметров удовлетворяют следующим требованиям: удельное давление формования ≤ 4 т/см², температура спекания (горячего прессования, обжига и т.д.) $\leq 1200^\circ\text{C}$, время выдержки при температуре спекания (горячего прессования, обжига и т.д.) ≤ 1 ч [25].

Таким образом, анализ литературы показал, что для повышения качества и производительности обработки современных промышленных металлических и керамических материалов в первую очередь необходимо совершенствовать структуру и свойства материалов электродов для электроэрозионного прошивного инструмента, а также оптимизировать режимы обработки.

1.3 Структура и свойства тугоплавких компонентов для композиционных материалов электродов

1.3.1 Физико-химическое взаимодействие в системе «медь-углеродные фазы»

Материалы медь-графит широко известны и используются в промышленности в

качестве антифрикционных и электроконтактных материалов. Однако получение медно-графитовых композитов затруднено рядом причин. Во-первых, с углеродом медь не реагирует даже при высоких температурах. В системе медь — графит практически отсутствует смачивание. Оно происходит только в тех случаях, когда металл достаточно интенсивно вступает в химическую реакцию с углеродом. Графит с медью не взаимодействует, медь в графите не растворяется как и углерод в меди. Во-вторых, переходные металлы, в том числе и медь, химически инертные по отношению к углероду, образуют на поверхности углеграфита тупые краевые углы ($\theta > 90^\circ$). Известно, что краевой угол жидкой меди на поверхности углеграфита при температуре 1100°C равен 140° , из-за чего медь не смачивает и не проникает в углеграфит [59,60]. Значения углов смачивания графита расплавленной медью при различных условиях приведены в таблице 1.7 [61].

Однако, медь (а чаще другие металлы) образует с углеродными формами интеркалированные соединения, например, в высокоориентированном пиролитическом графите (HOPG) при пропитке его медью обнаружены интеркалированные соединения [62].

Таблица 1.7 – Краевые углы смачивания графита медью [61]

Температура, К	Среда	θ_c , град
1373	Вакуум	157
1373	Водород	150
1423	Вакуум	170

При нагревании с солью меди графита также получены интеркалаты меди [63, 64]. Графит, интеркалированный кальцием, переходит в сверхпроводящее состояние [65], а железо придает углеродным материалам новые свойства, например, повышение теплопроводности, электропроводности [66].

Порошковые углеродные материалы в настоящее время производятся во множестве форм. Самый распространенный для использования в порошковой металлургии является коллоидный графит.

Характеристики коллоидного графита

Коллоидный графит получают измельчением природного или искусственного чешуйчатого графита до размера менее 4 мкм и последующей обработкой в серной или азотной кислотах с целью образования окислов или солей (самые распространенные бисульфаты) графита, способных к образованию растворов с водой и органическими жидкостями [67]. В

процессе химической обработки образуются интеркалаты графита, содержащие молекулы или ионы кислот между графеновыми слоями [68].

Характеристики терморасширенного графита

Терморасширенный графит (ТРГ) получают из природного графита через стадию синтеза интеркалированного графита (ИГ). Процесс интеркалирования сводится к внедрению молекул и ионов серной кислоты в присутствии окислителя (обычно – перекиси водорода, бихромата калия, перманганата калия, азотной кислоты) между слоями кристаллической решетки графита. При этом происходит увеличение межслоевого расстояния углеродной матрицы. Распределение слоев внедренных веществ (в рассматриваемом случае – H_2SO_4) между углеродными слоями принято называть ступенями внедрения. При первой ступени внедрения, когда достигается максимальная концентрация внедренного вещества, углеродные слои последовательно чередуются со слоями внедренного вещества. При второй ступени слои внедренного вещества чередуются с двумя углеродными слоями, при третьей – с тремя углеродными слоями и т.д. Всего ступеней внедрения может быть до 10-11 [69]. Большинство видов ИГ при быстром нагреве до высоких температур образуют терморасширенный графит. Готовый ИГ подвергают кратковременной термообработке (ударному нагреву) при температуре 900-1500 °С. В процессе термического расширения ИГ воздействие продуктов деструкции внедренной серной кислоты приводит к увеличению размеров кристаллитов графита по оси c в 300-500 раз и образованию «червеобразных» частиц ТРГ. В процессе термолиза ИГ, по достижении температур 400-600 °С частицы приобретают форму «раскрытые с поверхности лепестки», которая способствует максимальному удалению летучих продуктов деструкции с поверхности и незначительному – из более глубоких слоев по открывшимся порам [70,71]. С ростом температуры процесс перемещается с поверхности частиц в объем, при этом происходит изменение формы частиц вплоть с образованием сотовой микроструктуры. Удалению образующихся летучих веществ из внутреннего объема частиц ИГ предшествует образование газовых пузырей. Нарастание давления газа в них с увеличением температуры приводит к следующим деформациям графитовых слоев при тепловом ударе: образованию трещин в чешуйках (клиновидным дефектам) и скручиванию слоев. Кроме того, в процессе термического расширения происходит расщепление кристаллитов по оси c [72,73], рис. 1.12. Терморасширенный графит более склонен к образованию интеркалатов [74] металлов или оксидов металлов [75].

Так, например, получены интеркалаты ТРГ с такими металлами, как платина, железо, палладий при нагреве графита с солями металлов [66, 76, 77].

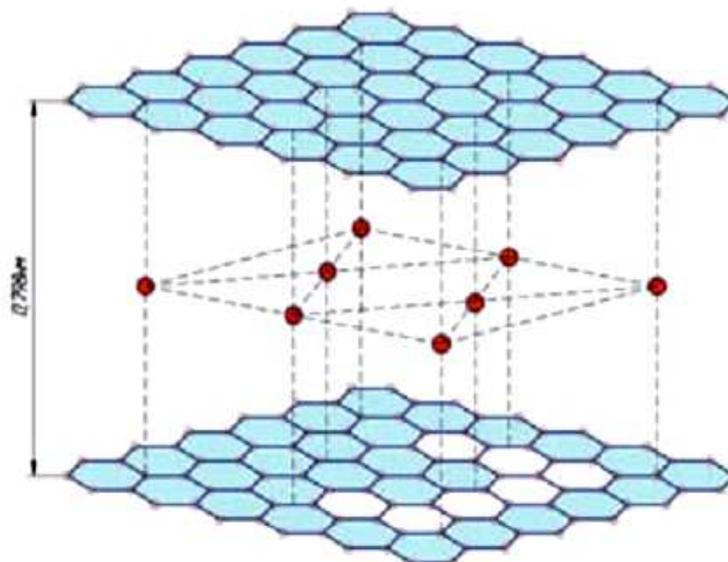


Рисунок 1.12 – Кристаллическая структура терморасширенного графита

Восстановление ИСГ, содержащих соединения железа, позволяет получить новый углеродный материал, обладающий электронной проводимостью и проявляющий магнитные свойства. Схема получения может быть представлена как на рис. 1.13. Получены интеркалированные щелочными металлами, платиной, никелем, кремнием, молибденом соединения графита [78].

В работах [79-82] установлено влияние внедренных путем напыления атомов благородных металлов (золото, серебро, медь) на ослабление связи между слоями графена, наиболее сильно понижает энергию связи серебро, наименее – золото; медь занимает промежуточное положение в этом ряду.



Рисунок 1.13 - Схема интеркалирования графита платиной [66]

В работе [83] исследована общая текстура образца полученного карбонизацией композиции, приготовленной на основе медьсодержащей целлюлозы и расширенного графита, и обнаружена дисперсная фаза кристаллитов меди в виде наночастиц металла размером 2-5 нм, закрепленными преимущественно на углероде из целлюлозы. На хорошо графитовой поверхности, имеющей узкие щели между слоями графита, медь образует иногда «островки». Локализация меди во внутрислоистом пространстве графита происходит, по-видимому, за счет дополнительного электростатического взаимодействия с электронодонорными центрами графита.

Характеристики углеродного наноматериала «Таунит»

Углеродный наноматериал «Таунит» представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом – «многослойные нанотрубки», табл. 1.8. Имеет вид полидисперсного сыпучего порошка черного цвета, размер гранул 1 – 300 мкм, гидрофобен, не слеживается, малотоксичен [84, 85].

Таблица 1.8 - Параметры материала «Таунит МД» [86]

Параметр	Значение параметра
Наружный диаметр, нм	30-80
Внутренний диаметр, нм	10-20
Длина, мкм	20 и более
Массовое содержание минеральных примесей (%)	2 – 3
Насыпная плотность, г/см ³	0,03 – 0,05
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	180-200
Термостабильность на воздухе, °С	до 600

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных свойств: хорошей электропроводностью, высокими адсорбционными свойствами, способностью к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, диамагнитными свойствами, химической и термической стабильностью, высокой прочностью и упругостью.

Многослойные цилиндрические углеродные нанотрубки «Таунит-МД» получают методом CVD на катализаторе Fe/Co/Mg/Al. В объеме синтезированного материала отдельные нанотрубки расположены параллельно друг другу и образуют пучки [86]. Число слоев чаще всего составляет не больше 10, но в отдельных случаях достигает нескольких десятков. Отношение интенсивностей полос D/G в КР-спектре – около 0,45; на ИК-спектрах УНТ

«Таунит-МД» присутствуют пики, характеризующие наличие связей О-Н (3426 см^{-1}), С-Н (2933 и 2854 см^{-1}), С=О (1637 см^{-1}), обусловленные технологий получения - при извлечении из реактора CVD-процесса возможен контакт горячего материала с воздухом [84].

В структуре УНТ имеются дефекты. Самые распространенные - пяти- и семичленных кольца, которые нарушают цилиндричность трубки: при появлении пятичленного цикла образуется выпуклый изгиб, а при внедрении семичленного – вогнутый [85]. Другие отклонения от идеальной структуры УНТ могут выражаться в изменении формы поперечного сечения с круга на многоугольник, в котором участки плоской поверхности соседствуют с участками поверхности большой кривизны, края которых содержат атомы углерода с sp^3 -гибридизацией [85]. При любых вариантах строения УНТ межслоевое расстояние близко к расстоянию между слоями графита ($0,34 \text{ нм}$), а у дефектных УНТ может достигать $0,4 \dots 0,5 \text{ нм}$.

При изгибе УНТ проявляют исключительно эластичность, что заметно отличает УНТ от большинства других материалов, имеющих сопоставимую прочность, но являющихся весьма хрупкими, таблица 1.9 [87]. При комнатной температуре теплопроводность УНТ составляет $\lambda \approx 6600 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Удельное электрическое сопротивление может принимать значение от $5 \cdot 10^{-8}$ до $0,008 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [85], что на порядок меньше, чем у графита.

Таблица 1.9 – Механические свойства материалов [87]

Характеристика	Графит	Многослойные УНТ	Сталь
Прочность при растяжении, ГПа	100	300-600	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	50-1000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	200-300	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	250-500	26
Предельное растяжение, %	10	20-40	26

Характерным свойством УНТ является их способность поглощать жидкие или газообразные вещества [88]. Расстояние между графеновыми слоями в многослойной УНТ ($0,34 \text{ нм}$) достаточно для того, чтобы внутри трубки могло разместиться некоторое количество вещества. Это вещество может проникнуть внутрь УНТ под действием внешнего давления или вследствие капиллярных сил. Определено, что в полости УНТ могут проникать жидкости, имеющие поверхностное натяжение ниже 200 мН/м [89]. Синтезированы УНТ, заполненные ТаС, со сверхпроводящими свойствами [90].

Наиболее привлекательными по мнению [85] интеркалатами УНТ являются наночастицы меди, однако процесс получения их затруднен ввиду большой величины

поверхностного натяжения расплавов переходных металлов. В работе [85] представлены результаты по получению и исследованию методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) структуры УНМ «Таунит» с интеркалированными наночастицами меди. Порошок УНМ смешивался с размельченным гидратом ацетата меди (в массовом соотношении 3 : 1) и помещался в графитовый тигель. Затем смесь подвергали термической обработки в установке, использующей ИК-отжиг с суммарной мощностью ламп 12 кВт и максимальной интенсивностью излучения в диапазоне 0,8...1,2 мкм. Отжиг смеси УНМ и ацетата меди производился в вакууме ($P = 10^{-2}$ мм рт. ст.) при 400 °С. При термической обработке рассматриваемой системы, по-видимому, происходит твердофазная реакция восстановления соли твердым углеродом с высвобождением меди. Полученные после ИК-отжига образцы представляют собой смесь нанотрубок диаметром от 20 до 80 нм, рис. 1.14, подавляющее большинство которых свободны от каких-либо включений, но отдельные нанотрубки содержат темные контрастные включения внутри канала, которые не заполняют канал полностью, а представлены в виде отдельных частиц.



Рисунок 1.14 - Микроструктура УНТ, легированных частицами меди [85]

Картины микродифракции образца содержат типичные кольца от многостенных нанотрубок и одиночные рефлексы, некоторые из них занимают положения, соответствующие отражениям частиц меди. Твердофазная реакция, скорее всего, происходит на поверхности нанотрубки, внутрь диффундируют только атомы меди, образовавшиеся в процессе реакции. Атомы меди могут проникать в полость нанотрубки как с торцевой, открытой части канала, так и путем диффузии сквозь стенки нанотрубки. В большинстве наблюдаемых случаев частицы меди располагались недалеко от края нанотрубки, однако встречались частицы и в канале УНТ. В результате внутри УНТ получены квантовые медные провода с длиной 50 нм и диаметром 12 нм. Установлен факт существенного (примерно в 2 раза) роста теплоемкости материала [85].

1.3.2 Физико-химическое взаимодействие в системе «медь-керамика»

Наиболее подходящими для электротехнических материалов могут стать керамические частицы с невысоким электросопротивлением, например, карбид кремния и карбосилицид титана.

1.3.2.1 Система «медь-карбид кремния»

По электрическим свойствам карбид кремния относится к полупроводникам. Удельное электрическое сопротивление внутри кристаллов SiC лежит в пределах от 1 до 10 Ом*см, суммарное удельное сопротивление кристаллов, с учетом сопротивления поверхностного слоя имеет нелинейный характер: при больших плотностях тока (около 10^3 а / см²) суммарное удельное сопротивление составляет около 10 Ом*см, при малых плотностях тока (порядка 10^{-6} А/см²) оно возрастает до 10^6 Ом*см и более [91]. Электросопротивление карбида кремния зависит от температуры и изменяется в пределах $10\text{-}10^{-12}$ Ом*см⁻¹, характер температурной зависимости сопротивления карбида кремния представлен на рисунке 1.15 [92].

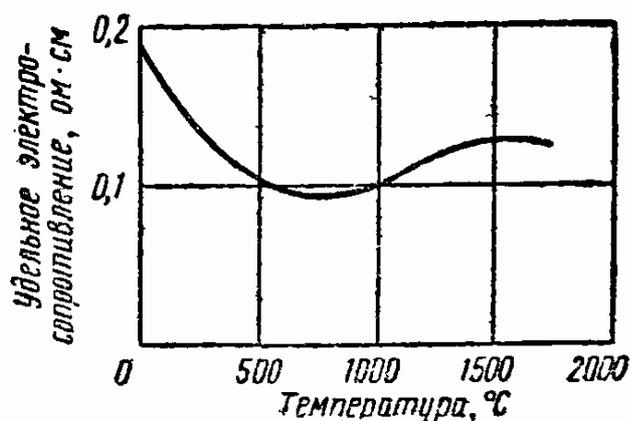


Рисунок 1.15 - Зависимость электросопротивления карбида кремния от температуры [92]

Рентгенографическое исследование карбида кремния, нагретого в вакууме, показало, что при температуре 2050°C α -SiC частично разлагается с выделением графита, при температуре 2150°C обнаружено полное разложение SiC [92].

1.3.2.2 Система «медь-карбосилицид титана»

Карбосилицид титана Ti_3SiC_2 относится к семейству тернарных соединений со слоистой структурой с общей формулой $M_{N+1}AX_N$, где $N = 1, 2$ или 3 , M – легкий переходный металл, A –

элемент главной подгруппы (в большинстве случаев IIIA и IVA), а X – углерод или азот. Плотнупакованные слои атомов титана чередуются со слоями атомов кремния, а атомы углерода занимают октаэдрические междуузлия между атомами титана. Более крупные, чем углеродные, атомы кремния располагаются в более просторных треугольных призмах. Соединения $M_{N+1}AX_N$ относятся к новому классу твердых веществ наноструктурных слоистых материалов [93,94].

Элементарная ячейка карбосилицида титана, рис. 1.16, состоит из двух формульных единиц Ti_3SiC_2 - карбидные слои $[Ti_3C_2]$ разделены атомными слоями кремния и слабо связаны друг с другом. Параметры решётки: $a = 3,0665 \text{ \AA}$, $c = 17,671 \text{ \AA}$, теоретическая плотность $4,52 \text{ г/см}^3$ [95], рис. 1.11. Связи «титан – углерод» обладают исключительной прочностью, так как являются преимущественно металлическими, с ковалентными и ионными составляющими. Связи «титан-кремний» слабы, что обуславливает высокую подвижность плотноупакованных слоёв титана, включающих атомы углерода, и позволяет производить сдвиг слоёв в базальной плоскости без макроскопического разрушения материала [93]. Так, в [96] установлено, что при комнатной температуре и высоком давлении (до 51 ГПа) в Ti_3SiC_2 длина оси c с ростом давления уменьшается быстрее, чем длина оси a , откуда следует, что вдоль оси c связи Ti–Si, расположенные параллельно оси c слабее, чем связи Ti–C, направленные вдоль оси a .

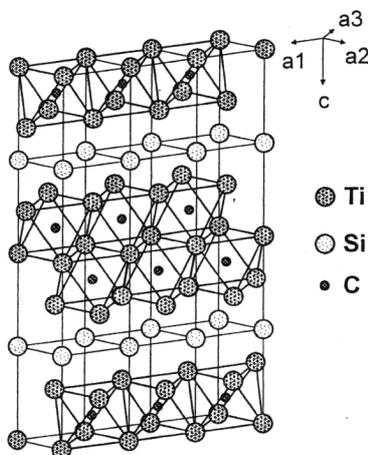


Рисунок 1.16 - Элементарная ячейка Ti_3SiC_2

Карбосилицид титана Ti_3SiC_2 является одним самых перспективных тугоплавких материалов с высокой прочностью, износостойкостью при повышенных температурах. Основные свойства карбосилицида титана представлены в таблице 1.10.

Теплопроводность карбосилицида титана с повышением температуры почти не изменяется, в отличие от карбида титана, табл. 1.11.

Высокая теплопроводность Ti_3SiC_2 обусловлена его хорошей электрической проводимостью; его удельное сопротивление при комнатной температуре (ρ_{300}) составляет 0,21 – 0,227 мкОм·м. Как и для металлов, удельное сопротивление линейно падает с понижением температуры [97].

Таблица 1.10 – Свойства карбосилицида титана

Свойство	Значение
Плотность	4.53 г/см ³
Теплопроводность	34 Вт/м·К [98,99]
Коэффициент теплового расширения (25 – 1000 С)	Вдоль оси <i>a</i> $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ Вдоль оси <i>c</i> $9,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [93]
Удельное электросопротивление	$0,227 \pm 0,003 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [100]
Твердость по Виккерсу	4 – 5 ГПа
Предел прочности при сжатии	1.1 ГПа
Модуль Юнга	325 ГПа [93]
Трещиностойкость K_{IC}	$\sim 10 \text{ МПа} / \text{м}^{1/2}$
Температура эксплуатации в окислительных средах	1400–1600 °С [93,99]

Таблица 1.11 – Полная теплопроводность карбосилицида титана в сравнении с карбидом титана [97]

Соединение	$k_{\text{полн}}$, Вт/м·К	
	300 К	1300 К
Ti_3SiC_2	34	33
TiC_x	33,5	39
$TiC_{0,96}$	14,4	33,4

Удельное сопротивление Ti_3SiC_2 ниже, чем у титана и значительно ниже, чем у большинства керамических материалов. Замечательной особенностью карбосилицида титана является независимость его удельного электросопротивления от температуры, как у большинства карбидов, рис. 1.17 [101]. Так как система Ti_3SiC_2 находится в состоянии смешанной проводимости *n/p*-типа, то сопротивление карбосилицида титана сильно зависит от небольших изменений дефектности и небольших отклонений от заданного химического состава [97].

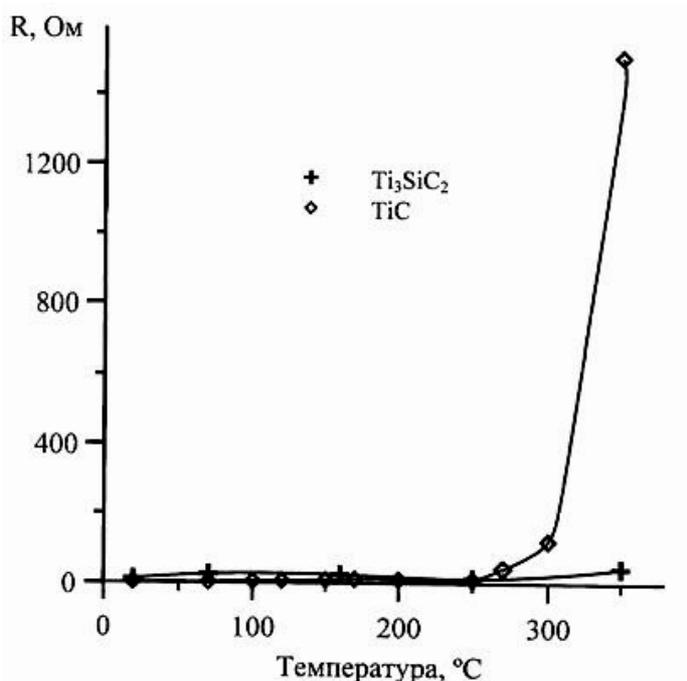
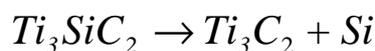


Рисунок 1.17 – Зависимость электросопротивления карбида титана и карбосилицида титана от температуры [101]

Карбосилицид титана Ti_3SiC_2 , как и все тернарные соединения состава $M_{N+1}AX_N$, разлагается по следующей перитектической реакции [93]:



Температура разложения карбосилицида титана более 2300 °C и может понижаться при наличии примесей.

Карбосилицид титана обладает высокой стойкостью к термоудару, в отличие от большинства хрупких твердых, которые тел при быстром охлаждении растрескиваются, а также от металлов, которые невосприимчивы к термоудару, поскольку способны к рассеиванию температурных напряжений путем пластической деформации. Быстрое охлаждение образцов Ti_3SiC_2 , нагретых до 1400 °C, погружением в воду до комнатной температуры не только не снижает их прочность на изгиб, но даже способствует ее небольшому повышению [102].

Методы получения карбосилицида титана – реакционное спекание [103,104] и механическое легирование [105]. При реакционном спекании предварительно измельченные порошки титана, углерода и карбида кремния, взятого в избытке, смешиваются и нагреваются в вакууме до температур 1350-1400 °C. Получившийся пористый спек измельчают.

Взаимодействие карбосилицида титана с медью активно изучается в последние годы. Так, в системе $\text{Cu} / \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ методом лежащей капли в вакууме измерен краевой угол смачивания между Cu и Ti_3SiC_2 , который уменьшался с 95 до 15° при повышении температуры с 1089 до 1270°C . На границе раздела сформировались различные реакционные слои, состоящие из Cu , TiC_x , Ti_3SiC_2 и Cu_xSi_y -интерметаллидов. Установлено, что образование межфазных слоев способствовало улучшению смачиваемости системы, а растворение Si из Ti_3SiC_2 в расплавленной Cu при высокой температуре играет доминирующую роль в улучшении смачивания системы $\text{Cu} / \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ [106].

Композиционные материалы системы $\text{Cu} / \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ с 1,25, 2,5 и 5% по массе Ti_3SiC_2 получают теплым уплотнением, которое является простым и экономичным процессом формования при давлении 700 МПа при 145°C , а затем спеканием при 1000°C в атмосфере диссоциированного аммиака в течение 60 минут. Плотность, электропроводность и предел прочности при растяжении с увеличением концентрации частиц Ti_3SiC_2 понижаются, в то время как твердость возрастает. Показано, что небольшое количество Ti_3SiC_2 (1,25% по массе) частиц может увеличить твердость композитного материала без существенной потери электропроводности [107].

После плазменно-искрового спекания материала $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$ (3 и 5 об. % карбосилицида) при температуре 850°C достигнута плотность 92-95 %. Установлено, что параметр решетки меди увеличивается, а электропроводность уменьшается (34 и 21 % от электропроводности меди) [108].

Исследовано химическое взаимодействие и устойчивость в системе $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 - \text{Cu}$ в диапазоне температур $900\text{-}1070^\circ \text{C}$. Результаты показали, что медь реагирует с Ti_3SiC_2 выше 900°C , и состав продуктов реакции зависит от температуры реакции и соотношения масс Cu и Ti_3SiC_2 . При низком содержании Ti_3SiC_2 или температуре ниже 1000°C сформировался твердый раствор $\text{Cu}(\text{Si})$ и TiC_x , в то время как при высокой температуре и высоком содержании Ti_3SiC_2 - интерметаллические соединения, такие как Cu_5Si , $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ и $(\text{Cu}, \text{Si})\eta'$, а также TiC_x . Было обнаружено, что реакции растворения кремния в меди с образованием твердого раствора $\text{Cu}(\text{Si})$ или Cu-Si интерметаллических соединений происходят при деинтеркаляции Si из Ti_3SiC_2 . TiC_x всегда присутствует как продукт разложения Ti_3SiC_2 [109].

В работе [110] отмечено, что Ti_3SiC_2 способен заменить графит в новом классе самосмазывающихся материалов для электрических скользящих контактов. Материалы получали путем смешивания порошка меди с 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 40 % по массе Ti_3SiC_2 и спекали методом SPS при 750°C или ниже без изменения фазового состава, но когда температура спекания достигла 800°C , то образовались значительные количества SiC , TiC и TiSi_2 . При более высоких температурах ($900 - 1070^\circ \text{C}$) деинтеркалирование Si из Ti_3SiC_2

приводит к образованию Cu (Si) в виде твердого раствора или Cu-Si в виде интерметаллических соединений. Показано, что разложение Ti_3SiC_2 приводит к образованию TiC и/или других карбидов и силицидов, которые ухудшают антифрикционные свойства композитов. Однако, спекание при высокой температуре (свыше 900 °C) является более предпочтительным, так как плотность и механические свойства композитов Cu - Ti_3SiC_2 могут быть значительно улучшены, а их проводимость существенно не снижается [110].

Для достижения лучшей уплотняемости при спекании может быть использовано покрытие медью частиц карбосилицида [111].

В работе [112] показано, что механические свойства композитов Cu-30 об. % Ti_3SiC_2 , полученных методом горячего прессования, лучше, чем при вакуумном спекании. Относительные плотности композитов, полученных методом горячего прессования при 930 °C в течение 2 ч – 100 %, и 98,4 % для композитов, полученных путем вакуумного спекания при 1250 °C в течение 1 часа. Сопротивление и твердость по Виккерсу композитов уменьшается с увеличением температуры спекания, в то время как плотность увеличивается [112].

Таким образом, анализ литературы показал перспективность применения наукоемких технологий обработки материалов, в том числе технологий, основанных на физико-химических методах обработки, а для повышения качества и производительности обработки современных промышленных металлических и керамических материалов в первую очередь необходимо повышать износостойкость материалов инструментов для электроэрозионного прошивного инструмента, а также оптимизировать режимы обработки [113].

Улучшение эксплуатационных свойств материалов электродов-инструментов может быть достигнуто при использовании композиционных порошковых материалов.

2 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Постановка задачи

Анализ литературных источников показал, что при выборе материала электрода-инструмента принимают во внимание его эрозионную стойкость, удельную проводимость, возможность изготовления инструмента требуемой формы с минимальными затратами, стоимость, прочность, коррозионную стойкость, отсутствие вредных для здоровья обслуживающего персонала выделений под действием высоких температур при разряде. Электроды-инструменты из композиционных материалов на основе меди с добавлением вольфрама, карбидов, нитридов и т. д. могут быть использованы практически на всех режимах ЭЭО, обеспечивая высокую производительность.

В настоящее время разработан ряд износостойких композиционных материалов для электродов-инструментов, однако промышленное применение находит ограниченное число материалов – основными материалами являются медь, графит и медь-вольфрам. Повышенной стойкостью обладают материалы на основе меди, содержащие графит (до 90 мас. %), нитрид титана, борид титана, карбид циркония (30 об. %), молибден (до 63 об.%), а также электроды с керамическими и металлическими покрытиями.

Для улучшения свойств электродов перспективными тугоплавкими добавками могут быть карбид кремния, электросопротивление которого уменьшается при повышении температуры; карбосилицид титана, электросопротивление и теплопроводность которого стабильны в диапазоне рабочих температур ЭЭО при высокой стойкости к тепловому удару, а также хром и графит, которые традиционно применяются для изготовления электротехнических материалов, однако, в ЭЭО использование их широко не распространено; в связи с имеющимся в настоящее время разнообразием углеродных структур возникает необходимость исследования их структуры, свойств и применения для изготовления электродов.

В большинстве случаев для изготовления электродов используются высокоэнергетические и трудоемкие операции. В изученной литературе содержатся сведения о влиянии состава электрода и режимов обработки на эксплуатационные свойства электрода, но изучения механизма работы электрода, его разрушения и принципов создания эрозионностойкого материала для электрода-инструмента не приводится. Также не

обнаружены сведения о микроструктурах электродов и использованных для их изготовления порошков.

В связи с появлением в последние годы ряда новых, еще не исследованных порошков тугоплавких фаз, которые могли бы улучшить эксплуатационные свойства электродов-инструментов, актуальной является задача изучения физико-химического взаимодействия в новых композиционных материалах и выявления влияния структуры на свойства материалов для электродов.

Цель работы - разработка композиционных материалов электродов-инструментов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для электроэрозионной обработки методом прошивки металлических сплавов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать формирование структуры в порошковых материалах на основе меди с углеродными формами: «медь-коллоидный графит», «медь-терморасширенный графит», «медь-углеродные нанотрубки»;

- исследовать формирование структуры в системах с керамическими частицами: «медь-карбосилицид титана», «медь-карбид титана», «медь-карбид кремния», «медь-карбонитрид кремния»;

- выявить зависимость физико-механических свойств и относительной эрозионной износостойкости композиционных электродов-инструментов на основе меди от их состава и структуры;

- исследовать влияние параметров ЭЭО на микроструктуру материала в зоне обработки, размеры и форму отверстия, а также на шероховатость обрабатываемой поверхности.

2.2 Методики эксперимента и исследований

2.2.1 Методики изготовления образцов

Электроды из композиционных порошковых материалов

Для изготовления электродов из композиционных материалов использованы порошки меди ПМС-1 (ГОСТ 49-60-75), хрома ПХ-1С (ГОСТ14-1-1474-75), молибдена МПЧ (ТУ 48-19-69-80), вольфрама ПВ-0 (ТУ 48-19-101-84) твердого сплава ВК-8 (92 % карбида вольфрама) (ГОСТ 3882-74), карбонитрида титана КНТ-20-80 (ТУ МИХМ-2009), карбида титана углетермического (ТУ 6-09-492-75), карбида кремния зеленый 64С (ГОСТ 3647),

карбосилицида титана, полученного методом реакционного спекания в Институте химии Коми НЦ УрОРАН, ультрадисперсный медный порошок ПМВД-0, полученный методом газофазной конденсации по ТУ 1790 – 040 – 12288779 – 2005, препарат сухого коллоидного графита марки С-1 (ТУ 113-08-48-63-90), материал углеродный наноструктурный «Таунит МД» (ТУ 2166-001-02069289-2007), порошок терморасширенного графита производства ОАО «Новомет-Силур» [114]. Порошок меди смешивали с порошками тугоплавких фаз в смесителе со смещенной осью вращения в течение 4 часов. Из смесей на основе ПМС-1 на прессе П-125 прессовали образцы размером 6х6х50 мм при давлении 600 МПа, затем образцы отжигали в вакуумной печи при температуре 700 °С и проводили повторное прессование при 600 МПа. Прессовки окончательно спекали в вакуумной печи при температуре 1070±10 °С, 2 часа. Плазменно-искровое спекание КМ проводили на установке «Dr. Synter SPS-1050b» в атмосфере аргона при температуре 900 °С и давлении 30 МПа при скорости нагрева 50-80 °/мин с выдержкой 5 мин.

Из смесей на основе ПМВД на прессе П-125 прессовали образцы размером 6х6х50 мм при давлении 400 МПа, отжигали в водороде при температуре 380 °С и проводили повторное прессование при 600 МПа; прессовки окончательно спекали в вакуумной печи при температуре 900 °С, 2 часа.

Электроды с покрытием

Нанесение покрытия производилось на предварительно очищенную поверхность заготовки ЭИ. Покрытие наносили методом термического испарения в вакууме [115] на установке термического нанесения покрытий (УТНП) «Чайка», модернизированной для данного эксперимента [116, 117]. Для равномерного нанесения покрытия на цилиндрическую заготовку ЭИ без ее вращения в процессе нанесения была использована схема коаксиального спирального испарителя с расположением заготовки ЭИ по оси симметрии испарителя. При такой схеме испарения материала испаритель выполняет две функции – источника материала для покрытия и нагревателя для поверхности заготовки. Крепление заготовки осуществлялось пружинным зажимом за нерабочий конец.

Испаритель был выполнен из молибденовой проволоки диаметром 1 мм в виде спирали и навитой на него медной испаряемой проволоки диаметром 0,1 мм из меди М0 из 8 витков, диаметр витка 24 мм. Нагрев испарителя осуществлялся от блока постоянного напряжения БЛ БНН-152 (напряжение 6 В, пределы регулирования тока 0-50А). Нагрев испарителя и детали в процессе нанесения покрытия проводился в 2 этапа:

- после откачки вакуума в рабочей камере до давления ниже 10^{-2} Па нагрев до $T = 400-500$ °С для испарения остаточных загрязнений и сорбированной воды с поверхности испарителя и заготовки, а также предварительного прогрева поверхности заготовки, выдержка 5-10 мин;

- нагрев до рекомендуемой температуры испарения [118], выдержка 5-10 мин, или до полного испарения материала.

Контроль температуры испарителя и заготовки осуществлялся измерительным комплексом в составе 2х термопар ХА(К) и измерительного блока «Термодат 12К3» и инфракрасного термометра «Термикс-1500».

Контроль давления в вакуумной камере в процессе откачки и нанесения покрытия осуществлялся датчиками ПМТ-2 (термопарный) и ПМИ-2 (ионизационный) и вакуумметром ионизационно-термопарным ВИТ-2. Величина давления в процессе нанесения покрытия составляла $4-8 \cdot 10^{-3}$ Па.

Толщина получаемого медного покрытия определялась гравиметрическим методом (1) и методом прямого измерения [119]:

$$\delta_{\text{ср}} = (G_{\text{из1}} - G_{\text{из2}}) / S\gamma_{\text{пк}}; \quad (1)$$

где $G_{\text{из1}}$, $G_{\text{из2}}$ – масса изделия исходного и с покрытием соответственно; S – площадь поверхности изделия с покрытием; $\gamma_{\text{пк}}$ – плотность материала покрытия.

2.2.2 Методика измерения плотности и пористости

Плотность композиционных материалов определяли на образцах размерами 6×6×50 расчетным методом по стандартной методике (ГОСТ 18898-89). Массу измеряли на аналитических весах ВЛА-200 с точностью 0,0001 г.

2.2.3 Методика измерения твердости

Твердость спеченных образцов измеряли с помощью пресса Бринелля в соответствии с ГОСТ 9012-59. Использовали индентор с диаметром 5 мм, нагрузку 750 кг, выдержка под нагрузкой была 30 с.

2.2.4 Методика измерения электросопротивления

Электропроводность измеряли на цифровом программируемом миллиомметре GOM-802 на образцах размерами 6х6х50 мм. Рассчитывали удельное электросопротивление как:

$$R = \rho l / S \quad (2),$$

где R – сопротивление проводника, Ом; ρ – удельное электросопротивление, Ом; l – длина проводника, м; S – площадь поперечного сечения проводника, мм².

2.2.5 Методика измерения предела прочности на изгиб

Испытания на прочность при трехточечном изгибе образцов 6х6х50 мм без трещины производили на машине FP 10/1 по ГОСТ 18227- 85 со скоростью нагружения 2 мм/мин, расстояние между опорами 40 мм.

Нагрузку прикладывали сосредоточенной силой на середине расстояния между опорами. Предел прочности на изгиб рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = M/W \quad (3)$$

где $\sigma_{\text{изг}}$ – предел прочности на изгиб, МПа; M - изгибающий момент, Нм; W - момент сопротивления изгибу, м³.

Изгибающий момент определяли, исходя из действующей схемы испытания, и используемого приспособления и составлял:

$$M = PL / 4 \quad (4)$$

где M – изгибающий момент, Нм; P – разрушающая нагрузка, Н; L - расстояние между опорами, м.

Момент сопротивления изгибу для образца прямоугольного сечения вычисляли из формулы:

$$W = bh^2/6 \quad (5)$$

где W - момент сопротивления изгибу, м³; b - ширина поперечного сечения образца, м; h - высота поперечного образца, м.

2.2.6 Методика исследования относительной эрозионной стойкости и производительности электрода-инструмента при ЭЭО

Испытания эксплуатационных свойств электродов проводили на электроэрозионном прошивочном станке Electronica Smart CNC. В качестве рабочей жидкости использовалось масло EDM Oil – IPOL SEO 450.

Энергию импульса $W_{\text{и}}$ рассчитывали как [2, 18]:

$$W_{\text{и}} = IU t_{\text{он}}, \quad (6)$$

где I – сила тока, А; U – напряжение, В; $t_{\text{он}}$ – длительность импульса, с.

Измеряли износ электрода и заготовки и вычисляли относительный износ инструмента относительный износ как

$$\gamma = V_{\text{ин}} / V_3 \quad (7),$$

где $V_{\text{ин}}$ – объемный износ инструмента, мм³; V_3 – объемный износ заготовки, мм³ [2, 18, 26].

Производительность определяли как отношение времени работы инструмента к объему выработанного материала, мм³/мин.

Измерение шероховатости обработанной поверхности проводилось на профилометре «Mahr Perthometer S2» по ГОСТ 2789-73.

2.2.7 Методика проведения Рамановской спектроскопии

Рамановские спектры (спектры комбинационного рассеяния) образцов получали на многофункциональном дисперсионном спектрометре комбинационного рассеяния света «Senterra». Длина волны возбуждающего лазера составляла 532 нм.

2.2.8 Методика рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в Fe K_{α} - излучении и «XRD-6000 Shimadzu» в Cu K_{α} - излучении. Идентификация фазового состава была выполнена по справочным таблицам [120] и картотеке Международного центра дифрактометрических измерений [121] с помощью программного обеспечения «*Crystallographica Search-Match Version 2, 0, 3, 1*», Copyright © 1996-1999, Oxford Cryosystems.

2.2.9 Определение количества углерода

Количественный анализ содержания углерода в композиционных материалах проводили по ГОСТ 12344-88 кулонометрическим методом на приборе «АУС-8144».

Образец сжигали в струе кислорода, углекислый газ поглощался раствором перхлората бария с известным значением $pH(a)$ по реакции:



При этом рН раствора изменялся до значения (a^*). Затем раствор подвергали электролизу до тех пор, пока исходное значение $pH(a)$ не восстановится, при этом изменялось количество электричества.

Так как электролиз производился с помощью импульсов тока, а количество электричества для каждого импульса поддерживалось постоянным, то счетчик показывал количество электричества в цифровой форме. Количество электричества за один импульс соответствовало $0,5 \cdot 10^{-6}$ грамм углерода и показания счетчика были однозначно связаны с содержанием углерода в стали.

Содержание свободного углерода определяли по ГОСТ 22536.1–88.

Относительная погрешность метода - не более 1,2 % при содержании углерода в пробе до 1,5 %.

2.2.10 Методика металлографического анализа

Микроструктуру образцов исследовали на шлифах, приготовленных по методике [122]. Шлифы сталей травили химическим реактивом, содержащим 2-4 % HNO_3 в этиловом спирте. Шлифы композиционных материалов на основе меди травили составом: 100 мл воды, 30 мл соляной кислоты, 5 г хлорида железа [123]. Структуру частиц, микроструктуру и зеренную структуру спеченных образцов изучали на оптическом микроскопе «AXIOVERT 40 MAT» при увеличении 50-500, электронном сканирующем микроскопе «Tescan Vega 3 SEM» (Tescan), совмещенного с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 (Oxford Instruments), на полированных и травленных шлифах, а также в изломах. Количественные характеристики микроструктуры порошковых материалов определяли металлографическим методом при увеличении 100 - 200 на микроскопе «Метам-ЛВ» с системой цифровой обработки изображения «Видеотест 4»: на поле шлифа выбирали область, содержащую от 200 до 1000 объектов исследования (поры, зерна, частицы). В выбранной области определяли следующие параметры: размер и фактор формы, удельную поверхность (отношение суммарного периметра фаз к их суммарной площади), среднее эффективное межчастичное расстояние. Относительная погрешность измерений была 10-15%.

Микротвердость (HV) измеряли на ПМТ-3 при нагрузке 0,2-0,5 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76, погрешность измерений 10 %.

2.2.11 Статистическая обработка результатов исследований

Статистическую обработку результатов исследований проводили с принятым уровнем значимости 0,05, чему соответствует доверительная вероятность 0,95. При среднем количестве измерений $N=5$ критерий распределения Стьюдента равнялся 2,78.

Средние значения измеряемых величин определяли по результатам испытаний пяти образцов. Доверительный интервал рассчитывали по формуле:

$$\delta = \frac{t_{0,95} \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (8)$$

где $t_{0,95}$ - коэффициент Стьюдента; S - среднее квадратичное отклонение; n - число замеров.

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - x^*)^2}, \quad (9)$$

где x_i - текущее значение величины; x^* - среднее значение величины.

Исключение грубых ошибок проводилось по критерию Стьюдента:

$$\frac{|x^* - x^n|}{S} > t_{0,95}, \quad (10)$$

где x^* - среднее значение величины; x^n - проверяемое значение величины; $t_{0,95}$ - коэффициент Стьюдента.

Значения S и x^* вычисляли без учета проверяемого результата.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ «МЕДЬ-УГЛЕРОДНЫЕ ФАЗЫ»

3.1 Исследование влияния дисперсности медного порошка на физико-механические свойства спеченного материала

Для экспериментов использовали электролитический порошок меди марки ПМС-1, полученный в соответствии с ГОСТ 4960-75 на ОАО «Уралэлектромедь», п. В. Пышма Свердловской обл., распыленный порошок 21GSG 100/2, полученный по ТУ 48-1318-02-89 на ООО «УЭМ-ЭККА», п. В. Пышма Свердловской обл., и ультрадисперсный медный порошок ПМВД-0, полученный методом газофазной конденсации по ТУ 1790 – 040 – 12288779 – 2005 на заводе Научно-производственного предприятия «Высокодисперсные металлические порошки» (ВМП), г. Екатеринбург, таблица 3.1.

Таблица 3.1 - Характеристики порошков меди

Порошок	Гранулометрический состав, мкм	Содержание кислорода, %	Хим. состав	Насыпная плотность, г/см ³
Электролитический ПМС-1	< 100 - 99.5 % < 71 - 90 % < 45 - 65-80 %	Не более 0,2 %	Cu>99.5 Fe<0.18 Sb<0.005 Pb<0.05	1,25-1,9
Распыленный 21GSG 100/2	>200 - следы >160 - < 0.4 % >100- остальное >40 - 42-53 %	Не более 0,01 %	Cu>99.35 Mg<0.2 Sn<0.1 Pb<0.1	2,72-2,88
Газофазно осажденный ПМВД-0	Менее 0,150	Более 5 %	Cu>99.96	0,1

При изготовлении спеченных медных образцов применялись стандартные технологические приемы порошковой металлургии. Образцы, приготовленные из порошков ПМС – 1 и 21GSG 100/2 прессовали при давлении 400 МПа и спекали в атмосфере водорода при 1100 °С в течение 2 часов. Нанопорошки ПМВД-0 прессовали в стальных пресс-формах

при давлении 50-200 МПа, прессовки предварительно восстанавливали в атмосфере осушенного водорода при температуре 380 °С и затем спекали при температуре 1050 °С в течение 2 часов. Так как частицы порошка ПМВД-0 покрыты слоем оксида CuO толщиной 5÷6 нм [124], то при нагреве в водороде в интервале температур 230 – 330 °С оксид интенсивно восстанавливался и выделялся водяной пар. Образование ювенильных металлических поверхностей контакта между частицами обычно способствует активации спекания, однако выделение газов из прессовки может приводить к разрушению металлического каркаса и образованию крупных пор в металле. Поэтому, чтобы обеспечить пути для испарения воды при восстановлении поверхностных оксидов, было понижено давление прессования. Таким образом, пористость после отжига снизилась на 20-30 % для всех образцов, вне зависимости от давления прессования, а после окончательного спекания предварительно восстановленных прессовок пористость понизилась до 3 %, табл. 3.2.

Таблица 3.2 – Свойства спеченных из ПМВД-0 медных образцов в зависимости от давления прессования

№	Давление прессования, МПа	НВ	Усадка, %	Пористость, %	Удельное электросопротивление, Ом·м
1	50	380	60	3	0,018
2	100	420	55	9	0,020
4	200	440	45	20	0,022

Твердость была выше у менее плотных образцов, полученных при более высоких давлениях прессования, видимо из-за неполного удаления оксидных пленок. Спеченный материал из нанодисперсного порошка меди отличался практически нулевой пористостью, на порядок более мелким зерном и, благодаря удалению примесей при отжиге, значением удельного электросопротивления на уровне справочных значений для литой меди, однако, менее технологичен – требуется восстановительный отжиг, а усадка при спекании достигает до 60 %.

Медные порошки с микроразмерными частицами обладают хорошей прессуемостью, однако, пористость после спекания остается высокой – 13 - 20 %, табл. 3.3.

Относительно новый распыленный порошок меди для электротехнических материалов оказался менее пригоден, чем электролитический. Содержание примесей в электролитическом порошке по сравнению с распыленным, было меньше, поэтому качество срачивания частиц было лучше и прочностные свойства, не смотря на более высокую пористость, были выше, а удельное электросопротивление – меньше.

Таблица 3.3 – Свойства спеченных материалов из медных порошков

Параметр	ПМС-1	21GSG 100/2	ПМВД-0
Давление прессования, МПа	400	400	50
Пористость прессовки, %	21	21	57
Пористость спеченных образцов, %	20	13	3
Усадка, об. %	1	8	60
Микротвердость, МПа	670	600	610
Средний размер зерна, мкм	22	50	2,3
Ударная вязкость, кДж/м ²	260	200	-
Предел прочности при растяжении, МПа	100	150	-
Относительное удлинение, %	6,7	10,0	-
Удельное электросопротивление, Ом·м	0,021	0,030	0,018
Твердость НВ, МПа	420	580	380

Композиционные материалы, содержащие коллоидный и терморасширенный графит были выполнены на основе электролитического порошка ПМС-1, а содержащие «Таунит МД» - на основе конденсированного нанодисперсного порошка ПМВД-0.

3.2 Исследование структурно-фазового состава углеродных фаз и спеченных композиционных материалов «медь-углеродные фазы»

Структура спеченных материалов систем «медь-углеродные фазы» состоит из медной основы, пор и дисперсных частиц углеродных фаз. Микротвердость медной основы в материалах на основе электролитического порошка меди составила 730 МПа, на основе нанодисперсного газофазного - 540 МПа, так как он был предварительно восстановлен в водороде и содержал меньше примесей. В изломах спеченных материалов частицы углеродных фаз хорошо различимы, рис. 3.1. В материалах, содержащих графит, видны частицы чешуйчатого коллоидного графита, рис. 3.1а и чешуйки терморасширенного графита с хорошо различимыми «закрученными» графеновыми плоскостями, рис. 3.1б, в.

На изломе материала, содержащего таунит, хорошо видны тонкие углеродные нити, сохранившие исходную форму и размеры, рис. 3.1г, д, е. Кроме того, на концах и на сгибах углеродных нанотрубок (УНТ) имеются нанодисперсные частицы другой фазы, отличной от УНТ, возможно, металла. В изломе видны каплеобразные и шарообразные образования меди

диаметром около 1 мкм на «подложке» из таунита, рис. 3.1д, е. Содержание углерода в материалах с углеродными фазами после спекания уменьшилось незначительно (примерно на 5 %) от исходного, табл. 3.4.

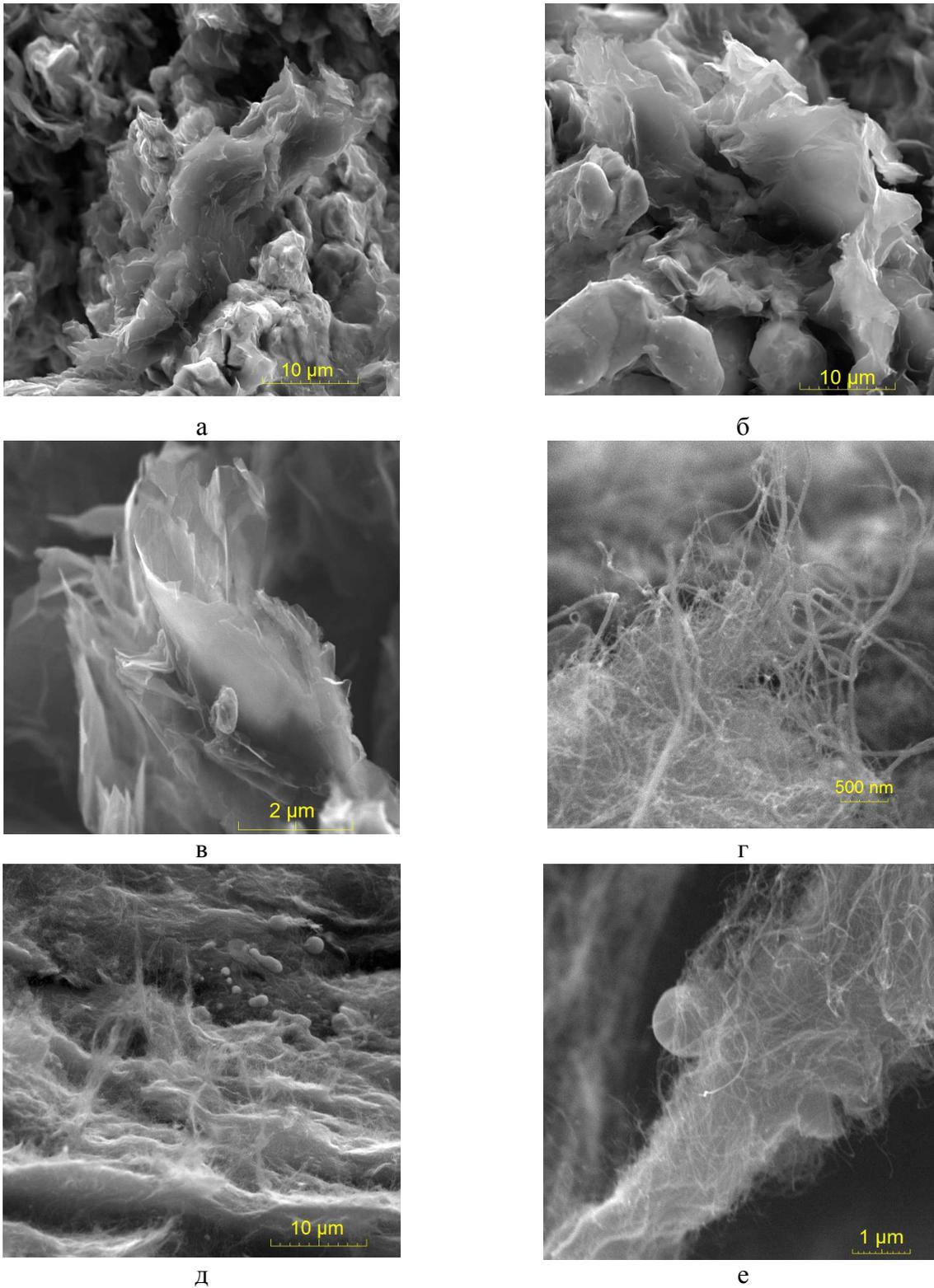


Рисунок 3.1 - Фрактограммы спеченных материалов, а - «медь-коллоидный графит», б, в - «медь-терморасширенный графит», г, д, е - «медь-углеродные нанотрубки»

Таблица 3.4 - Содержание углерода в КМ после спекания

№	Состав	Содержание углерода, масс. %
1	медь- 0,4 об. % графита С-1	0,095
2	медь- 4 об. % графита С-1	0,93
3	медь- 20 об. % графита С-1	4,82
4	медь- 0,4 об. % ТРГ	0,090
5	медь- 4 об. % ТРГ	0,91
6	медь- 20 об. % ТРГ	4,73
7	медь- 0,8 об. % УНТ	0,07
8	медь- 2,4 об. % УНТ	0,023

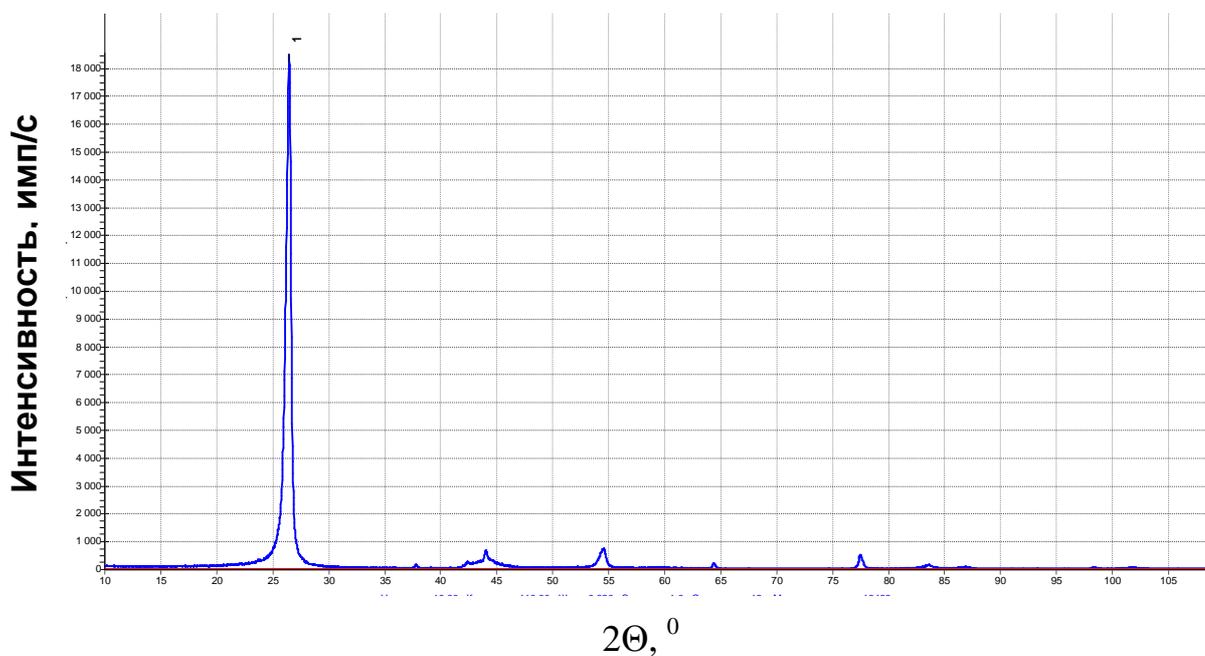
На дифрактограмме порошка коллоидного графита С-1 присутствуют рефлексы, относящиеся к графиту и карбиду кремния, который может быть примесью природного графита - исходного материала для С-1, рис. 3.2а, табл. 3.5а. Межплоскостные расстояния по оси c составляют 0,672 нм.

Стандартная дифрактограмма, снятая в излучении $\text{Cu } K_{\alpha}$ - излучении в режиме сканирования при скорости 2 град/мин, рис. 3.2б, композиции «Cu -20 об.% коллоидного графита» показывает наличие, кроме линий меди, наиболее интенсивную линию графита (002), рис. 3.5 б, табл. 3.6. Фиксируется также слабая линия от угла $2\Theta = 12,4^{\circ}$, которую можно идентифицировать как рефлекс от плоскости (001) видоизмененной решетки графита.

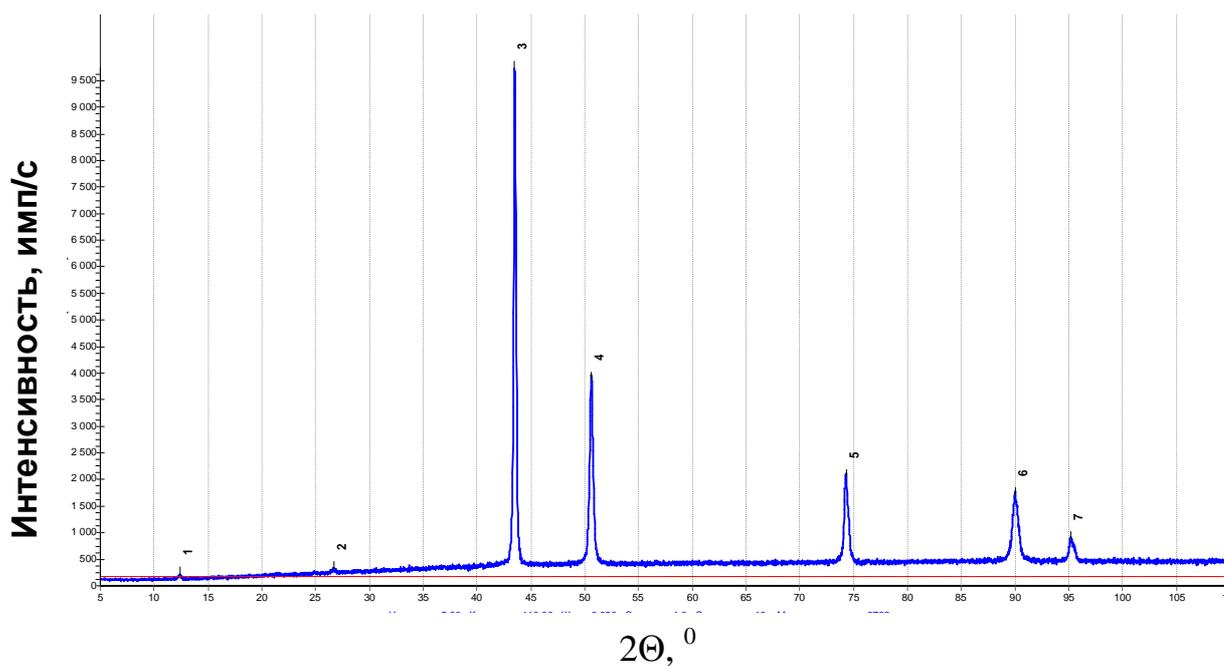
Обнаруженные рентгенофазовым анализом спеченного композиционного материала «медь - коллоидный графит» дополнительные рефлексы соответствуют рефлексам, описанным в работе [62], табл. 3.7. Авторами [62] установлено образование интеркалированных соединений графита и расплавленной меди, результатом которого после выхода ионов меди из межслоевых пространств графита является гофрирование графеновых плоскостей с образованием sp^3 -связей (около 5 %), рис. 3.4.

Признаками образования «алмазных» связей является появление дополнительных рефлексов на дифрактограмме графита с нечетным l (001) и (003) и раздвоение некоторых существующих рефлексов (002), (004), (006).

Учитывая способ предварительной обработки графита кислотами и высокую упругость паров меди, образование интеркалированных соединений с медью при предплавильной температуре, вполне вероятно. Причем, в исходном коллоидном графите признаков образования sp^3 -связей методом рентгенофазового анализа при съемке с малой скоростью не обнаружено.



а



б

Рисунок 3.2 - Дифрактограммы порошка графита С-1 (а) и спеченного порошкового материала «медь- 20 об. % графита С-1» (б)

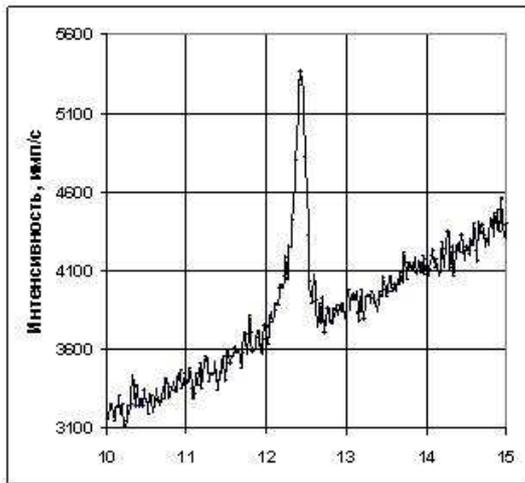
Остальные линии, идентифицированные в статье [62] как линии отражения от плоскостей (003), (004) и (006) при аналогичной съемке в соответствующих интервалах углов (40-43), (53-56) и (87.06-87.28) не обнаруживаются, что можно объяснить их относительно слабой интенсивностью на дифрактограммах композита с объемной долей графита всего 20 %.

Таблица 3.5 - Межплоскостные расстояния в порошке коллоидного графита С-1

№	Рефлексы графита С-1			Рефлексы графита [121, PDF 12-212]			Рефлексы карбида кремния [121], PDF 49-1623]	
	2 θ , град.	<i>D</i> , Å	Интенсивность, %	<i>D</i> , Å	Интенсивность, %	Индексы плоскости <i>hkl</i>	<i>D</i> , Å	Интенсивность, %
1	26.46	3.37	100.000	3.3700	100	002		
2	37.80	2.38	0.862				2.3970	15
3	42.40	2.13	1.246	2.1320	2	100		
4	44.02	2.06	3.514				2.0550	100
5	44.62	2.03	1.653	2.0360	3	101		
6	54.54	1.68	3.965	1.6820	8	004		
7	59.86	1.55	0.379	1.5410	2	103		
8	64.38	1.45	1.104				1.4460	41
9	77.46	1.23	2.663	1.2320	6	110	1.2320	18
10	83.60	1.16	0.763	1.1550	6	112		
11	86.86	1.12	0.357	1.1200	2	006		
12	98.26	1.02	0.434				1.0180	7
13	101.80	0.99	0.291	0,988				

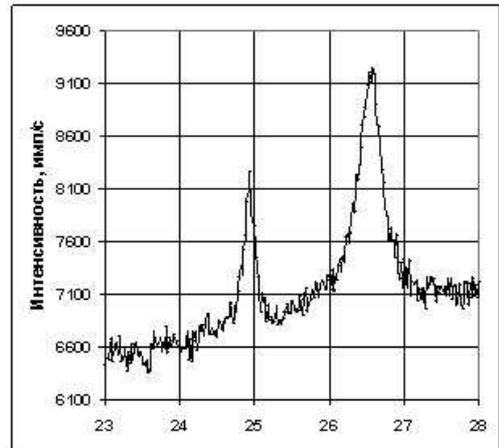
Таблица 3.6 - Межплоскостные расстояния спеченного порошкового материала «медь- 20 об. % графита С-1»

Рефлекс	2 Θ , °	<i>d</i> , нм		<i>I</i> отн., %
		графит	медь	
1	12.40	7.14		0.450
2	26.70	3.34		1.558
3	43.50		2.08	100.000
4	50.62		1.80	38.835
5	74.30		1.28	19.517
6	90.00		1.09	16.138
7	95.20		1.04	7.374



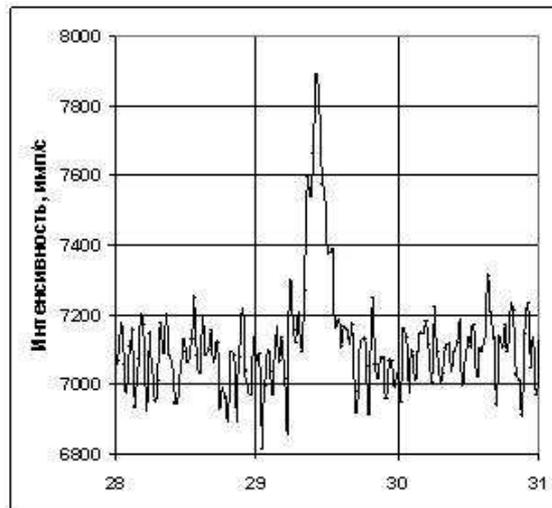
2θ

а



2θ

б



2θ

в

Рисунок 3.3 - Дифрактограммы спеченного материала «медь - 20 об.% коллоидного графита С-1» в интервалах 2θ , а – $10-15^\circ$, б – $23-28^\circ$, в- $28-31^\circ$

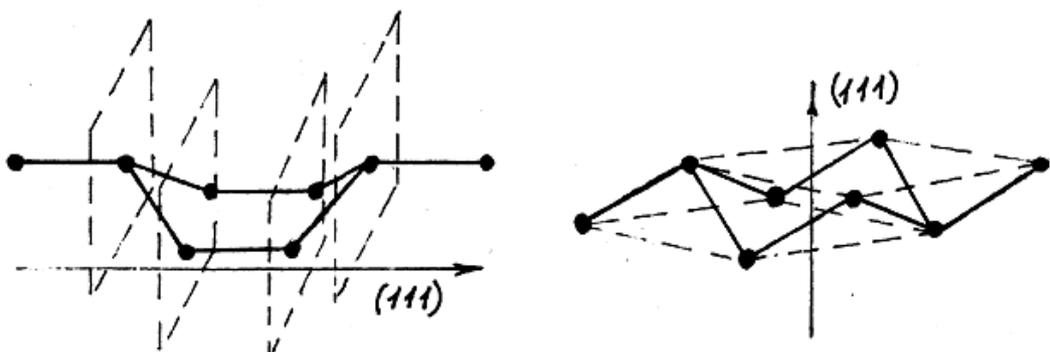


Рисунок 3.4 - Возможные варианты «гофрировки» плоскости 001 графита при интеркаливании медью [62]

Обнаружено ослабление интенсивности линий графита не пропорционально объемной доле, а в большей степени, причиной которого может быть сильно отражающий материал медной матрицы, который экранирует частицы графита, лежащие в слоях на глубине порядка 0,1 мм, в то время как при рентгенографировании чистого графита возможно получение отражений в более толстом слое.

Тем не менее, полученные данные, табл. 3.7, показывают неплохое совпадение с данными работы [62] и качественно подтверждают результаты [62].

Таблица 3.7 - Межплоскостные расстояния спеченного порошкового материала «медь- 20 об. % графита С-1»

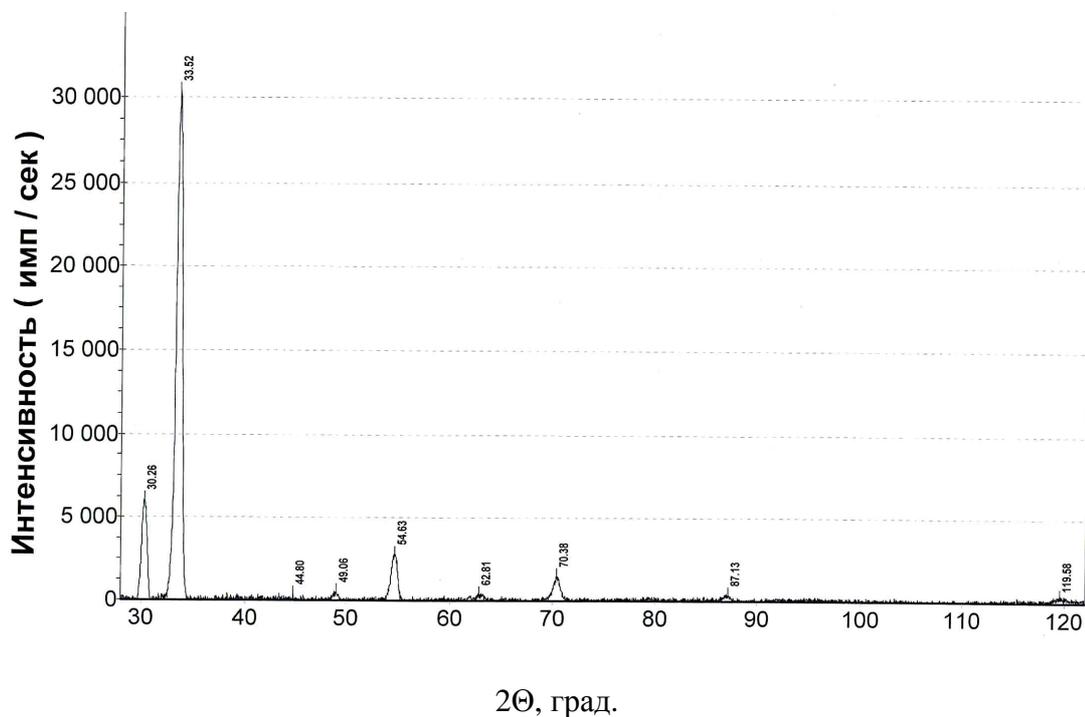
По данным [62]				Эксперимент			
$2\Theta^0$, Fe K_{α} - излучение	I, а.е.	d , нм	hkl	$2\Theta^0$, в пересчете на Cu K_{α} - излучение	$2\Theta^0$ Cu K_{α} - излучение	d , нм	hkl
~7,7	0,3	0.7	001	12.25	12.4	0.713	001
16,8	97	0.336	002	26.61	26.54	0.3355	002
16,0				25.35	24,93	0.357	

Отсутствие линии в районе $2\Theta=55^0$, соответствующей самой интенсивной линии (004) компаунда, полученного в [62], объясняется небольшой концентрацией графита в меди и невысокой интенсивностью отражения от этой плоскости.

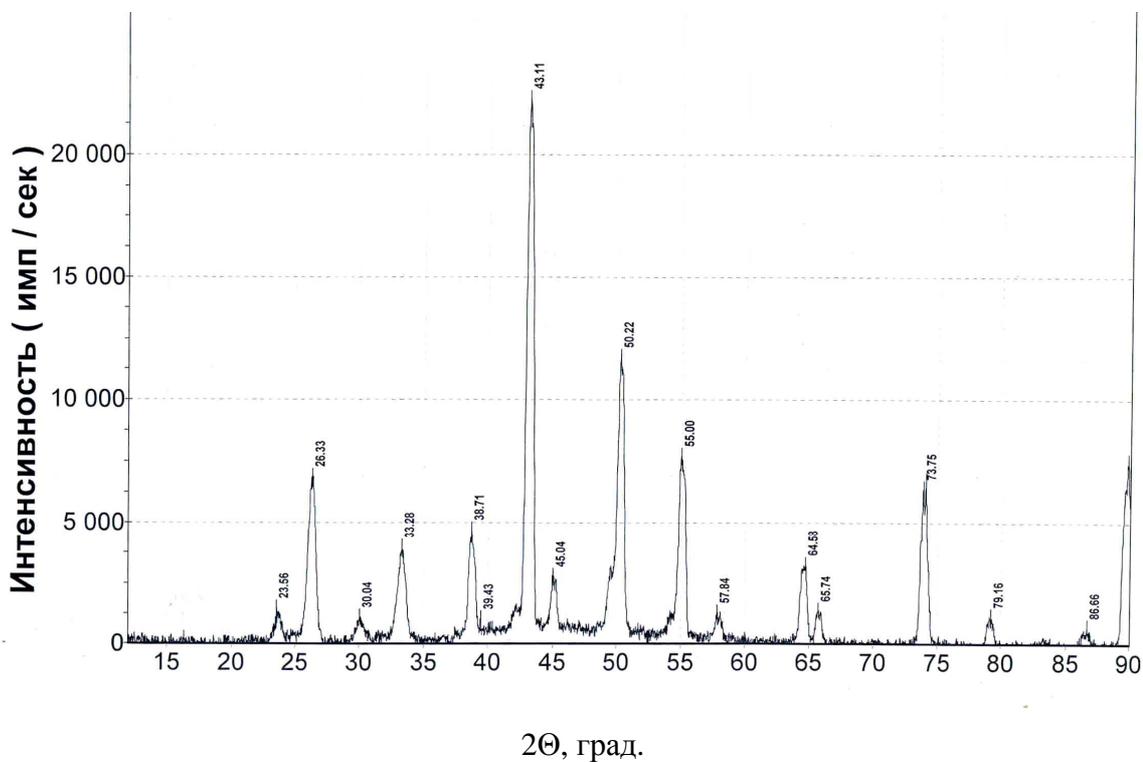
Интеркалирование графита медью описывается также в других работах, например, в [64,64] при нагревании до 1200^0 С хлорида меди с графитом, на дифрактограмме [63] также присутствует рефлекс в области угла 2Θ , соответствующего межплоскостному расстоянию около 0,7 нм, однако анализа обнаруженного результата не представлено.

При объяснении полученных результатов к данным [62] можно добавить, что расположение атомов углерода в модифицированном графите, указанное на рисунке 3.4 справа [62], обнаружено также в графите, подвергнутом высокому давлению [125]. При этом, если в [62] предполагается, что деформированные (гофрированные) слои сетки атомов углерода чередуются с недеформированными, то структура, описанная в [122], состоит из слоев, направления деформации в которых чередуются. Механизм образования подобных структур – это сдвиг графеновых слоев, приводящий к смене чередования АБ на АА при деформации этих слоев с образованием полостей.

Межплоскостное расстояние терморасширенного графита (ТРГ) по оси c (002) составляет 0,33572 нм, рис. 3.5, табл. 3.8; после спекания с медью это расстояние увеличивается до 0,33803 нм и пик становится несимметричен.



а



б

Рисунок 3.5 – Дифрактограммы ТРГ (а) и спекленного материала «медь- 20 об. % терморасширенного графита» (б)

Кроме того, появляется рефлекс от плоскости (001) и расщепленный рефлекс от плоскости (004). Дифрактограмма спеченного материала «медь-5 мас. % ТРГ» во многом схожа с дифрактограммой материала с коллоидным графитом ввиду подобия их структуры и методов получения, табл. 3.8, рис. 3.5 (на рис. имеются рефлексы от графита и меди в Fe-K α - и Fe-K β -излучении).

Таблица 3.8 - Межплоскостные расстояния порошка терморасширенного графита и спеченного композиционного материала «медь- 20 об. % ТРГ»

	ТРГ		Медь- 20 об. % ТРГ		(hkl)
	d, нм	I, %	d, нм	I, %	
1	Не обнар.	-	0,7	1	001
2	0,3572	100	0,3380 0,3360	20,10 10	002
3	0,21094	9,30	0,20963	36,6 (интенсивность суммарная рефлексом меди) с	100
4	0,16798	4,71	1,68 0,16132	6 6	004
5	0,112	1,98	Не обнар.	-	006

Технология получения ТРГ предусматривает окисление графита (образование функциональных групп) и взаимодействие внедренных веществ с функциональными группами, поэтому образование интеркалированных соединений окисленного графита вероятно [126].

3.3 Исследование спектров комбинационного рассеяния света углеродных фаз и спеченных композиционных материалов «медь-углеродные фазы»

В спектрах комбинационного рассеяния всех исследованных углеродсодержащих материалов обнаружены пики, характерные для углеродных фаз G, D1, 288, 860 и 2450 см⁻¹ [127, 128], рис. 3.6, табл. 3.9.

В спектрах образцов коллоидного графита С-1 (исходного и спеченного с медью) присутствуют сильные линии G и D1, идентифицирующие sp²-связи, очень слабый пик 2D, указывающий на разупорядочение по оси графита c [127]. Пик 2D в обоих случаях не четко асимметричен и с малой интенсивностью, следовательно, имеется упорядоченность структуры [127], в обоих спектрах есть слабые пики D3, характерные для нанюглерода и свидетельствующие о наличии межслоевых дефектов [127].

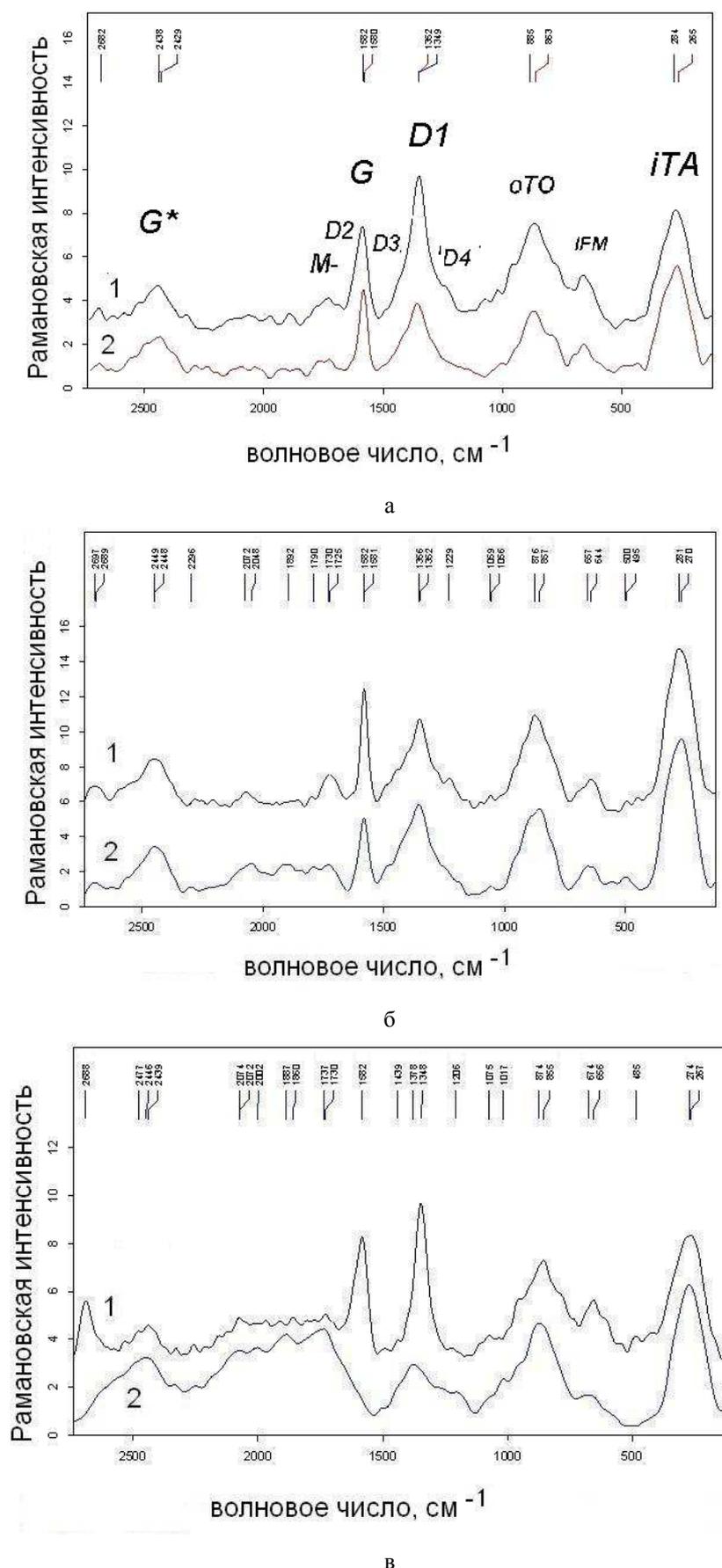


Рисунок 3.6 - КР спектры, а - спеченного материала «медь- 20 об.% коллоидного графита С-1» (1) и порошка графита С-1 (2), б - порошка терморасширенного графита (1) и спеченного материала «медь- 20 об.% терморасширенного графита» (2), в - спектры «Таунита МД» (1) и спеченного материала «медь- 2 об.% таунита» (2)

Таблица 3.9 - Спектры комбинационного рассеяния порошков углеродных форм и спеченных композиционных материалов «медь-углерод»

Материал	Волновые числа пиков, см ⁻¹ (индексы – Рамановская абс. интенсивность)											
	<i>G</i>	<i>2D</i>	<i>D1</i>	<i>D2</i>	<i>D4</i>	<i>iTA</i>	<i>D3</i>	<i>LA</i>	<i>G*</i>	<i>oTO</i>	<i>IFM</i>	M-
	1582	2700	1332	1620	1212	288	1510	453	2450	860	750	1732
Графит С-1	1580 ₆	2682 _{оч.сл.}	1352 ₄	нет	нет	265 ₆	1510 _{сл}	нет	2438 ₂	863 ₃	675 ₁	
медь-20 об. % графита С-1	1582 ₆	2682 ₁	1349 ₈	1620 ₂	1233 ₂	284 ₆	1510 _{сл}	нет	2429 ₂	885 ₅	653 ₂	
ТРГ	1581 ₁₀	2691 ₁	1351 ₆	нет	1212	290	1510	нет	2449 ₃	856 ₅	759 ₂	
Медь-20 об. % ТРГ	1582 ₇	2700	1360 ₆	1620	1218 ₁	268 ₂	1516 ₁	496 ₂	2440 ₃	864 ₅	665	1730 ₂
таунит	1582 ₅	2688 ₂	1348 ₆	нет	1206 ₁	267 ₅	нет	485 ₁	2439 ₁	855 ₄	656 ₂	
Медь-0.8 об. % таунита	1588 ₂	нет	1332 ₂	Не выявлен	1206 ₁	274 ₅	нет	нет	2446 ₂	874 ₅	674 ₁	1737 ₄

В структуре графита, спеченного с медью, пики G и $D1$ становятся более широкими, что свидетельствует о появлении разупорядоченности графита. На пике G появляется «плечо» $D2$ – так называемое «плечо дефектов», которое вместе с пиком $D1$ свидетельствует о появившихся дефектах на краях и внутри графеновых плоскостей. Кроме того, появляется слабый пик $D4$, который указывает на наличие sp^3 -связей. Невысокая интенсивность рефлексов связана с небольшой концентрацией графита в меди и, вероятно, небольшим количеством гофрированных плоскостей. Отношение интенсивностей пиков $D1/G$ в графите после спекания с медью возрастает, поэтому можно сделать заключение об уменьшении размера кристаллов.

Спектры исходного ТРГ и ТРГ, спеченного с медью, друг от друга мало отличаются. В спектре исходного ТРГ отсутствуют пики «плеча дефектов», что свидетельствует об отсутствии разупорядочения внутри графеновых плоскостей, имеется рефлекс $D4$, свидетельствующий о наличии sp^3 -связей, которые обусловлены технологией получения ТРГ (окисление функциональными группами) [68,126], пик аморфного углерода отсутствует. В спектре ТРГ, спеченного с медью, наблюдается разупорядочение в графеновых плоскостях и слабый пик аморфного углерода, интенсивность линии $D1$ становится больше интенсивности линии G . Рефлекс $D4$ сохраняется, что свидетельствует о наличии sp^3 -связей и гофрировании плоскостей. По сравнению с КР спектрами коллоидного графита рефлекс ТРГ (как в чистом виде, так и после спекания с медью) более широкие, вероятно, из-за нарушения кристалличности. В КР спектрах таунита присутствуют пики G , $2D$, $D1$, $D4$, характерные для углеродных структур. Пики G и $D1$ – не очень широкие, следовательно, можно говорить о наличии упорядоченности в структуре. Небольшой пик $D4$ показывает наличие sp^3 -связей, которые образованы атомами в областях возможных дефектов в виде 5- и 7-ми-атомных колец на графеновых плоскостях. Пик с волновым числом 485 см^{-1} показывает присутствие аморфной фазы в составе УНТ. Отношение интенсивностей пиков $G/D1$ меньше 2, что является признаком многостенности УНТ [129].

После спекания с медью в спектре «Таунита» интенсивность пика $D4$, отвечающего за sp^3 -связи, не уменьшается. Отношение интенсивностей ($G/D1$) меньше 2, что свидетельствует о сохранившейся после спекания многостенности трубок [129]. Однако интенсивности пиков G и $D1$ существенно снижаются после спекания и пики становятся очень широкими, вследствие чего «плечо» дефектов $D2$ явно выделить не удалось. Кроме того, в спектре появились новые полосы 1726 и 1399 см^{-1} , свидетельствующие об образовании кислородосодержащих групп. Исследованиями по функционализации УНТ установлено [84], что кислородные связи появляются в первую очередь на концах УНТ, но условия взаимодействия углерода и меди не исключают появления новых дефектов на графеновых плоскостях, поэтому пик $D4$ сохраняется. Существенное снижение интенсивности и уширение пика G , а также слияние нескольких пиков

в интервале волновых чисел 1600-1800 см^{-1} похоже на спектр сильно разупорядоченного графена после бомбардировки ионами аргона [128], этот результат может быть следствием образования дефектов в наружных графеновых слоях УНТ.

Таким образом, в коллоидном графите после спекания с медью обнаружены признаки формирования интеркалированных медью соединений графита. Возможность попадания ионов меди без ее расплавления в межслоевые пространства графита обусловлена предварительной химической обработкой графита, и механизм образования интеркалатов может быть представлен так: ионы кислотных остатков раздвигают графеновые слои, при нагреве удаляются в парообразной фазе, в увеличенные межслоевые пространства графита попадают ионы меди, обладающей высокой упругостью пара, образуют промежуточные комплексы или вступают в химическое соединение с кислотным остатком и восстанавливаются углеродом, мигрируют; в случае покидания ионом металла пары колец в плоскости графита, освободившиеся электроны углерода вместо слабых межслоевых образуют «алмазные» связи, которые деформируют графеновые плоскости в местах, откуда «ушел» ион металла. Механизм интеркалирования подобен механизму каталитического синтеза алмаза с установлением особых электронных конфигураций между ионами металла-катализатора и графитом, гофрировкой и сдвигом слоев. Роль кислотных остатков заключается в увеличении межслоевого пространства графита, так как сильную делокализацию электронов графита могут вызвать только металлы (они же и катализаторы синтеза алмаза на практике), и возможно, как анионные «магниты» для катионов металлов. Деформирование графеновых слоев при интеркалировании и после образования алмазных связей подтверждается КР спектрами, отвечающими за дефекты внутри и на краях графеновых плоскостей.

До сих пор считалось, что медь в чистом виде не может быть катализатором для синтеза алмаза из графита в условиях высоких давлений и температур [130,131], однако исследования последних лет доказали, что медь способствует формированию sp^3 -связей при синтезе алмазов из аморфного или парообразного углерода [132-135], активизирует sp^3 -гибридизацию также обработка подложки медным купоросом [136].

Ионы металла, не покинувшие межслоевые пространства графита после спекания, улучшают электропроводные свойства композиционного материала «медь-графит» [73, 84, 85].

Изменение структуры нанотрубок при спекании может быть вызвано взаимодействием с медью. Дефектность структуры после спекания с медью становится значительно выше в графеновых слоях, поэтому, можно говорить об образовании «алмазных» связей после миграции ионов меди с поверхности и из межслоевых пространств. Интеркалирование УНТ медью было обнаружено при нагревании УНТ с гидратом ацетата меди в ИК-излучении до 400 $^{\circ}\text{C}$ [85]. При этом наиболее вероятным механизмом была названа твердофазная реакция

восстановления соли меди углеродом на поверхности УНТ. Визуально интеркалаты были обнаружены просвечивающей электронной микроскопией внутри и на концах УНТ как контрастные углеродному материалу фазы. В нашем случае не исключается реакция образования солей меди и восстановления их углеродом при спекании, так как технология получения УНТ включает очистку их от катализаторов кислотами.

Таким образом, установлено, что спеченный материал из нанодисперсного порошка меди отличался практически нулевой пористостью, на порядок более мелким зерном и, благодаря удалению примесей при отжиге, значением удельного электросопротивления на уровне справочных значений для литой меди, однако, менее технологичен – требуется восстановительный отжиг, а усадка при спекании достигает 60 %.

Методами рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии обнаружено образование sp^3 –связей, являющихся признаками образования интеркалирования медью коллоидного и терморасширенного графита при твердофазном спекании с порошком меди.

На основании данных спектров КР и электронной микроскопии обнаружены признаки разупорядочения графеновых поверхностей УНТ после спекания с медью. Полученные результаты описаны в [137].

На основании анализа условий получения углеродных материалов, условий спекания и данных других исследователей, предложен механизм интеркалирования медью углеродных структур при твердофазном спекании с медью, заключающийся в размещении ионов меди между плоскостями графита либо в результате образования и последующего восстановления углеродом химического соединения меди с кислотным остатком, либо в результате испарения меди в увеличенное межплоскостное пространство графита.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «МЕДЬ-КЕРАМИЧЕСКИЕ ФАЗЫ»

4.1 Исследование структурно-фазового состава материалов «медь - керамические фазы»

Микроструктура спеченных композиционных материалов - двухфазная медная матрица и частицы керамических включений, рис. 4.1.

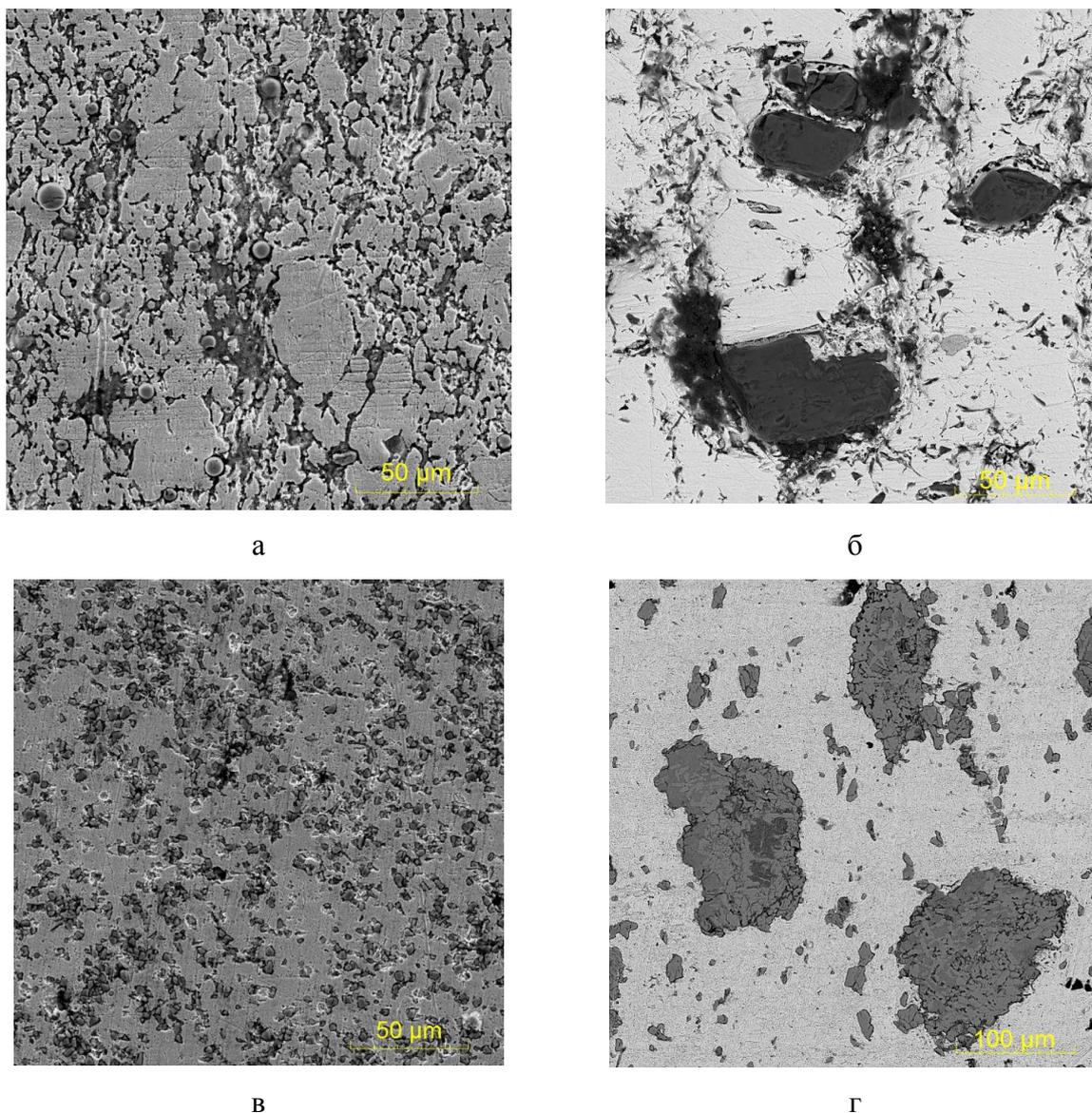


Рисунок 4.1 - Микроструктура спеченных порошковых композиционных материалов
а – медь-карбонитрид титана (37,5 об.%), б – медь карбид кремния (25 об.%), в - медь-карбид титана (37,5 об.%), г – медь-карбосилицид титана (37,5 об.%)

Содержание углерода в системах с карбидом титана и карбонитридом титана не изменилось в результате спекания, в материалах с карбидом кремния уменьшилось на 10 %, в материалах с карбосилицидом титана уменьшилось примерно на 5 % от исходного состава.

Микротвердость медной основы в спеченных материалах, содержащих карбонитрид титана, мало зависела от концентрации тугоплавкой добавки, табл. 4.1, так как химического взаимодействия между медью и керамическими частицами не происходило. В материалах, содержащих карбид титана, микротвердость матрицы увеличивалась при понижении концентрации карбида титана. В материалах, содержащих карбид кремния, при увеличении концентрации карбида до 25 об. % наблюдали существенное (почти в 2 раза) увеличение микротвердости медной матрицы, вызванное, очевидно, образованием твердого раствора кремния в меди, табл. 4.1.

Таблица 4.1 - Микротвердость и содержание углерода в КМ после спекания

№	Тугоплавкая фаза	Кол-во, об. %	HV, МПа	Содержание углерода, масс. %
1	TiC	12,5	1340±55	1.25
2	TiC	25	1110±50	2.6
3	TiC	37,5	1010±40	4.35
4	TiCN	12,5	970±50	1.02
5	TiCN	25	940±40	2.15
6	TiCN	37,5	940±40	3.5
7	SiC	12,5	990±50	1.5
8	SiC	25	1700±70	2.4
9	Ti ₃ SiC ₂	12.5	1070± 50 (медь) 4870± 100 (Ti ₃ SiC ₂)	0.67
10	Ti ₃ SiC ₂	37,5	1070± 40 (медь) 5850± 100 (Ti ₃ SiC ₂)	2.4

В материалах с карбосилицидом титана микротвердость меди была повышенной по сравнению с микротвердостью в системах с углеродными фазами и не взаимодействующими с медью карбидами; от концентрации карбосилицида титана микротвердость меди не зависела, а микротвердость частиц карбосилицида в материале с более высокой концентрацией была существенно выше.

4.1.1 Система «медь - карбид кремния»

В структуре материала после спекания рентгенофазовым методом обнаружены, рис. 4.2, табл. 4.2, кроме карбида кремния и меди, свободный кремний и графит (следы), вероятность образования которых повышается при спекании в вакууме ввиду летучести соединений кремния [92].

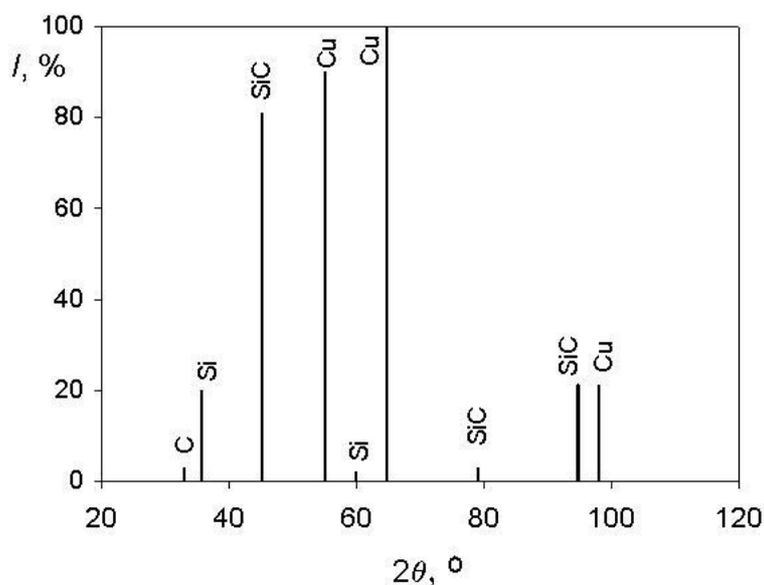


Рисунок 4.2 – Штрих-дифрактограмма спекленного порошкового материала «медь- 25 об. % SiC» (FeK α)

Таблица 4.2 - Межплоскостные расстояния спекленного порошкового материала «медь- 25 об. % SiC» (FeK α)

№	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{нм}$	$I \text{ отн.}, \%$	Фаза
1	33,100	0,3370	3	C
2	35,756	0,3153	20	Si
3	45.304	0.2513	81	SiC
4	55.10	0.2093	90	Cu
5	60.118	0.192	2	Si
6	64.843	0.1808	100	Cu
7	79.1	0.152	3	SiC
8	94.831	0.13147	21	SiC
9	98.154	0.1281	21	Cu

Межплоскостные расстояния меди несколько увеличены, вероятно, ввиду образования твердых растворов с кремнием, так как растворимость Si в Cu составляет до 11,25 % (ат.) при температуре перитектоидного превращения 842 °С [59]; твердые растворы сохраняются при охлаждении до комнатной температуры. Параметр решетки α -фазы, рассчитанный по межплоскостному расстоянию в направлении (111), увеличился с 0,3607 нм (без кремния) до 0,3620 нм, что соответствует параметру твердого раствора, содержащего ок. 10 ат. % [59] или ок. 5 мас. % [138] кремния. Вероятно также образование интерметаллидов наряду с твердым раствором, так как существенно повышена микротвердость медной основы.

4.1.2 Система «медь-карбосилицид титана»

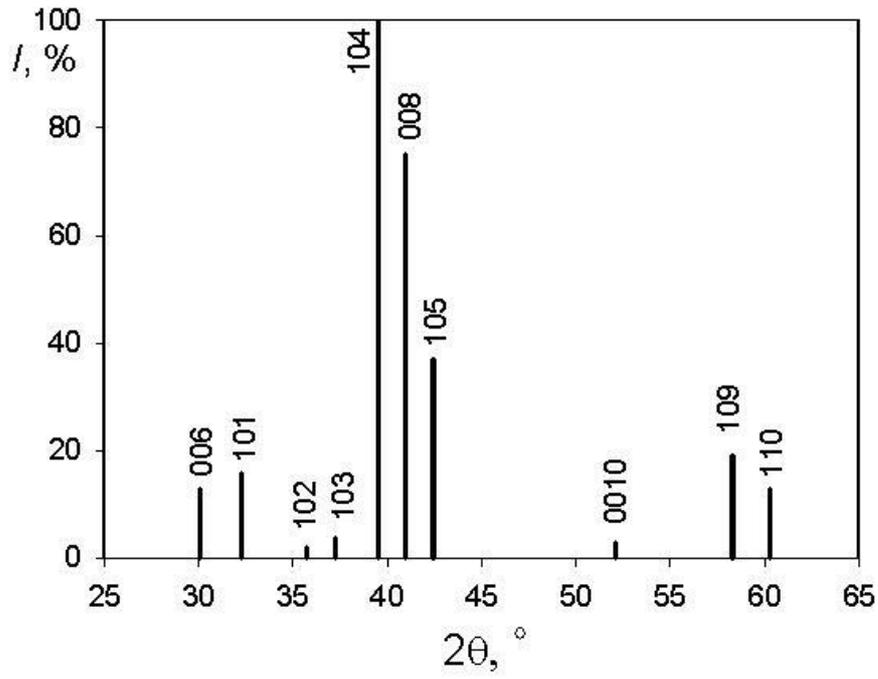
На дифрактограмме порошка карбосилицида титана обнаружены рефлексы отражений практически от всех идентифицированных плоскостей [121 PDF 40-1132], рис. 4.3а, табл. 4.3. На дифрактограмме композиционного материала, кроме меди, присутствуют рефлексы фаз, идентифицированных по [120, 121, 139] как Ti_3SiC_2 (PDF 40-1132), Ti_5Si_3 (PDF 8-41), TiC (PDF 1-1222), SiC, $TiSi_2$ (PDF 35-785), рис. 4.3б, табл. 4.3, что свидетельствует о частичном разложении карбосилицида и согласуется с данными [109].

Межплоскостные расстояния в карбосилициде титана уменьшились. Так как карбосилицид имеет слоистое строение с расположением плоскостей Si между плоскостями TiC, то, учитывая слабую связь кремния с титаном, вероятно деинтеркалирование Si из слоев решетки карбосилицида [109, 110].

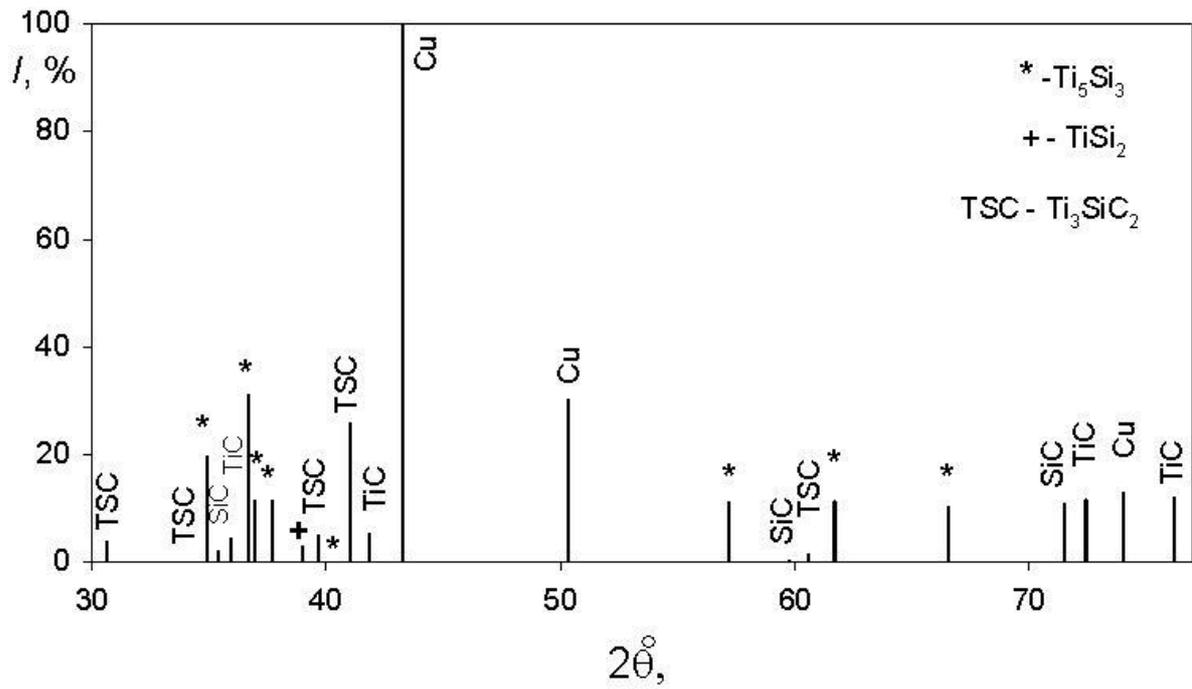
Твердых растворов кремния в меди не обнаружено, так как межплоскостные расстояния меди не увеличены и микротвердость медной матрицы намного ниже, чем в системе с карбидом кремния, где обнаружено образование твердых растворов.

Особенностями формирования структуры материала «медь-карбосилицид титана» при спекании является, во-первых, образование силицида Ti_5Si_3 наряду с $TiSi_2$. Во-вторых, рефлексы отражений от большинства плоскостей Ti_5Si_3 раздвоены и межплоскостные расстояния немного отличаются от табличных, что может быть связано с образованием твердых растворов, например, твердых растворов внедрения углерода $Ti_5Si_3(C)$, что уже фиксировали в [104] при спекании данного карбосилицида.

После плазменно-искрового спекания композиционного материала «медь-37,5 об.% карбосилицида титана» рентгенофазовым анализом обнаружены те же фазы, что и после свободного спекания в вакууме этой композиции, табл. 4.4.



a



б

Рисунок 4.3 – Штрих-дифрактограммы Ti_3SiC_2 и спеченного порошкового материала «медь- 37.5 об. % Ti_3SiC_2 » ($\text{Cu K}\alpha$)

Таблица 4.3 - Межплоскостные расстояния Ti_3SiC_2 и спеченного порошкового материала «медь-37,5 об. % Ti_3SiC_2 » ($CuK\alpha$)

Материал	Угол 2θ , °	Межплоскостные расст., нм	Интенсивность, %	Фаза (hkl)
Ti_3SiC_2	30.080	0.2975	13	Ti_3SiC_2 (006)
	32,257	0,2779	16	Ti_3SiC_2 (101)
	35,693	0,2519	2	Ti_3SiC_2 (102)
	37,206	0,242	4	Ti_3SiC_2 (103)
	39,49	0,22845	100	Ti_3SiC_2 (104)
	40,91	0,22093	75	Ti_3SiC_2 (008)
	42,42	0,21337	37	Ti_3SiC_2 (105)
	52,097	0,17581	3	Ti_3SiC_2 (0010)
	58,292	0,15851	19	Ti_3SiC_2 (109)
	60,301	0,15367	13	Ti_3SiC_2 (110)
	Cu- Ti_3SiC_2	30,692	0,2917	4
33.874		0,26441	0.21	Ti_3SiC_2 (101)
34.918		0,25674	0.25	Ti_5Si_3 (002)
34.921		0,25672	19.72	
35.450		0,2521	2	SiC
35.985		0,24937	4.5	TiC
36.677		0,24482	31.07	Ti_5Si_3 (210)
36.766		0,24425	0.4	
36.986		0,24285	11.52	Ti_5Si_3 (102)
37.722		0,23828	0.31	
37.730		0,23823	11.56	
39.042		0,23052	2.98	$TiSi_2$ (311)
39.694		0,22688	5.18	Ti_3SiC_2 (104)
41.042		0,21973	1.21	Ti_5Si_3 (211)
41.060		0,21964	25.97	Ti_3SiC_2 (008)
41.843		0,21571	5.46	TiC
43.301		0,20878	100	Cu (111)
50.358		0,18105	30.14	Cu (200)
57.180		0,16096	0.24	Ti_5Si_3 (400)
57.183		0,16096	11.34	
59.819		0,15448	0.46	SiC
60.587		0,15270	1.46	Ti_3SiC_2 (110)
61.726		0,15016	11.07	Ti_5Si_3 (222)
61.740		0,15013	0.19	
66.599		0,14030	10.44	Ti_5Si_3 (213)
71.517		0,13181	0.186	SiC
71.565		0,13174	11.04	
72.448	0,13035	0.37	TiC	
72.453	0,13034	11.63		
74.062	0,12790	12.94	Cu (220)	
76.237	0,12478	12.19	TiC	
76.274	0,12473	0.27		

Таблица 4.4 - Межплоскостные расстояния порошкового материала «медь- 37,5 об. % Ti_3SiC_2 » (CuK_α) после плазменно-искрового спекания

Угол 2θ , °	Межплоскостные расст., нм	Интенсивность, %	Фаза (hkl)
33.881	2.6436	0,90	Ti_3SiC_2 (101)
34.963	2.5642	1,93	Ti_5Si_3 (002)
36.758	2.4430	2,42	Ti_5Si_3 (210)
39.075	2.3033	9,96	$TiSi_2$ (311)
39.709	2.2680	3,65	Ti_3SiC_2 (104)
40.973	2.2009	1,15	Ti_5Si_3 (211)
41.936	2.1525	7,09	TiC
43.328	2.0866	100	Cu (111)
45.256	2.0020	0,50	Ti_5Si_3 (202)
50.399	1.8091	41,3	Cu (200)
57.134	1.6108	0,78	Ti_5Si_3 (400)
59.841	1.5443	3,02	SiC
71.655	1.3159	0,74	SiC
74.090	1.2786	31,39	Cu (220)
76.948	1.2381	0,66	$TiSi_2$ (062)
89.788	1.0914	43,69	Cu

Таким образом, формирование фаз в композиционном материале «медь- карбосилицид титана» не зависит от способа спекания и температуры, если она выше $800\text{ }^\circ\text{C}$, а зависит, скорее всего, от исходного фазового состава карбосилицида титана.

4.2 Электронная микроскопия и элементный анализ композитов «медь-керамика»

Глубину пробега электронов R при сканировании в режиме вторичных электронов, характеризующую зависимость области взаимодействия в материале от энергии первичного пучка, рассчитывали по [140]:

$$R = \frac{2.76 \cdot 10^{-2} \cdot A \cdot E_0^{1.67}}{Z^{0.899} \cdot \rho}$$

где A – атомная масса элемента, E_0 – энергия электрона возбуждения, Z – атомный номер материала, ρ – плотность материала.

Для титана длина пробега электрона составила 4,54 мкм, для меди – 8,92 мкм, для кремния – 2,33 мкм, для азота – 1,25 мкм. Таким образом, изображение формировалось на глубине от поверхности 1 – 4 мкм.

4.2.1 Исследование структуры в спеченном порошковом материале «медь-карбонитрид титана»

В структуре материала различимы частицы карбонитрида титана округлой формы с размерами от 300-500 нм до 3- 5 мкм (широкий грансостав является характерным для плазмохимического метода получения), медь (светлая фаза) и поры, рис. 4.4.

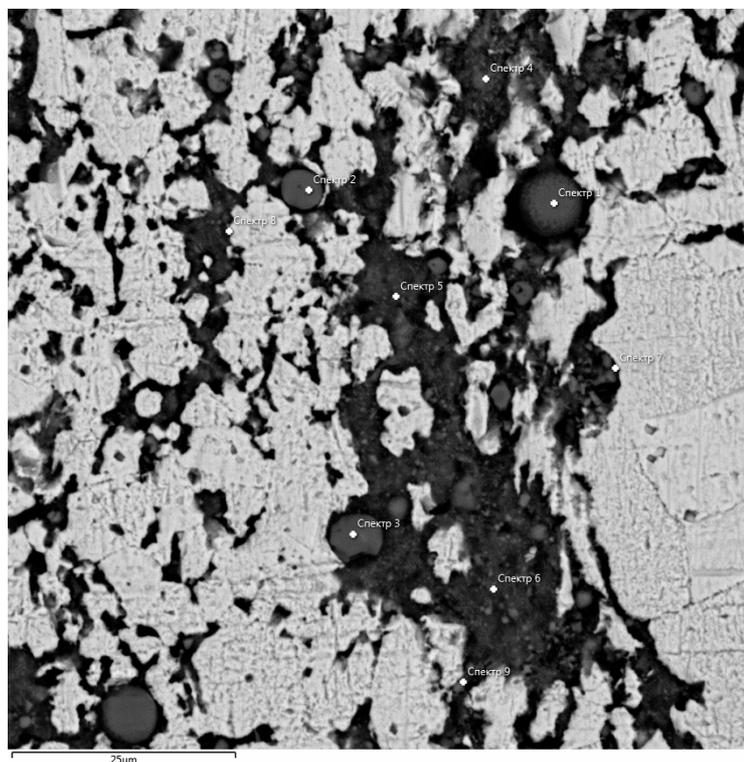
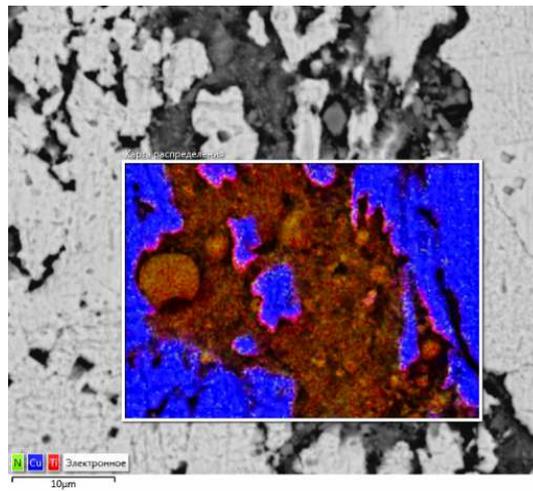


Рисунок 4.4 - Микроструктура спеченного материала «медь-карбонитрид титана»

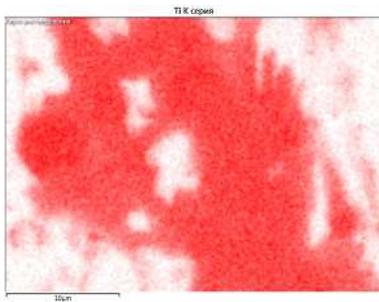
Элементный состав, выявленный энергодисперсионным анализом, табл. 4.5, показал высокое и равномерное содержание титана и в крупных частицах, и на участках с мелкими частицами, а также следы меди (спектры 1-6, рис. 4.4).

Таблица 4.5 - Элементный состав (масс.%) спеченного материала «медь-карбонитрид титана»

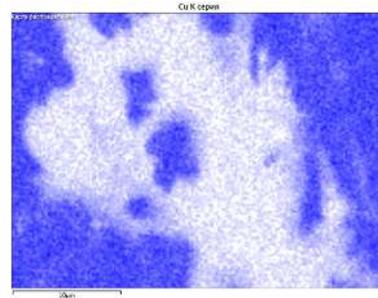
№ спектра	N	O	Si	Cl	K	Ca	Ti	Cu	Сумма
Спектр 1	16.74		0.27				80.31	2.68	100.00
Спектр 2	16.19		0.44				80.51	2.85	100.00
Спектр 3	19.70		0.51				76.80	2.99	100.00
Спектр 4	16.51	7.56					72.59	3.34	100.00
Спектр 5	19.22			0.32	0.13		75.88	4.45	100.00
Спектр 6	19.73		0.20		0.19	0.31	76.57	2.99	100.00
Спектр 7	15.67	4.29		0.17			57.78	22.09	100.00
Спектр 8	14.64			0.51	0.09		48.81	35.95	100.00
Спектр 9	12.89			0.23	0.12		70.63	16.14	100.00



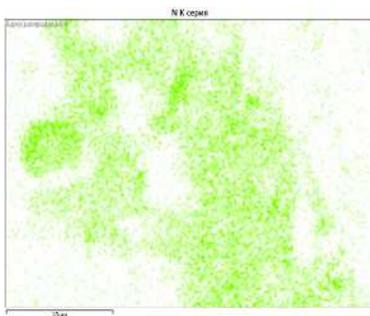
а



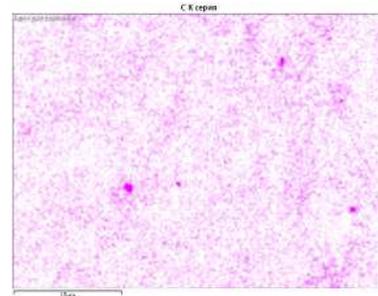
б



в



г

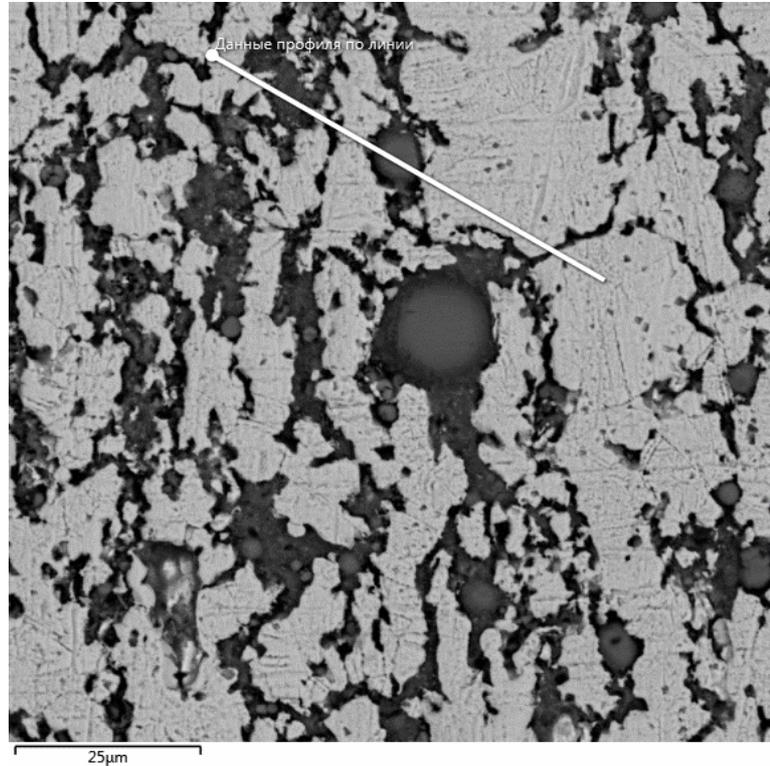


д

Рисунок 4.5 – Карта распределения элементов материале «медь-карбонитрид титана», а – исследованный участок, б – распределение титана, в – распределение меди, г – распределение азота, д – распределение углерода

Повышение содержания меди обнаружено на границах «медь-карбонитрид титана» (спектры 7-9). Присутствие хлора обусловлено травлением шлифа в растворе соляной кислоты, наличие кальция может быть обусловлено технологией получения порошка титана методом измельчения в присутствии поверхностно-активных веществ (наиболее распространен хлорид кальция, который после измельчения титана промывается водой) [141].

Следы меди на поверхности частиц карбонитрида титана появились, вероятно, при приготовлении шлифа, рис. 4.5в. Профиль линии распределения элементов, рис. 4.6 а, демонстрирует наличие резкой межфазной границы и отсутствие взаимодействия между медью и карбонитридом титана, рис. 4.6б, на участках, где есть титан и азот, но нет меди.



а

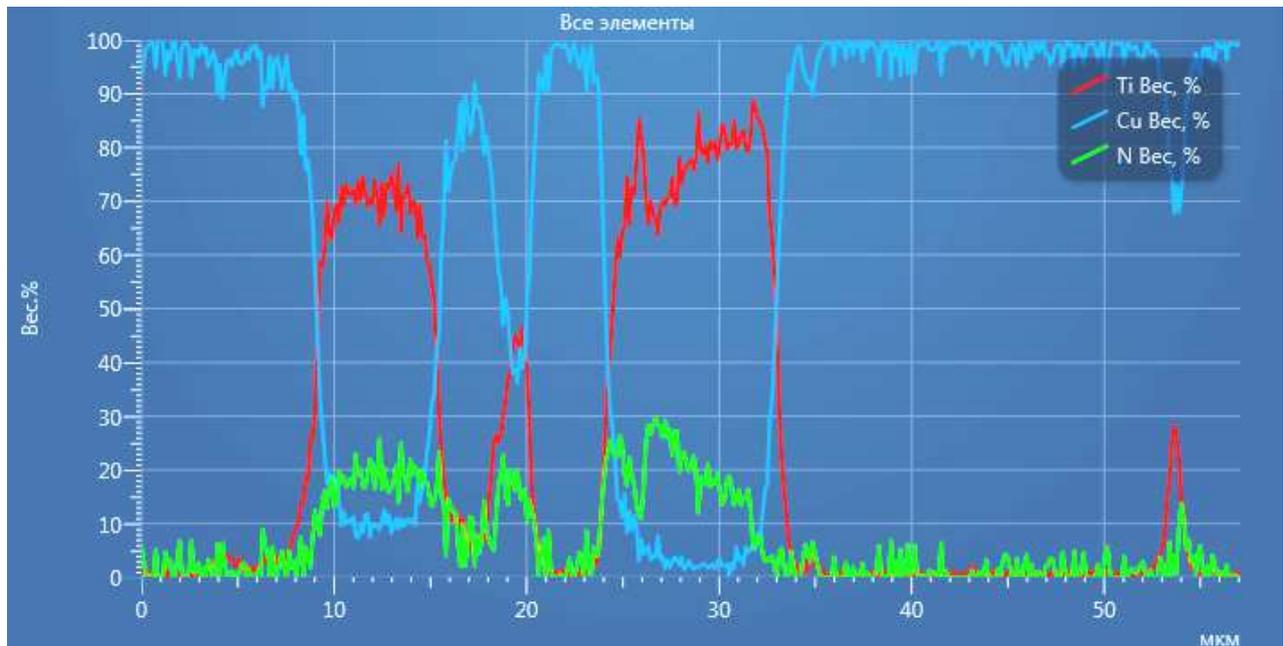


Рисунок 4.6 - Профиль распределения элементов в системе «медь-карбонитрид титана»,
а – участок микроструктуры, б – распределение элементов по профилю

Карты распределения элементов, рис. 4.5а, показывают, что в порах содержится карбонитрид титана в виде нанодисперсных частиц, рис. 4.5б,г. Содержание меди в матрице близко к 100 %, образование твердых растворов не обнаруживается.

4.2.2 Исследование структуры в спеченном порошковом материале «медь-карбид титана»

В структуре материала различимы частицы карбида титана осколочной формы с размерами 2 - 5 мкм, медь (светлая фаза) и мелкие поры, рис. 4.7. Элементный состав, выявленный энергодисперсионным анализом, табл. 4.6, показал высокое и равномерное содержание титана в частицах карбида титана, а также следы меди (спектры 1, 3).

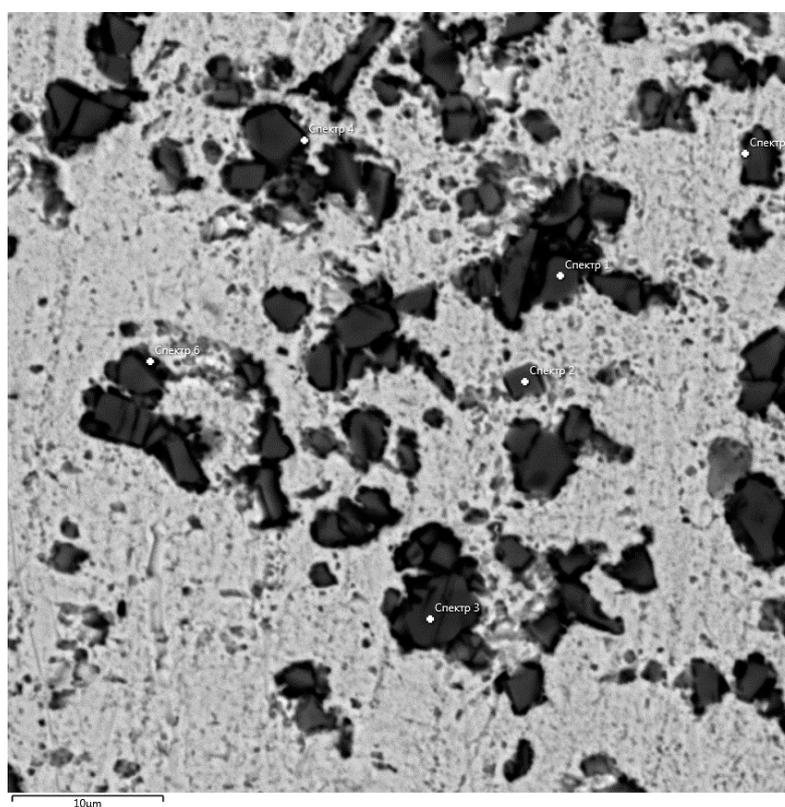


Рисунок 4.7 - Микроструктура материала «медь-карбид титана»

Таблица 4.6 - Элементный состав (масс.%) спеченного материала «медь-карбид титана»

№ спектра	Ti	Cu	Сумма
Спектр 1	95.24	4.76	100.00
Спектр 2	65.21	34.79	100.00
Спектр 3	96.43	3.57	100.00
Спектр 4	14.50	85.50	100.00
Спектр 5	73.20	26.80	100.00
Спектр 6	12.07	87.93	100.00

Повышение содержания меди обнаружено только на границах «медь-карбид титана» (спектры 4, 6 на рис. 4.7). Карты распределения элементов, рис. 4.8а, показывают, что медь не содержится в частицах карбида титана, рис. 4.8б,в,г.

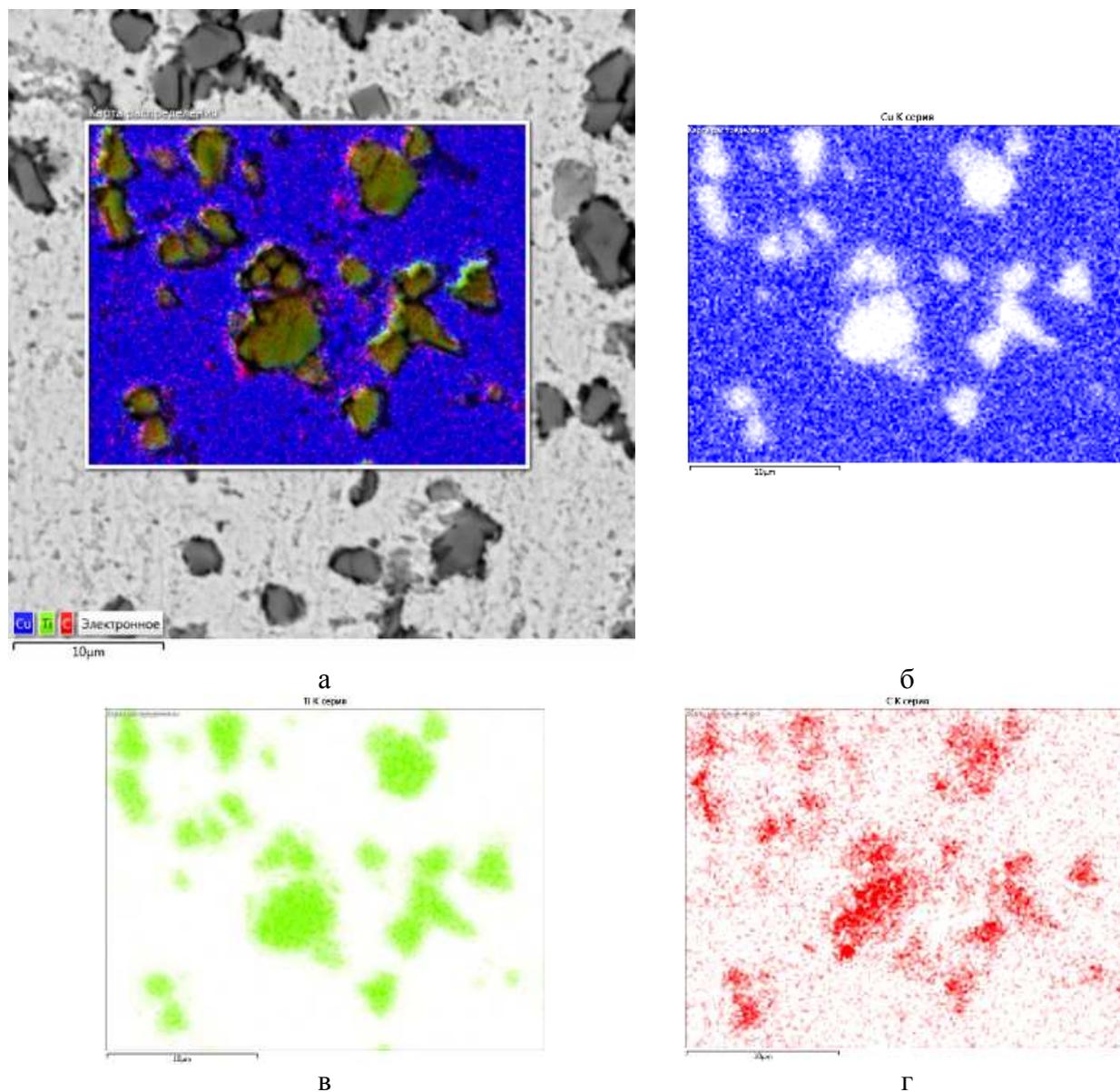
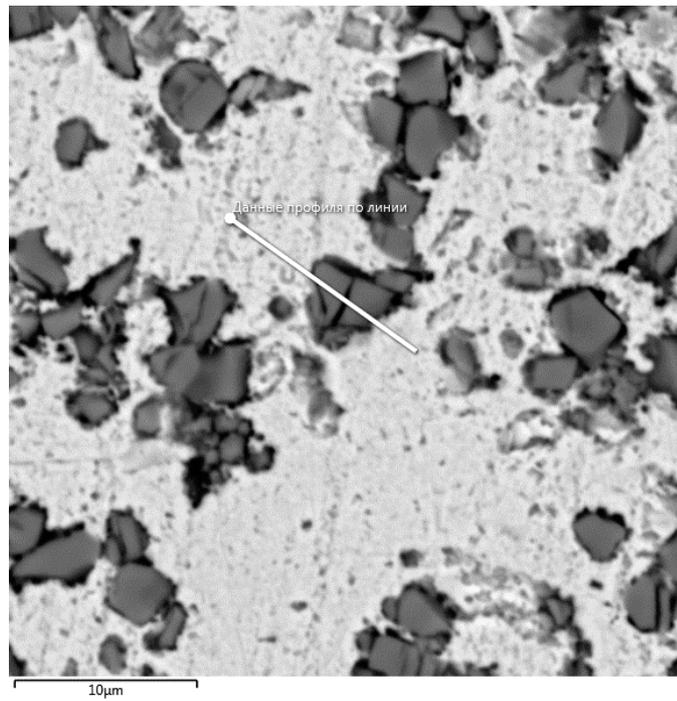
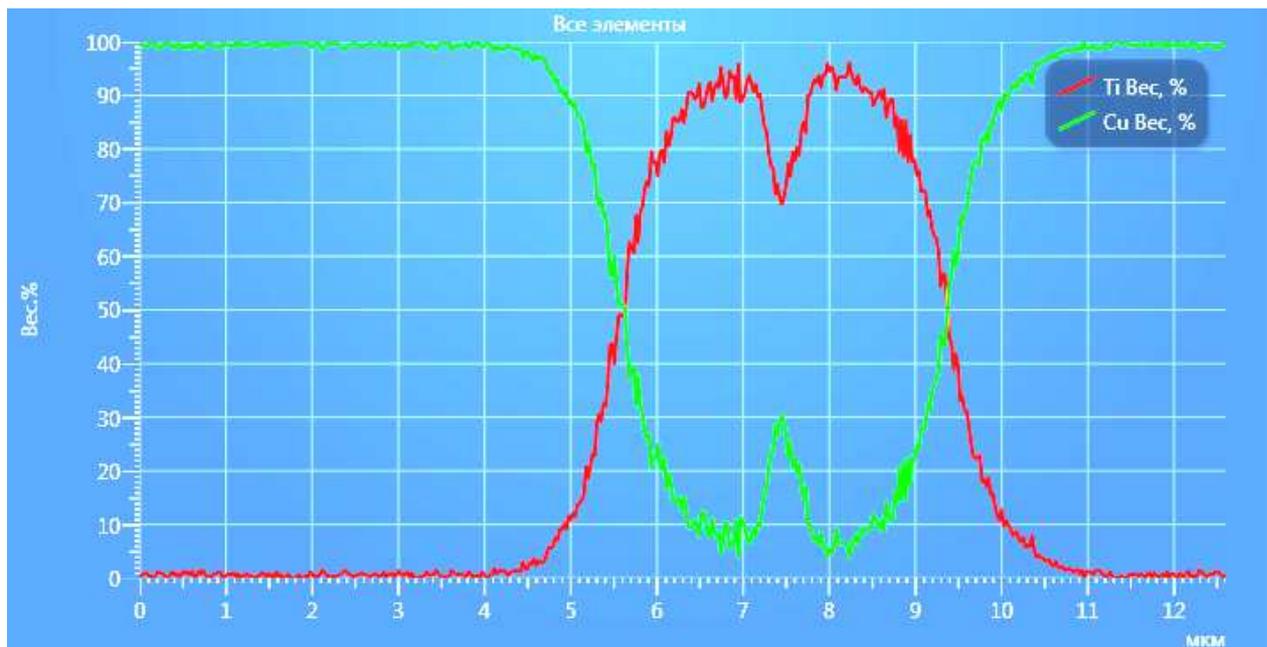


Рисунок 4.8 – Карта распределения элементов материале «медь-карбид титана»,
а – исследованный участок,
б – распределение меди,
в – распределение титана,
г – распределение углерода

Профиль линии распределения элементов, рис. 4.9 а, демонстрирует наличие плавной межфазной границы и незначительное взаимодействие между медью и карбидом титана, рис. 4.9б, возможное ввиду низкой стехиометрии $TiC_{0,6}$ [142].



а



б

Рисунок 4.9 - Профиль распределения элементов в системе «медь-карбид титана»,
а – участок микроструктуры, б – распределение элементов по профилю

Содержание меди в матрице равно 100 %, твердых растворов меди не обнаружено.

4.2.3 Исследование структуры в спеченном порошковом материале «медь-карбид кремния»

В структуре материала различимы частицы карбида кремния удлиненной формы с размерами 10 - 50 мкм, медь (светлая фаза) и мелкие поры, рис. 4.10. Элементный состав, выявленный энергодисперсионным анализом, табл. 4.7, показал высокое и равномерное содержание кремния в частицах карбида кремния, а также следы меди (спектры 3,4,6,8,10). В спектрах 1,2,7, относящихся к медной матрице материала присутствует 5,5-6,6 % кремния, что свидетельствует об образовании твердого раствора кремния в меди в условиях спекания. Существенно повышенная микротвердость медного сплава подтверждает результаты элементного анализа об образовании твердых растворов.

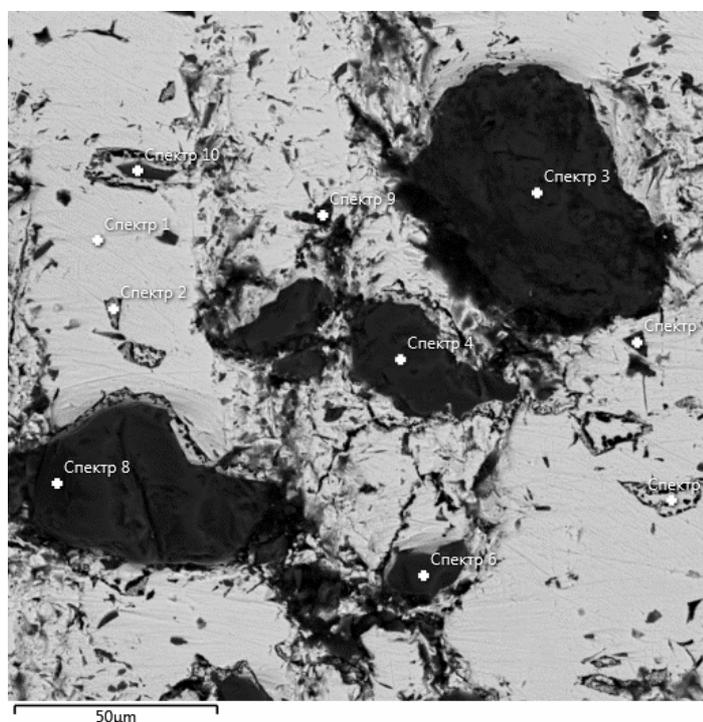


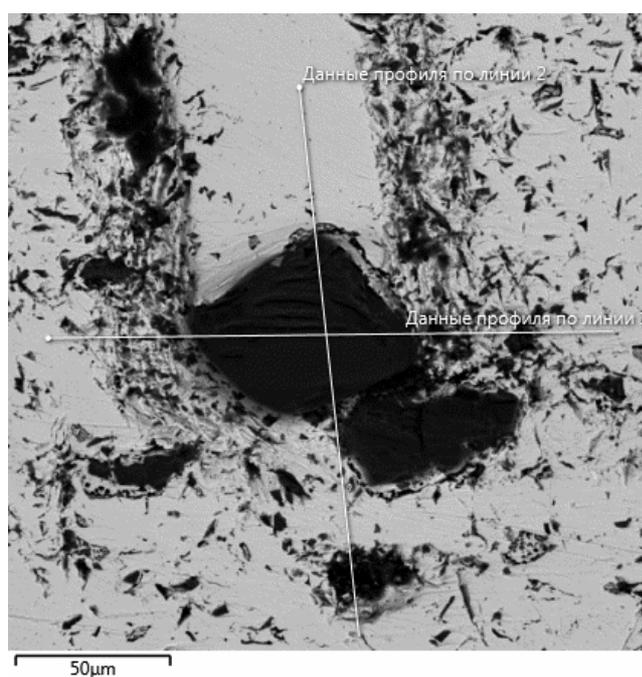
Рисунок 4.10 - Микроструктура материала «медь-карбид кремния»

Таблица 4.7 - Элементный состав (масс. %) спеченного материала «медь-карбид кремния»

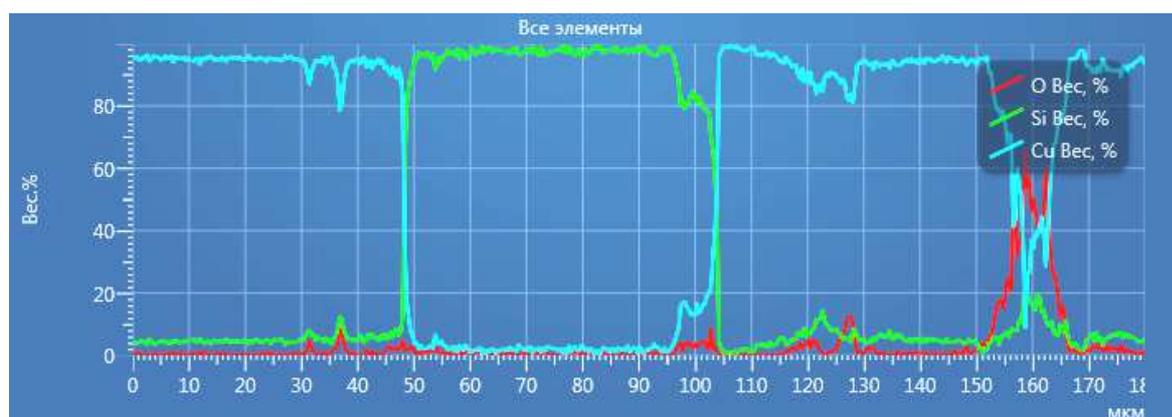
Название спектра	O	Si	Cu	Сумма
Спектр 1		5.49	94.51	100.00
Спектр 2		6.62	93.38	100.00
Спектр 3	2.06	95.85	2.09	100.00
Спектр 4		98.11	1.89	100.00
Спектр 6		97.97	2.03	100.00
Спектр 7		5.37	94.63	100.00
Спектр 8	0.77	96.51	2.72	100.00
Спектр 10	0.83	94.52	4.65	100.00

Профиль линии распределения элементов, рис. 4.11 а, демонстрирует межфазную границу между медью и карбидом кремния с диффузионными зонами 5 - 10 мкм, рис. 4.11б. Кроме того, в медной матрице содержание меди не достигает 100 % почти во всем интервале исследований. Кислорода в частице карбида кремния не обнаружено. Таким образом, установлено образование твердого раствора «медь-кремний» по всему объему медной матрицы.

Карты распределения элементов, рис. 4.12а, показывают, что меди в частицах карбида кремния не содержится, некоторое ее количество имеется в периферийных областях частиц карбида кремния, рис. 4.12б,в,г.



а



б

Рисунок 4.11 - Профиль распределения элементов в системе «медь-карбид кремния»,
а – участок микроструктуры, б – распределение элементов по профилю линии (1)

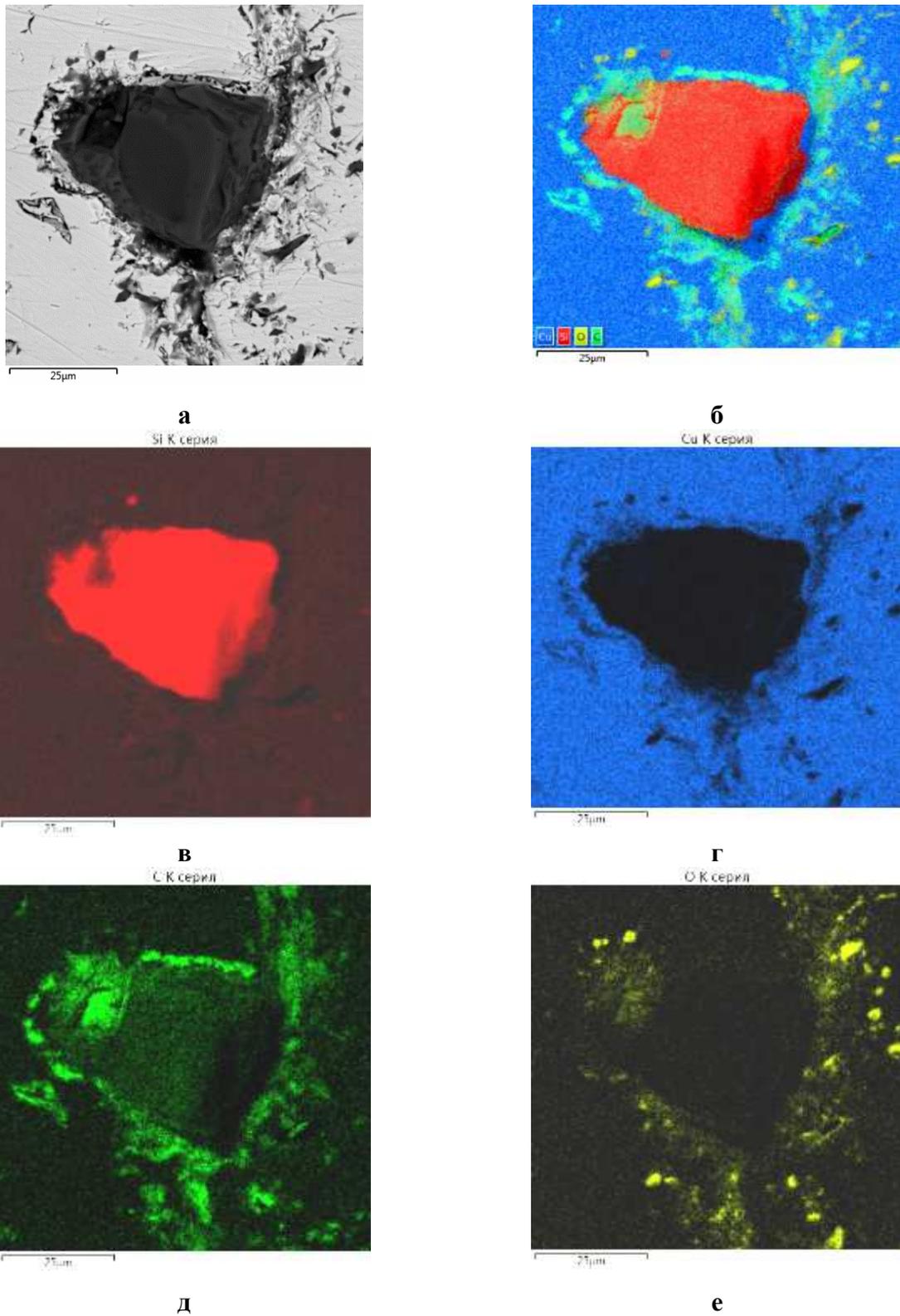


Рисунок 4.12 – Карта распределения элементов в материале «медь-карбид кремния», а – исследованный участок, б – распределение меди, кремния, кислорода, углерода, в – распределение кремния, г – распределение меди, д – распределение углерода, е – распределение кислорода

По картам распределения хорошо видно, что периферия частиц карбида кремния обедняется кремнием, переходящим в твердый раствор меди, и в этих же периферийных областях повышается содержание углерода, который в медь не диффундирует, свободный графит был обнаружен и рентгенофазовым анализом. Кислород обнаружен в мелких частицах осколочной формы, которые, скорее всего, являются внедренными в исследуемую поверхность примесями абразива после приготовления шлифа.

4.2.4 Исследование структуры в спеченном порошковом материале «медь-карбосилицид титана»

В структуре материала различимы частицы карбосилицида титана, состоящие из светло-серых зерен в форме ламели длиной около 10 мкм, шириной около 1 мкм, распределенных в темно-серых областях структуры, медь (светлая фаза), карбид титана (темный) и дисперсные поры, рис. 4.13. Ламелеобразная форма характерна для крупных зёрен карбосилицида титана и связана с различной ориентацией зародышей карбосилицида титана из-за анизотропии свойств его кристаллической решётки [104]. Наличие мелких и крупных зерен в структуре карбосилицида титана объясняется неоднородностью концентрации реагентов и многостадийностью процесса образования и роста зёрен Ti_3SiC_2 .

Так как элементный состав определен с учетом содержания меди в фазах, то было вычислено соотношение атомных масс кремния и титана без учета меди. Соотношение атомных масс кремния и титана в соединении Ti_3SiC_2 составляет 0,19. В спектрах 1-3, табл. 4.7, это соотношение больше и равно 0,34, в спектрах 4-6 (карбосилицид титана) оно ниже исходного стехиометрического и равно 0,13.

Элементный состав, выявленный рентгенофлуоресцентным методом, табл. 4.8, показал, что в темно-серых зернах содержание титана и кремния, соответствует силициду титана Ti_5Si_3 , медь в силициде обнаружена в небольшом количестве (спектры 1-3), таблица 4.7. Повышенное содержание меди (до 22 %) и пониженное содержание кремния обнаружено в ламелеобразных зернах светло-серого цвета карбосилицида титана (спектры 4-6). Состав зерен темного цвета (спектры 7-9) – карбид титана. Самое высокое содержание меди обнаружено только на границе «медь-карбосилицид титана». Хлор и железо, сопутствующие высокому содержанию меди в спектрах 7-10, обусловлены травлением шлифа раствором соляной кислоты и хлорида железа. Среднее содержание элементов в частице карбосилицида титана без учета меди соответствует стехиометрическому составу с пониженным примерно на 14 % содержанием кремния, рис. 4.14, табл. 4.9.

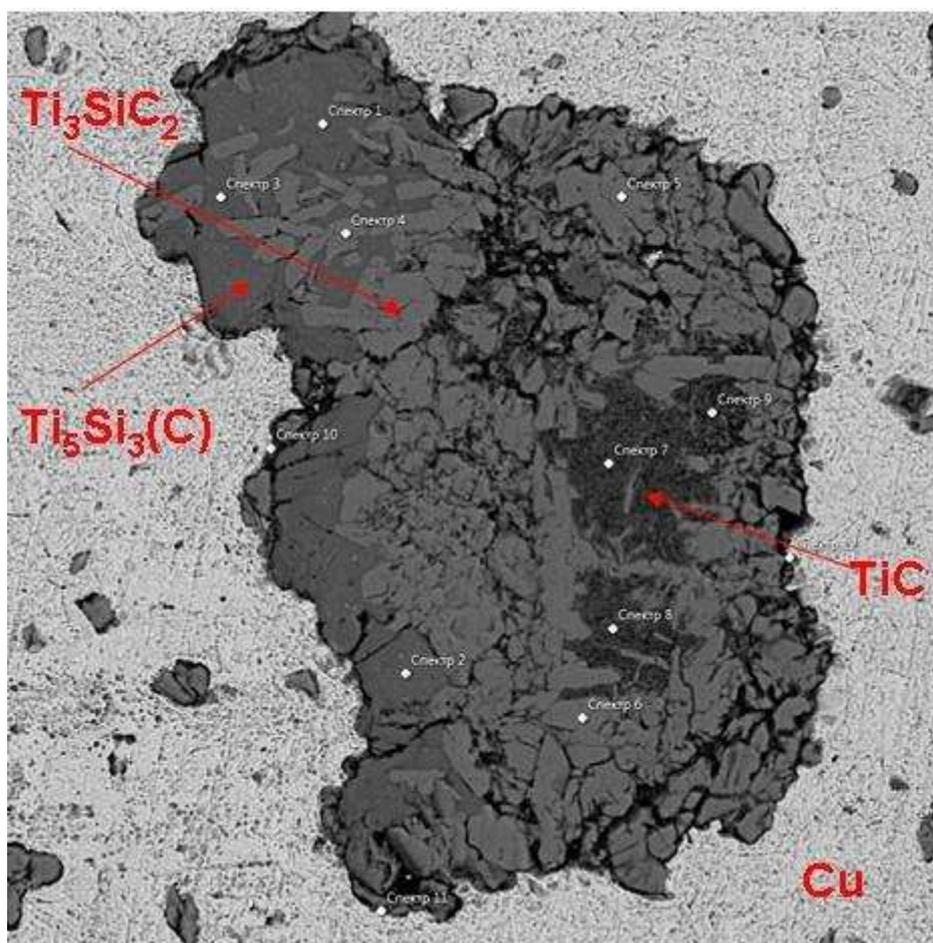


Рисунок 4.13 - Микроструктура материала «медь-карбосилицид титана»

Таблица 4.8 - Элементный состав (масс. %) спеченного материала «медь-карбосилицид титана»

№ спектра	O	Si	S	Cl	K	Ti	Fe	Cu	Сумма	Фаза
Спектр 1		25.84				70.77	0.74	2.66	100.00	Ti ₅ Si ₃ (C)
Спектр 2		25.45				70.34	0.68	3.53	100.00	Ti ₅ Si ₃ (C)
Спектр 3		25.51				71.53	0.74	2.23	100.00	Ti ₅ Si ₃ (C)
Спектр 4		8.88				68.79		22.33	100.00	Ti ₃ SiC ₂ +Cu
Спектр 5		8.79				68.83		22.38	100.00	Ti ₃ SiC ₂ +Cu
Спектр 6		8.45				69.05		22.50	100.00	Ti ₃ SiC ₂ +Cu
Спектр 7		0.41		0.63		92.82		6.14	100.00	TiC
Спектр 8		0.78		0.48		90.11		8.62	100.00	TiC
Спектр 9		2.66		0.25		86.46		10.64	100.00	TiC
Спектр 10		6.63		0.74		68.51		24.12	100.00	TiC
Спектр 11	3.51	6.19	0.25	0.50		20.87	0.23	68.45	100.00	Cu
Спектр 12	3.21	4.11	0.51	0.69	0.23	26.45		64.79	100.00	Cu

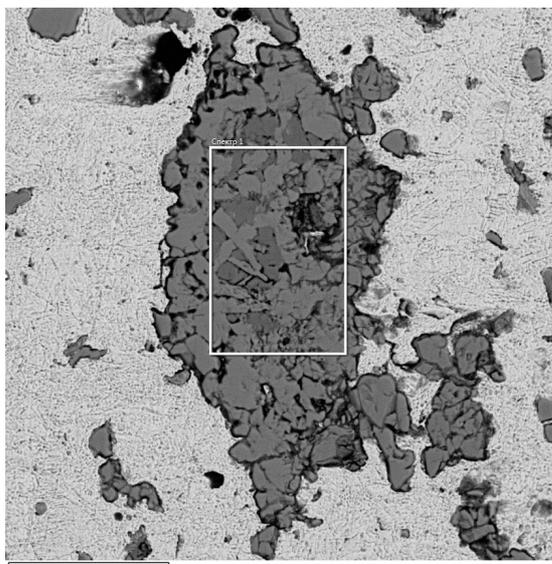


Рисунок 4.14 - Микроструктура частицы карбосилицида титана с участком для определения элементного состава

Таблица 4.9 - Элементный состав (масс. %) в частице карбосилицида титана

Спектр 1	Вес. %	Ср. отклонение, вес. %
Ti	67.28	0.32
Cu	18.81	0.22
Si	10.99	0.11
O	2.52	0.36
Cl	0.40	0.04
Сумма	100.00	

Так как в темно-серых зернах, где нет меди, обнаружено высокое содержание кремния и титана, а содержание углерода понижено (по сравнению с зернами карбосилицида титана), рис. 4.15в, то темно-серые области состоят, очень вероятно, из зерен твердого раствора углерода в $Ti_5Si_3(C)$, тем более, что межплоскостные расстояния данного карбосилицида отличаются от табличных и рефлексы отражений на дифрактограммах раздвоены (согласуется с [104]); при этом предположении соотношение атомных масс кремния и титана составляет 0,35, что близко к экспериментальным данным. Меди в этих зернах содержится не более 2 %, что согласуется с данными о том, что силицид не взаимодействует с медью (растворимость не более 3 %) [59].

При более детальном исследовании областей Ti_5Si_3 , рис. 4.15, видно, что они однофазны и имеют практически однородный химический состав, табл. 4.10. В структуре твердого раствора слабо контрастируют области с более светлым окрасом и более темным, без четкой границы между ними; эти контрастные области могут содержать различное количество углерода – так в [104] отмечено, что твердый раствор $Ti_5Si_3(C)$ визуально выглядит более темным по сравнению с Ti_5Si_3 . Кроме того, на рис. 4.15 в ламелеобразных зернах карбосилицида титана видны

дисперсные белые включения, которые могут быть карбидом кремния. В зернах карбосилицида титана наблюдается повышенное содержание меди, так как в системе есть смачивание (угол $28,5^{\circ}$).

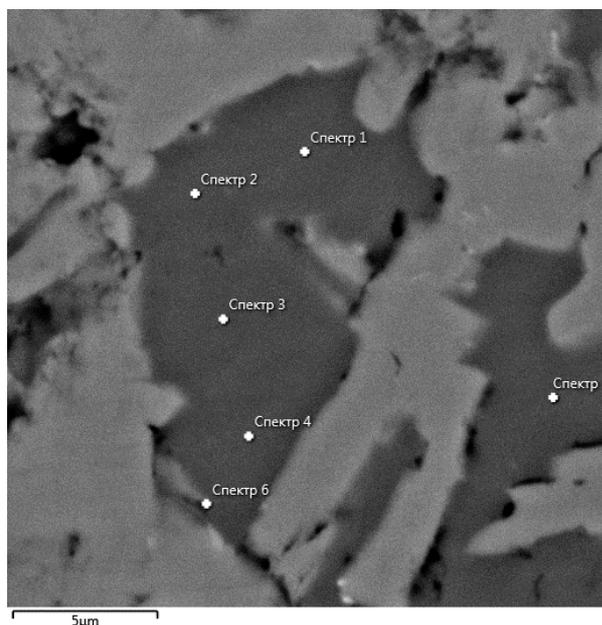


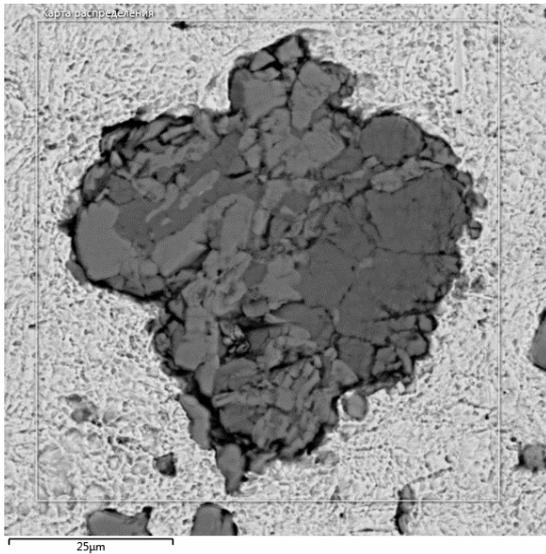
Рисунок 4.15 – Микроструктура частицы карбосилицида титана после спекания с медью

Таблица 4.10 – Элементный состав (масс. %) зерен силицида титана в КМ «медь-карбосилицид титана» после спекания

№ спектра	Si	Ti	Fe	Cu	Сумма
Спектр 1	25.99	72.47	0.48	1.06	100.00
Спектр 2	24.20	72.96	0.61	2.23	100.00
Спектр 3	26.79	71.75	0.61	0.85	100.00
Спектр 4	26.28	72.09	0.57	1.06	100.00
Спектр 5	25.45	72.20	0.56	1.79	100.00
Спектр 6	21.88	74.00	0.44	3.69	100.00

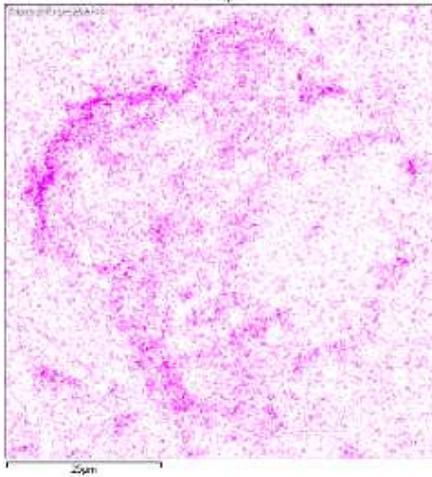
Карты распределения элементов, рис. 4.16, показывают, что повышенное содержание меди - в зернах карбосилицида титана ламелеобразной формы, рис. 4.16д, кремния и меди - в зернах светло-серого цвета (карбосилицид титана), рис. 4.16 г, д, содержание титана практически одинаково по всей частице, рис. 4.16 е, углерода больше в самых темных зернах (карбид титана), рис. 4.16 в.

Профиль линии распределения элементов, рис. 4.17 а, демонстрирует наличие диффузионной межфазной границы шириной 5 мкм между медью и карбосилицидом титана, содержащей медь, титан, кремний; равное содержание титана по всем зернам, рис. 4.17.



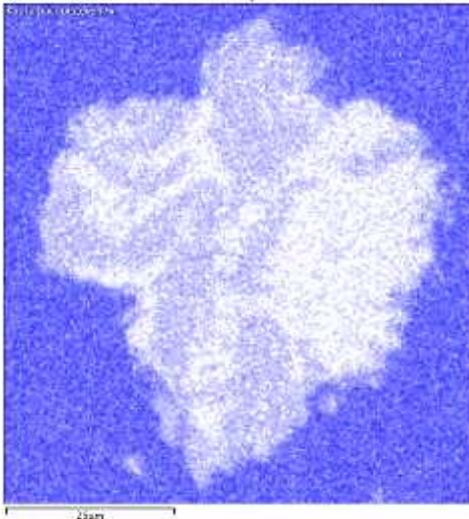
а

С К серии

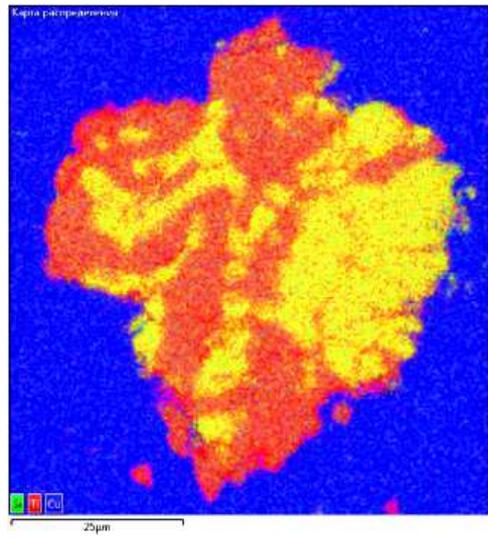


в

С К серии

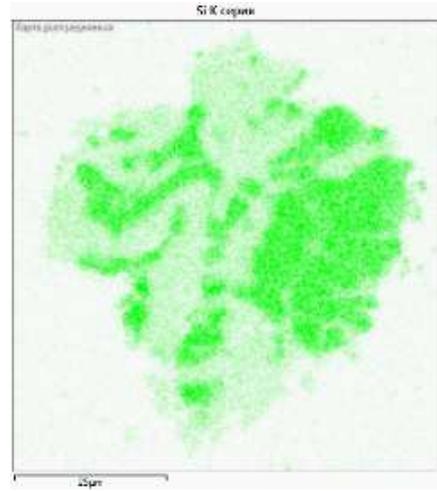


д



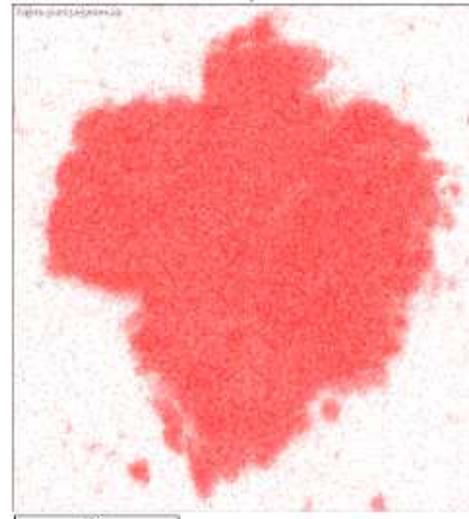
б

С К серии



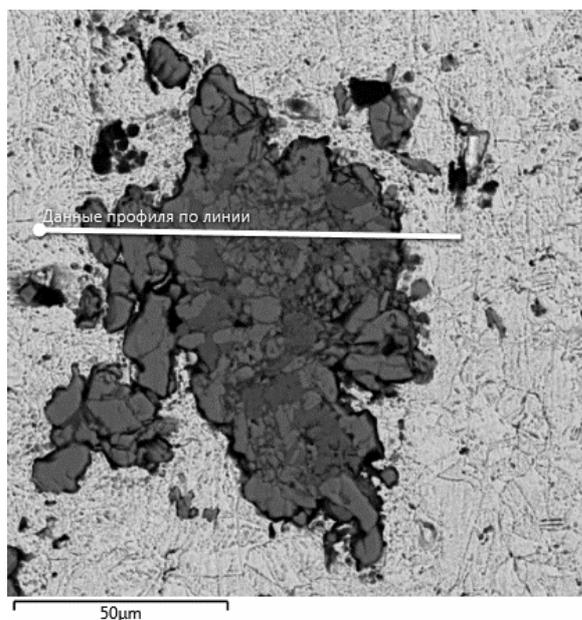
г

Т К серии

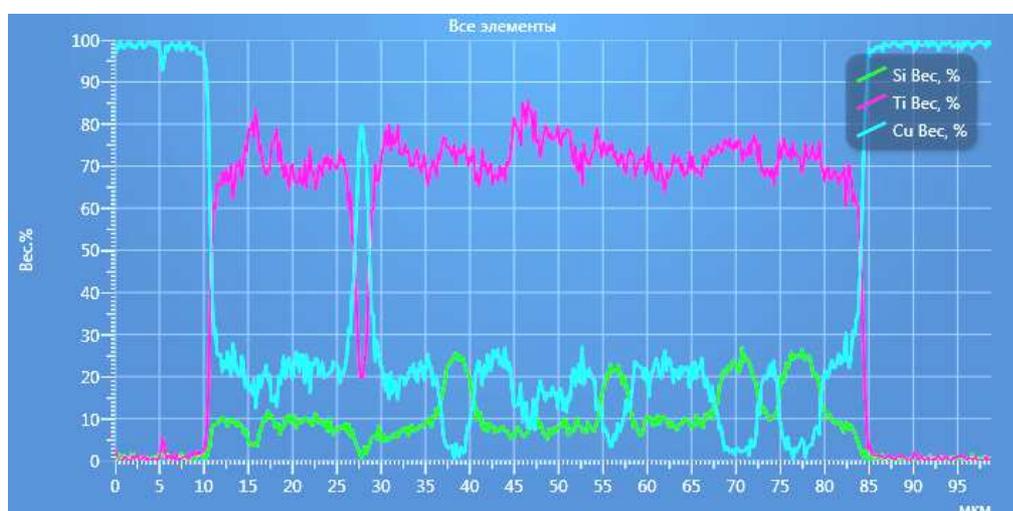


е

Рисунок 4.16 – Карта распределения элементов материале «медь-карбосилицид титана», а – исследованный участок, б – распределение меди, титана, кремния, в – распределение углерода, г – распределение кремния, д – распределение меди, е – распределение титана



а



б

Рисунок 4.17 - Профиль распределения элементов в системе «медь-карбосилицид титана»,
а – участок микроструктуры, б – распределение элементов по профилю

Кроме того, наблюдается корреляция между содержанием меди и кремния – чем меньше кремния в зерне, тем больше меди, и наоборот.

Образование Ti_5Si_3 происходит при температуре выше $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ по перитектической реакции с образованием жидкой фазы. На линии профиля 4.17 б, видно заполнение медью поры в частице карбосилицида титана.

Количество меди в матрице близко к 100 % и межплоскостные расстояния меди не увеличены, поэтому вероятность образования твердых растворов кремния в меди невелика.

4.2.5 Электронная микроскопия и элементный анализ Ti_3SiC_2 , пропитанного медью

Для исследования физико-химического взаимодействия были изготовлены композиционные материалы путем инфильтрации медью спеченного методом плазменно-искрового спекания порошка карбосилицида титана. Пористость спеченного карбосилицида титана была 11 %, после инфильтрации медью расчеты показали заполнение пор медью на 100 %. Исследования микроструктуры также выявили заполненные медью поры. Угол смачивания карбосилицида титана медью при температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме составил $28,5^{\circ}$, рис. 4.18.

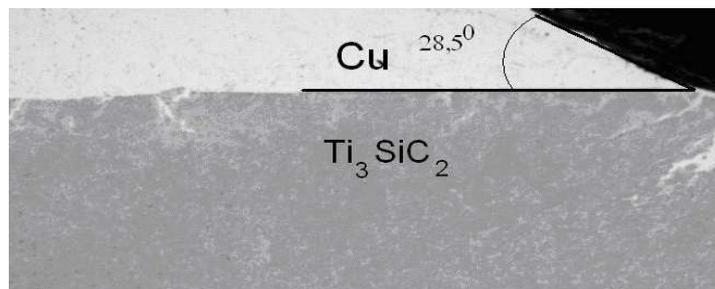


Рисунок 4.18 - Угол смачивания карбосилицида титана медью при температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме

Элементный анализ диффузионной пары «карбосилицид титана-медь» показал плавное уменьшение содержания меди от межфазной границы, рис. 4.19, табл. 4.11. Содержание кремния и титана при приближении к границе понижаются.

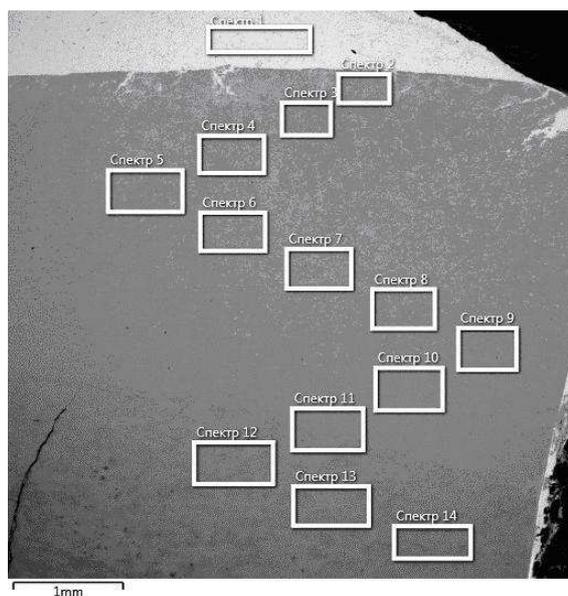


Рисунок 4.19 - Участки микроструктуры спеченного карбосилицида титана, пропитанного медью

Таблица 4.11 - Элементный состав (масс. %) карбосилицида титана, пропитанного медью, по участкам на рис. 4.19

№ спектра	Al	Si	Ti	Fe	Cu	Сумма
Спектр 1	0.34	4.25	1.36		94.06	100.00
Спектр 2	0.27	6.55	49.44		43.73	100.00
Спектр 3		10.78	54.04		35.18	100.00
Спектр 4		12.53	53.07		34.40	100.00
Спектр 5		11.85	53.91		34.24	100.00
Спектр 6		13.48	55.38		31.14	100.00
Спектр 7	0.27	11.29	56.36		32.08	100.00
Спектр 8		12.87	58.45	0.41	28.28	100.00
Спектр 9		12.61	59.22		28.16	100.00
Спектр 10		14.13	63.06		22.81	100.00
Спектр 11	0.31	14.64	66.34		18.72	100.00
Спектр 12	0.29	15.43	71.65	0.34	12.29	100.00
Спектр 13	0.19	16.14	72.37		11.30	100.00
Спектр 14	0.31	15.41	72.74		11.54	100.00
Макс. содерж.	0.34	16.14	72.74	0.41	94.06	
Мин. содерж.	0.	4.25	1.36	0.	11.30	
Усреднение		12.28	56.24		31.28	
Стандартное отклонение		3.35	17.57		20.62	

Как и в случае твердофазного спекания, в карбосилициде формируются 3 типа зерен: карбида титана (спектры 2, 8); карбосилицида титана с соотношением масс кремния и титана равным 0,13, близким к стехиометрии (спектры 4-7, 9); области с высоким соотношением масс кремния и титана, равным 0,34 (спектр 3), характерным для силицида титана Ti_5Si_3 , рис. 4.20, табл. 4.12. Светлые участки (спектры 1, 11) относятся к меди.

Вблизи границы диффузионной зоны со стороны меди содержится кремний в количестве до 13 мас. %, в зернах карбосилицида титана меньше кремния, но больше меди, возможно, что кремний удаляется при деинтеркаляции, а медь заполняет дисперсные поры при образовании жидкой фазы, рис. 4.21, 4.22.

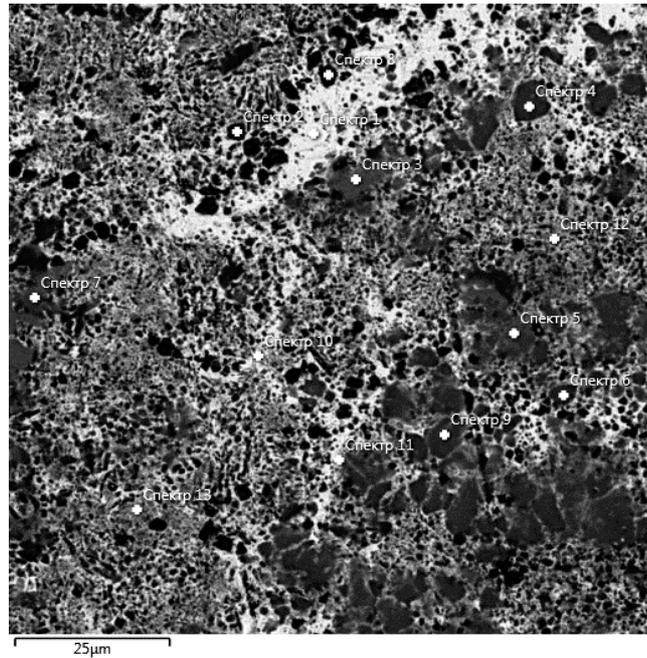


Рисунок 4.20 - Микроструктура карбосилицида титана, пропитанного медью

Таблица 4.12 – Элементный состав (масс.%) по фазам карбосилицида титана, пропитанного медью

№ спектра	Al	Si	Ti	Fe	Ni	Cu	Mo	Сумма
Спектр 1	0.28	3.29	0.88			95.56		100.00
Спектр 2	0.22	0.78	92.69			6.31		100.00
Спектр 3		9.86	66.09		0.47	23.58		100.00
Спектр 4		25.82	71.10			3.08		100.00
Спектр 5		23.57	63.30	0.86		11.71	0.56	100.00
Спектр 6		25.46	67.03	0.59		6.92		100.00
Спектр 7		23.91	67.14	0.54		8.41		100.00
Спектр 8		1.55	91.77			6.68		100.00
Спектр 9		25.17	69.57	0.67		4.59		100.00
Спектр 10	0.31	3.23	10.65			85.81		100.00
Спектр 11		5.05	24.49			70.46		100.00
Спектр 12		1.69	50.84			47.46		100.00
Спектр 13		2.03	39.37			58.60		100.00
Макс. содерж.	0.31	25.82	92.69	0.86	0.47	95.56	0.56	
Мин. содерж.	0.	0.78	0.88	0.	0.	3.08	0.	
Усреднение		11.65	54.99			33.01		
Стандартное отклонение		11.05	28.60			34.04		

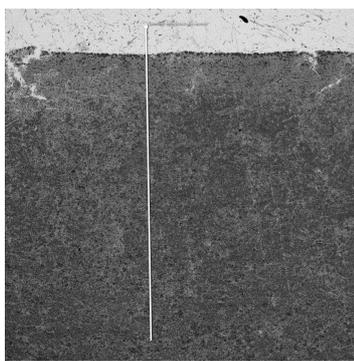
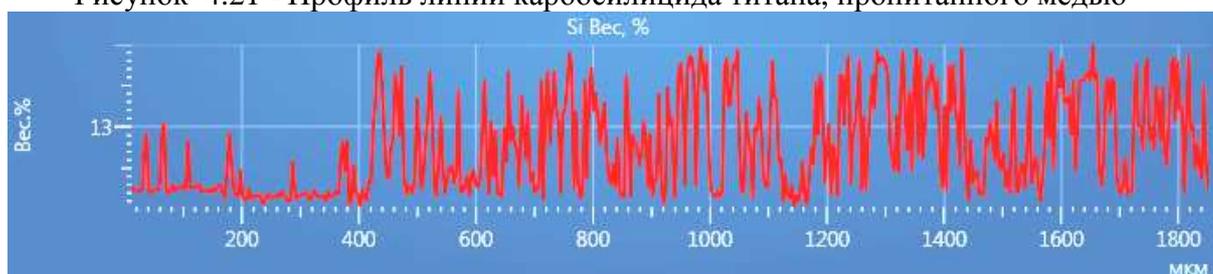
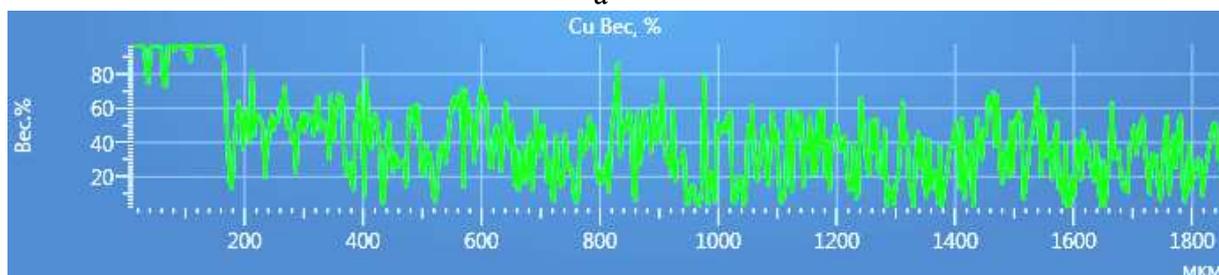


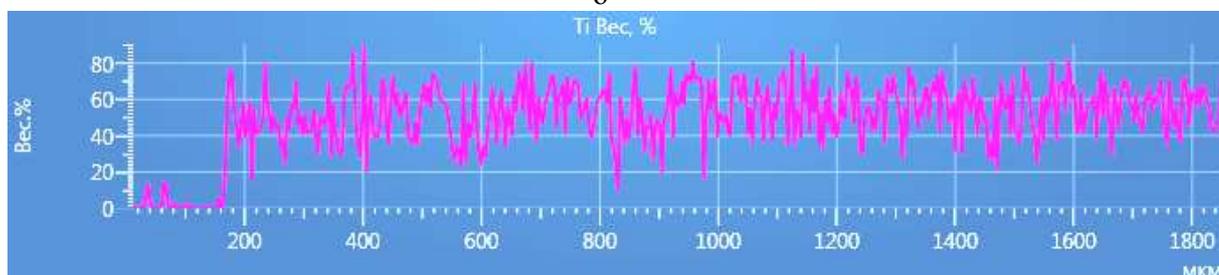
Рисунок 4.21 - Профиль линии карбосилицида титана, пропитанного медью



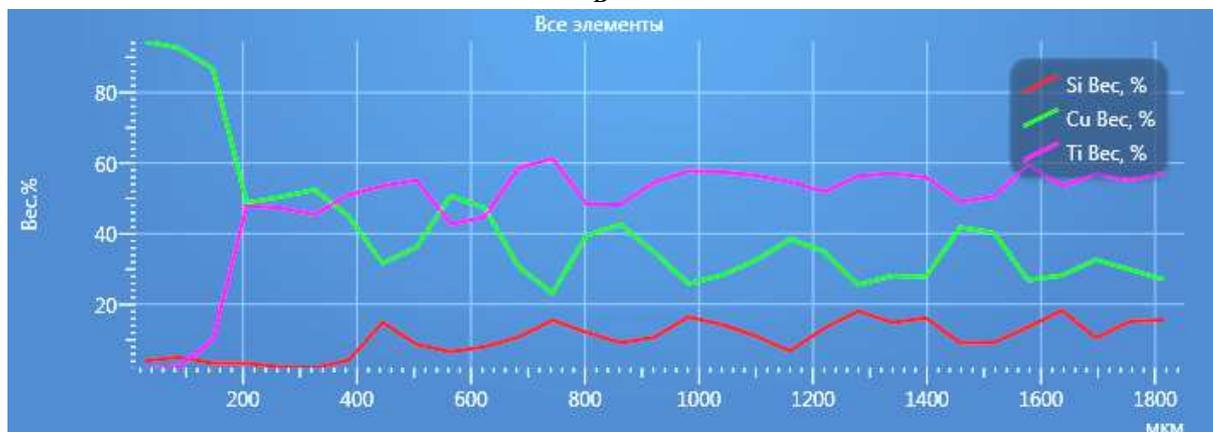
а



б



в



г

Рисунок 4.22 - Профиль распределения элементов в системе «медь-карбосилицид титана», пропитанного медью, а – по кремнию, б – по меди, в – по титану, г – сглаженные линии по титану (верхняя), меди (средняя), кремнию (нижняя)

Карта распределения элементов в инфильтрированном медью карбосилициде титана, рис. 4.23, 4.24, показывает повышенное содержание меди в пористых светлых зернах карбосилицида титана, а в темно-серых зернах (силицид титана с повышенным содержанием титана и кремния) – пониженное содержание меди. Таким образом, медь содержится в дисперсной капиллярной структуре зерен карбосилицида титана.

Обращает на себя внимание, что в некоторых темно-серых гладких зернах силицида титана кремний распределен в виде дискретных включений с наиболее высоким содержанием кремния. В этих же зернах имеются белые дисперсные включения, которые могут быть карбидом кремния.

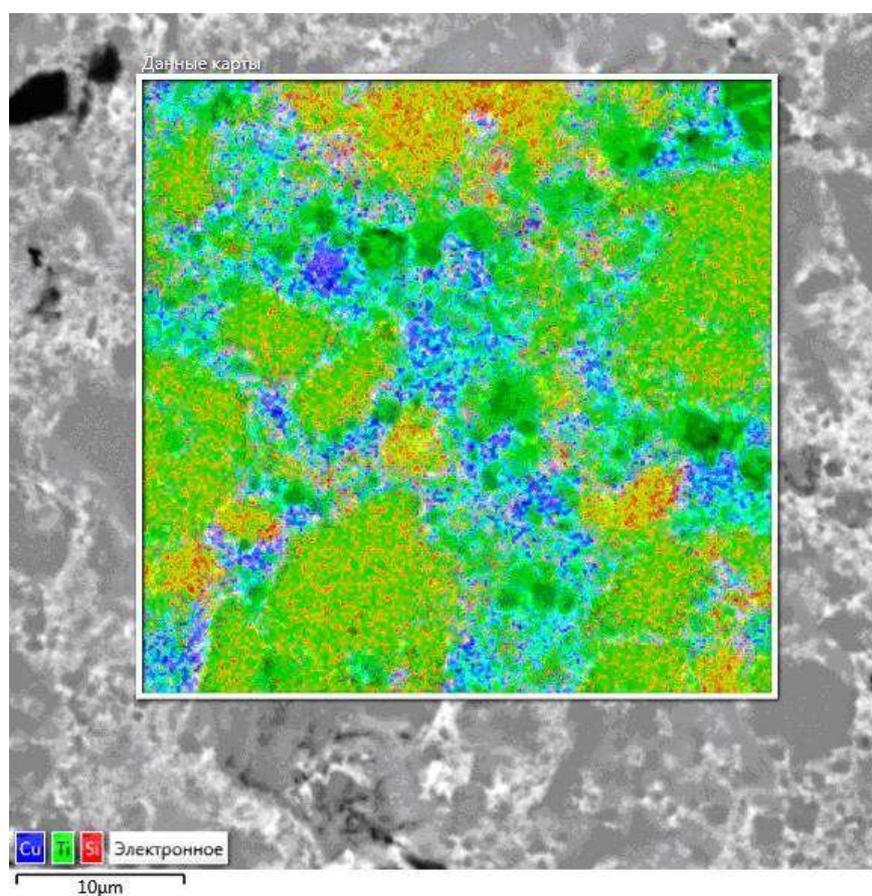


Рисунок 4.23 - Карта распределения меди, титана, кремния в карбосилициде титана, пропитанном медью

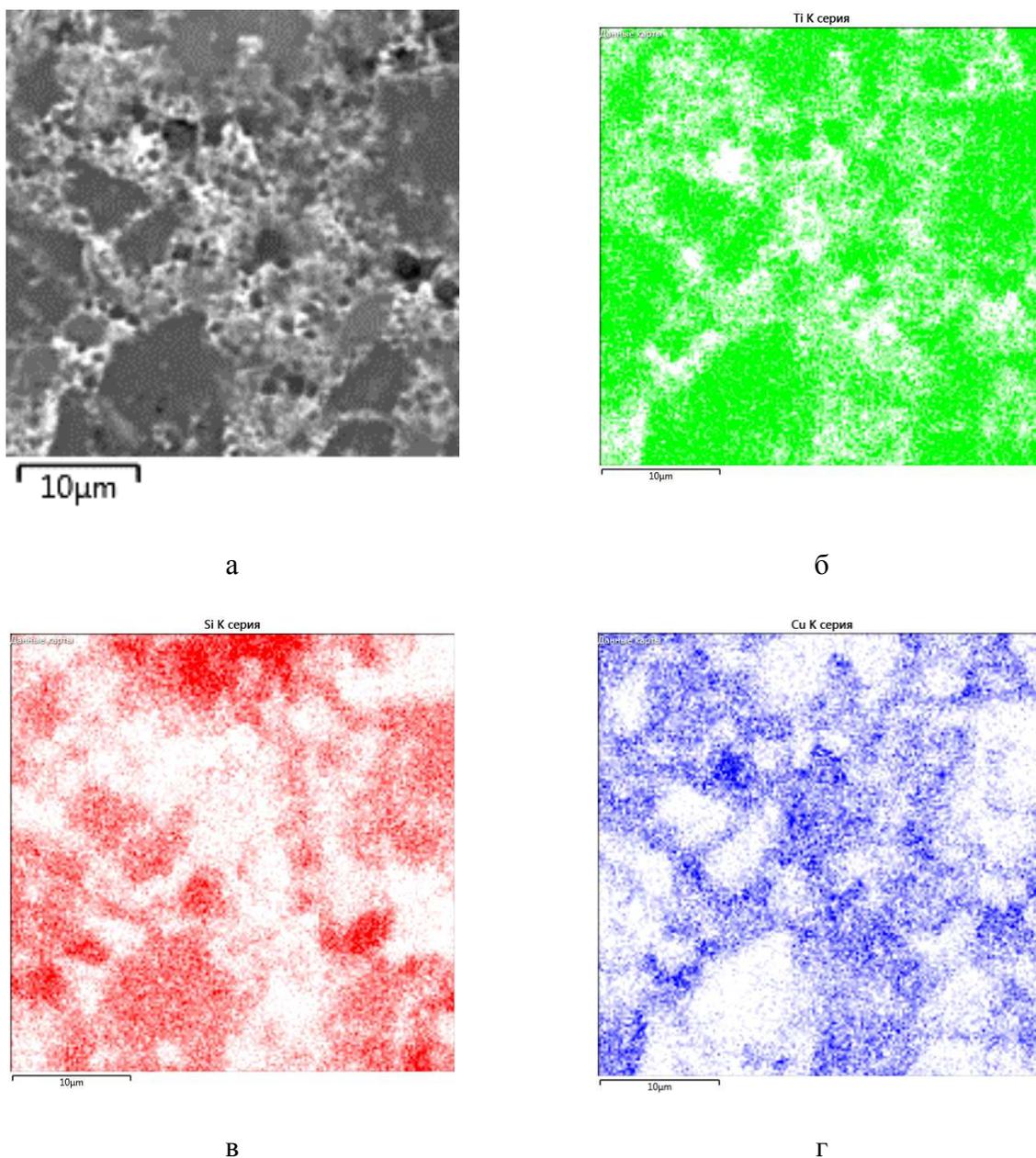


Рисунок 4.24 - Карта распределения элементов на участке карбосилицида титана, пропитанного медью, а – участок микрошлифа, б – распределение титана, в – распределение кремния, г – распределение меди

Таким образом, в системе «медь-карбид кремния» обнаружено формирование твердых растворов кремния в меди при разложении карбида на межфазной границе. Карбосилицид титана при свободном и плазменно-искровом спекании с медью, а также при инфильтрации частично разлагается на силициды титана, карбид титана, карбид кремния. В карбосилициде титана происходит деинтеркаляция кремния. Медь занимает дисперсные поры в зернах карбосилицида.

**5 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ
СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «МЕДЬ - ТУГОПЛАВКАЯ ФАЗА»
ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ-ИНСТРУМЕНТОВ**

5.1 Исследование влияния состава материала на плотность, твердость, прочность

Пористость композиционных материалов до спекания составляла 12 – 20 %. После спекания экспериментальные исследования физико-механических свойств композиционных материалов системы «медь - тугоплавкий металл» показали, что при повышении концентрации тугоплавкой фазы у образцов увеличивается пористость, так как отсутствует химическое взаимодействие при спекании меди с металлическими тугоплавкими фазами [59] и сокращается площадь металлического контакта. При увеличении объема тугоплавкой фазы прочность образцов понижается, табл. 5.1.

Таблица 5.1 - Физико-механические свойства композиционных материалов

Система	Содержание тугоплавкой фазы, об. %	Пористость, % после спекания	Предел прочности на изгиб, МПа	Твердость, НВ, МПа
Cu-Cr	25	4	400±40	720±30
	35	8	400±40	710±30
	50	7	400±40	810±30
Cu-Mo	25	11	110±10	590±20
	35	12	-	650±20
	50	16	-	790±30
	80	24	90±20	850±30
Cu-W	25	15	200±20	340±15
	35	11	120±20	450±20
	50	13	150±30	510±20
	80	22	50±10	620±20
Cu-C	0,4	14	500±50	360±15
	4,0	11	480±50	300±15
	20,0	10	200±20	300±15
Cu-УНТ	0,8	13	180±20	360±15
	2,4	25	100±10	300±15
	2,4 *	13	Не опр.	360±15
Cu-ТРГ	0,4	15	500±50	360±15
	4,0	13	480±50	300±15

* - изготовлен плазменно-искровым спеканием

Наиболее низкими значениями прочности обладали системы, содержащие молибден и вольфрам, так как они не взаимодействуют с медью. Незначительная растворимость хрома в меди (ок. 1%) обеспечивает формирование более прочного межчастичного контакта [59], обуславливая высокую плотность и прочность.

При добавлении коллоидного графита к порошку меди пористость прессовок незначительно снижалась с увеличением его содержания, так как добавка графита действует как твердая смазка при прессовании; после спекания пористость прессовок изменилась незначительно.

При увеличении объема тугоплавкой керамической фазы у всех образцов растет пористость ввиду сокращения металлического контакта при спекании. Наибольшая пористость была у систем с карбидами вольфрама, титана и карбонитридом титана, так как эти соединения не взаимодействуют с медью [61], а наименьшая - в системах с карбидом кремния и карбосилицидом титана. Пористость КМ «Cu-Ti₃SiC₂», изготовленного при свободном спекании и плазменно-искровым спеканием были одинаковы (6 %).

Твердость образцов возрастала при увеличении объема тугоплавкой и более твердой, чем медь, фазы, рис. 5.1. Наиболее сильно на твердость влияли карбид вольфрама, карбид кремния и карбосилицид титана, рис. 5.2. Содержание карбида титана практически не влияло на изменение твердости системы. По абсолютным значениям твердость была выше в системах с более твердой тугоплавкой фазой. Самая низкая твердость была в системах с карбидом титана, не смачиваемым медью, и высокой пористостью.

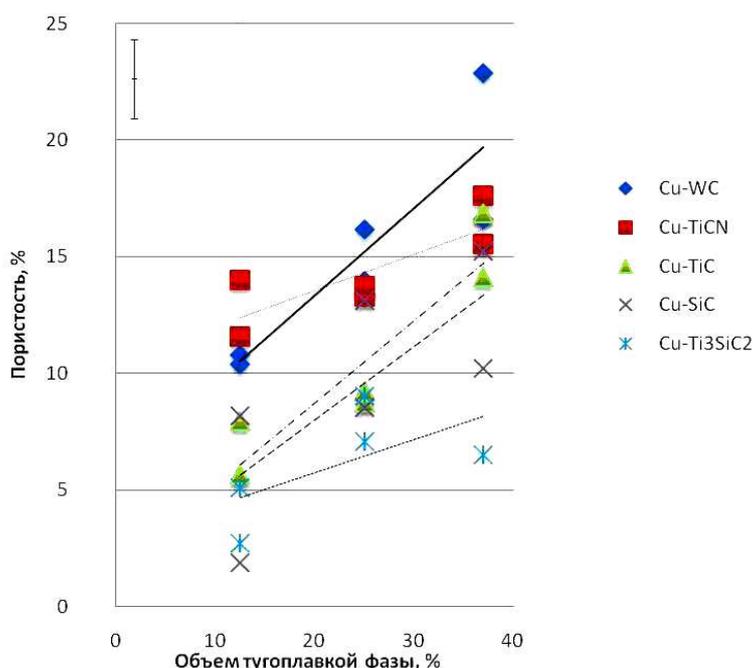


Рисунок 5.1 - Зависимость пористости от содержания тугоплавкой керамической фазы

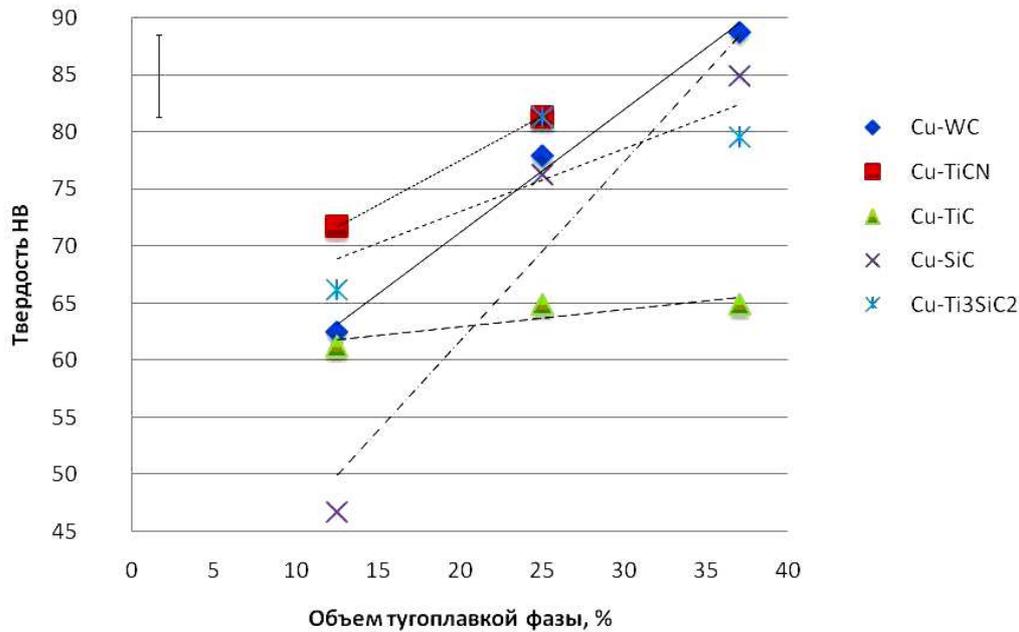


Рисунок 5.2 - Зависимость твердости от содержания тугоплавкой керамической фазы

При исследовании прочности на изгиб установлено, что наибольшей прочностью обладают КМ с карбидом вольфрама и карбосилицидом титана, которые в условиях спекания с медью взаимодействуют силами поверхностного натяжения и химически (карбосилицид титана) [61, 92, 109, 110], рис. 5.3.

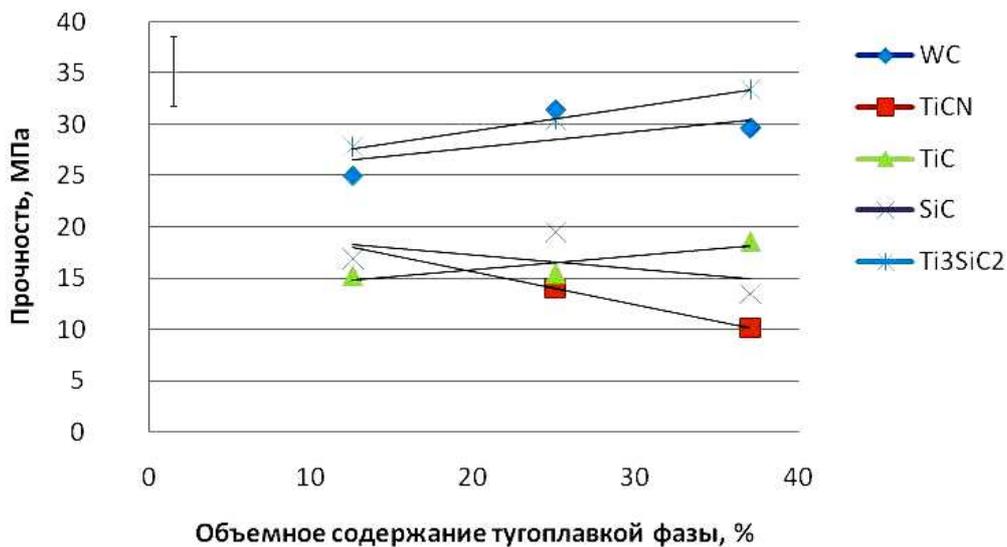


Рисунок 5.3 - Зависимость прочности от содержания тугоплавкой керамической фазы

Низкую прочность материалов с карбидом и карбонитридом титана можно объяснить отсутствием взаимодействия на границе между медью и частицами тугоплавкой фазы.

5.2 Исследование влияния состава материала на электросопротивление композиционных материалов

Увеличение количества добавок с высоким электросопротивлением (хром, вольфрам, молибден) и одновременно рост пористости привели к увеличению удельного электросопротивления композиционного материала пропорционально количеству добавки тугоплавкого металла (удельное электросопротивление хрома, молибдена, вольфрама, составляет, соответственно $1,3 \cdot 10^{-7}$, $5,2 \cdot 10^{-8}$, $5,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) [143], рис. 5.4а.

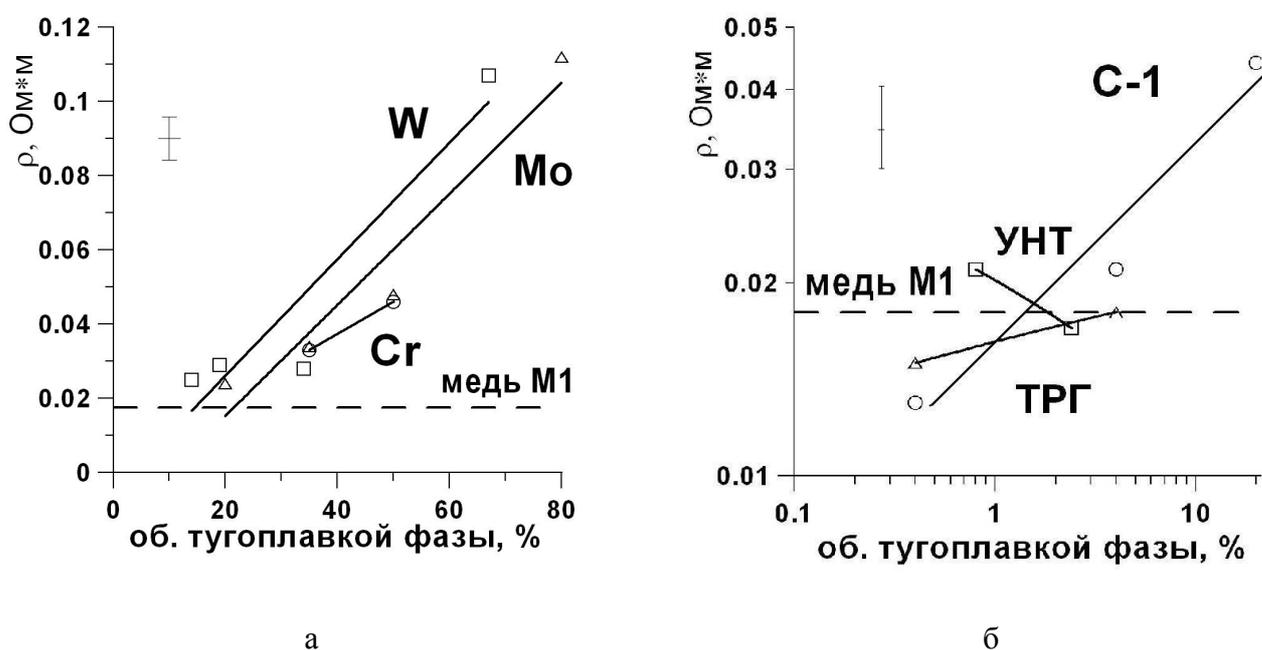


Рисунок 5.4 – Удельное электросопротивление композиционных материалов систем, а - «медь-хром», «медь-вольфрам», «медь-молибден» в зависимости от содержания тугоплавкого металла, б – «медь-коллоидный графит С-1», «медь-терморасширенный графит (ТРГ)», «медь-углеродные нанотрубки (УНТ)»

Добавление графита к меди улучшило или незначительно понизило электропроводность композиционных материалов по отношению к табличному значению для чистой меди, что обусловлено низким электросопротивлением графита и, возможно, интеркалированием графита медью, рис. 5.4б. Наблюдали незначительное повышение электросопротивления при увеличении концентрации коллоидного графита до 20 об. %, вероятно, связанное с образованием дополнительной пористости при сокращении металлического контакта при спекании, ухудшающей свойства проводимости по сравнению с чистой медью. Удельное

электросопротивление КМ «медь-УНТ» при содержании УНТ 0,8 и 2,4 об. % было низким 0,021 и 0,017 Ом·м, хотя материалы обладали остаточной пористостью. Существенное снижение пористости после плазменно-искрового спекания материала «медь-2,4 об. % УНТ» понизило удельное электросопротивление до 0,016 Ом·м.

При увеличении концентрации керамической тугоплавкой фазы, обладающей высоким значением электросопротивления по сравнению с медью, наблюдали повышение электросопротивления композиционного материала, рис. 5.5.

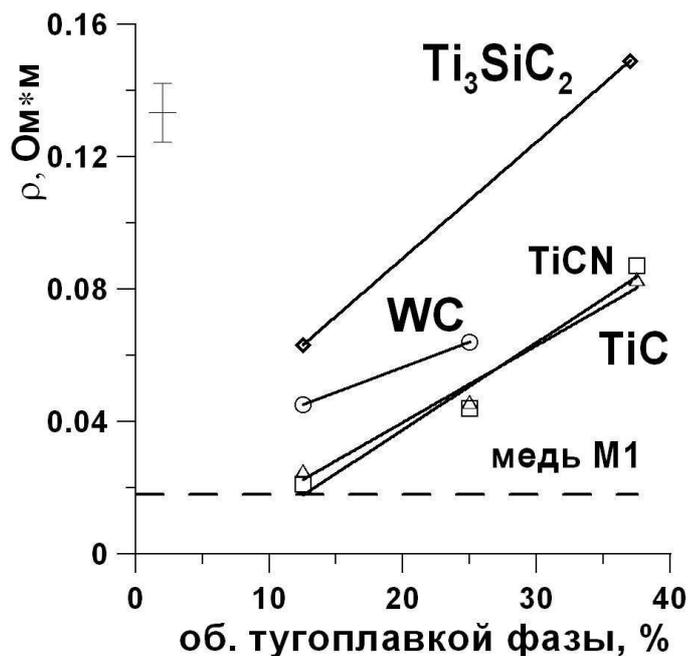


Рисунок 5.5 – Удельное электросопротивление композиционных материалов на основе меди с добавлением карбида вольфрама, карбида титана, карбонитрида титана, карбосилицида титана

Повышение концентрации добавок с высоким электросопротивлением и одновременно рост пористости обусловили увеличение удельного электросопротивления композиционного материала. Наиболее высокие значения электросопротивления установлены в системах с карбидом кремния (0,2-0,9 Ом·м) и карбосилицидом титана, у которых пористость была наиболее низкой, но имеется химическое взаимодействие с медью с образованием твердых растворов и неэлектропроводных фаз, что согласуется с данными [108, 110]. Удельное электросопротивление КМ «Cu-37,5 об % Ti₃SiC₂», полученного плазменно-искровым спеканием было таким же, как и при свободном спекании ввиду того, что были одинаковы пористость и фазовый состав материалов.

В системах с карбидами вольфрама и титана, а также с карбонитридом титана, электросопротивление было меньше, и при увеличении количества тугоплавкой добавки изменялось незначительно, так как не было взаимодействия с медью этих добавок, и рост электросопротивления был обусловлен только уменьшением объемной доли меди в материале.

5.3 Исследование относительной износостойкости электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке

Испытания эксплуатационных свойств электродов проводили при электроэрозионной прошивке листа стали X12Ф толщиной 5,5 мм с твердостью 58 HRC на станке Electronica Smart CNC на черновых режимах обработки E81 (длительность импульса 100 мкс, пауза 32 мкс, сила тока 15А) и E93 (длительность импульса 150 мкс, пауза 32 мкс, сила тока 20А).

Относительный износ электрода из чистой меди при прошивке на режимах E81и E92 составил, соответственно 5,6 и 6,9 %. рис. 5.6 а, б, относительный износ всех электродов из композиционных материалов был меньше. Наименьшее значение износа было в системах «медь-хром» и «медь-вольфрам».

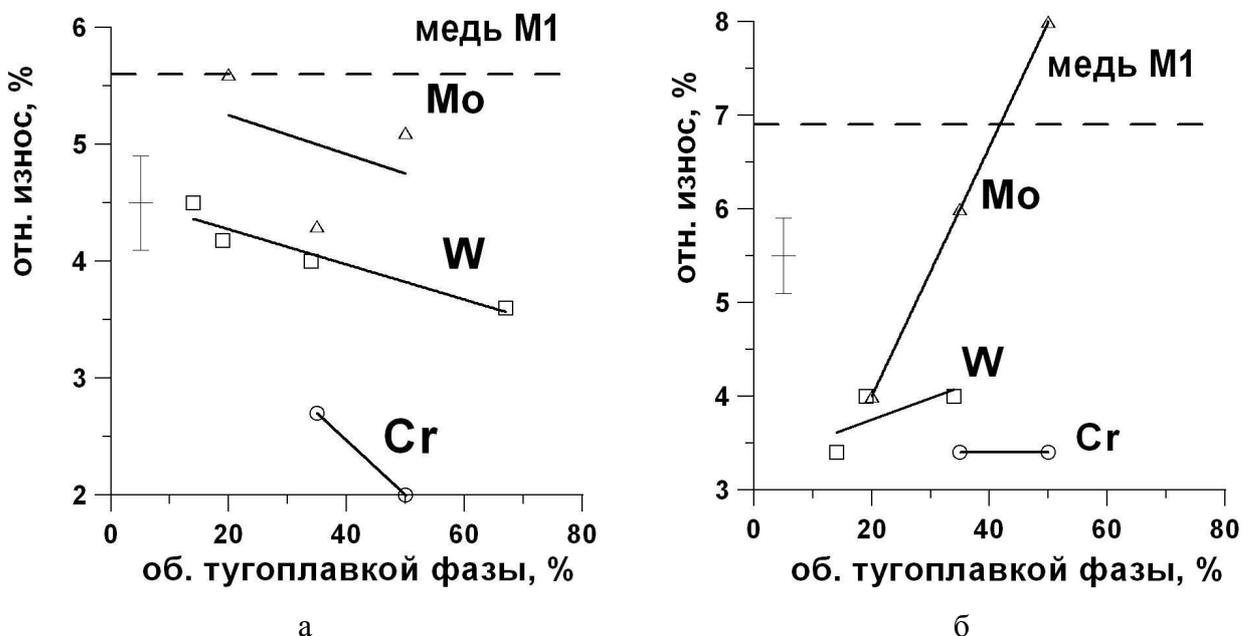


Рисунок 5.6 - Износ электрода от содержания тугоплавкой фазы в системах «медь-хром», «медь-вольфрам», «медь-молибден», «медь-графит» при электроэрозионной прошивке стали, а - при режиме E81, б - при режиме E92

Относительный износ систем, содержащих молибден, был самым высоким, возможно ввиду окисления молибдена (оксид молибдена образуется при 600 °С и способен к испарению [144]). В отличие от молибдена, взаимодействие хрома с кислородом протекает сначала довольно активно, затем резко замедляется благодаря образованию на поверхности металла оксидной пленки, которая разрушается при 1200 °С [59].

При исследовании относительного износа ЭИ на разных режимах, было установлено, что высокой износостойкостью на обоих режимах (E81 и E92) обладают электроды системы Cu-Cr, так как относительный износ был меньше в 2 раза, чем у меди, рис. 5.6.

Относительный износ всех электродов из композиционных материалов с графитом был меньше, чем у меди и системы «медь-вольфрам», рис. 5.7 а, б.

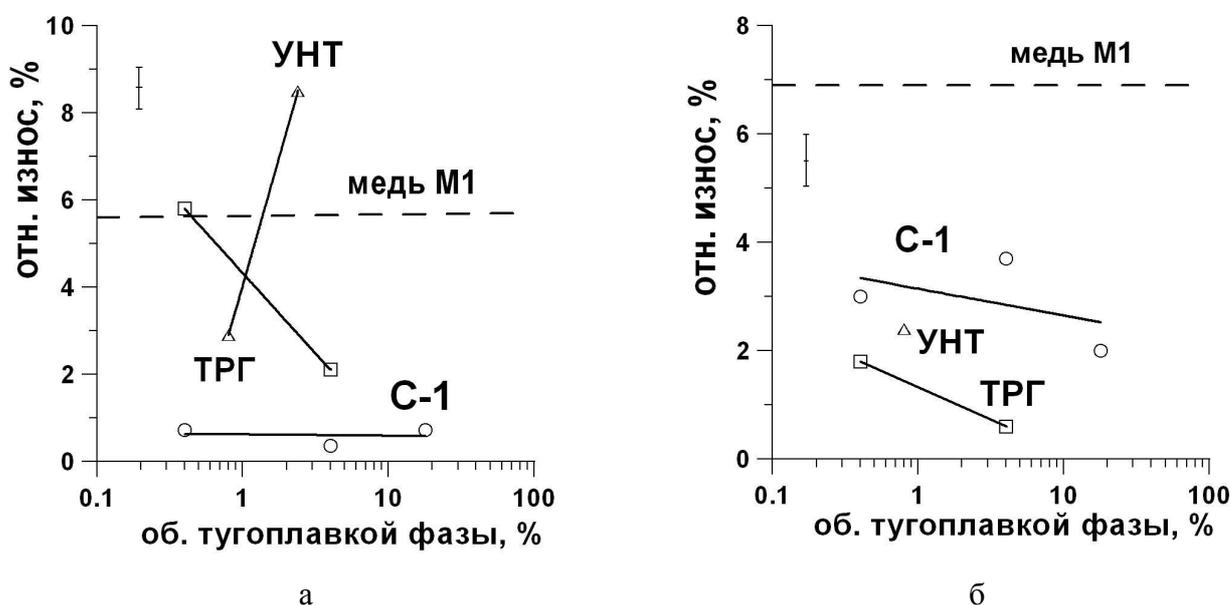


Рисунок 5.7 – Относительный износ электродов из меди М1 и композиционных материалов «медь-графит С-1», «медь-терморасширенный графит (ТРГ)», «медь-углеродные нанотрубки (УНТ)» при электроэрозионной прошивке стали: а - при режиме E81, б - при режиме E92

В системах «медь-углеродные фазы» улучшение эксплуатационных свойств достигнуто за счет низкого электросопротивления композиционных материалов даже с достаточно высокой пористостью (до 13 %). Кроме того, улучшение свойств обусловлено формированием трехмерной сетки из тугоплавкой фазы с меньшим размером ячейки (капилляра) за счет более высокой дисперсности частиц тугоплавкой фазы – графита или УНТ. Капиллярный эффект в углеродных структурах при отсутствии смачивания в системах с медью обуславливается, вероятно, интеркалированием медью. Относительный износ ЭИ из чистой меди марки М1 был больше в 15 раз, чем в композиционных материалах «медь-графит», рисунки 5.7а,б.

Относительный износ электродов с 0,8 и 2,4 об. % УНТ составил на режиме E81 2,9 и 8,5 %; на режиме E92 износ материала с 0,8 об.% УНТ составил 9,4 %. Более высокий износ материала с 2,4 об.% УНТ обусловлен более высокой пористостью материала. Низкий износ материала с небольшим содержанием УНТ обусловлен, вероятно, капиллярным эффектом.

Результатом существенного уменьшения пористости композиционного материала «медь-2,4 об.% УНТ», изготовленного методом плазменно-искрового спекания, стало снижение относительного эрозионного износа инструмента до 0,5 % на обоих режимах. Относительный износ электродов-инструментов из КМ с керамическими частицами сравнивали между собой и с медью марки М1 при разных режимах прошивки, результаты испытаний представлены на рис. 5.8.

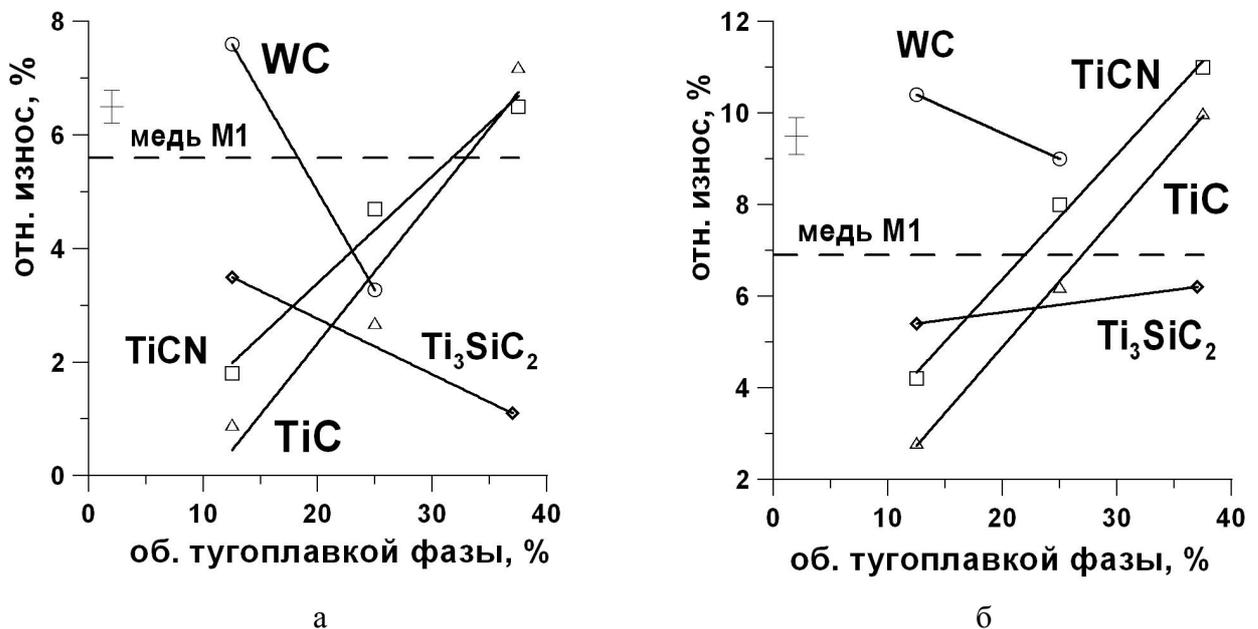


Рисунок 5.8 – Относительный износ электрода на основе меди с различным содержанием карбида вольфрама, карбида титана, карбонитрида титана, карбосилицида титана при электроэрозионной прошивке стали:
а - на режиме E81, б - на режиме E92

Зависимости на режиме E92 аналогичны результатам E81, но абсолютные значения износа немного больше, так как режим E92 более грубый. При повышении концентрации WC в меди от 12,5 до 25 % износ электрода при прошивке на режиме E81 уменьшался, рис. 5.8, так как в системе есть смачивание и образуется более прочный каркас из тугоплавких частиц, который удерживает расплав меди капиллярными силами [61], и чем больше объем твердой фазы, тем капилляры мельче и силы поверхностного натяжения больше. У систем с карбидом титана и

карбонитридом титана износ электрода возрастал при повышении их концентрации, рис. 5.8 а,б, так как медь не смачивает поверхности этих тугоплавких фаз [61] и в этих материалах довольно высокая пористость. Однако, при невысоких концентрациях (12,5 %) относительный износ примерно в 2 раза меньше, чем

у меди, что связано только с более быстрой кристаллизацией меди на затравочных частицах керамики. Относительный износ электродов, содержащих карбид кремния, на рисунках не приведен, так как он был катастрофически высоким (на режиме E81 достигал 70 %) по сравнению со всеми испытанными материалами ввиду разложения карбида кремния при спекании и при эксплуатации электрода и образованием легкоплавкого твердого раствора кремния в меди.

Износ электродов с Ti_3SiC_2 на обоих режимах испытаний был меньше, чем у меди, особенно на режиме E81, рис. 5.8. Хорошие эксплуатационные свойства обусловлены низкой пористостью, а также его структурой, образующей наноразмерные капилляры для удержания расплава меди, и постоянством электросопротивления карбосилицида титана в диапазоне температур при ЭЭО.

Свойства КМ «Cu- Ti_3SiC_2 », изготовленного плазменно-искровым спеканием были такими же, как после свободного спекания – относительный износ на режиме E92 был 5,5 %.

На режиме E81 наиболее эффективно проявили себя системы «медь-25 об. % WC», «медь-12,5 об. % TiC» и «медь- 12,5 об. % TiCN». На режиме E92 – «медь-12,5 об. % TiC», «медь- 12,5 об. % TiCN», «медь- 12,5 об. % Ti_3SiC_2 ».

5.4 Исследование производительности электродов-инструментов

Производительность электродов при прошивке стали X12Ф, содержащих вольфрам, на обоих режимах прошивки была больше, чем производительность электрода из чистой меди, табл. 5.2.

Производительность электродов, содержащих хром, была примерно равна производительности электрода из меди M1; производительность электродов, содержащих молибден была ниже производительности электрода из меди. Самыми высокими значениями производительности обладали материалы, содержащие углеродные фазы – коллоидный графит, УНТ и особенно ТРГ, табл. 5.2.

Таблица 5.2 - Производительность электродов на основе меди при прошивке стали X12Ф

№	Тугоплавкая фаза	Кол-во тугоплав. фазы, об. %	Производительность, мм ³ /мин	
			Е81	Е92
1	Cr	35	27,6	36,2
2	Cr	50	26,1	33,5
3	W	25	15,6	63,18
4	W	35	38,1	42,8
5	W	50	33,6	36,6
6	W	80	-	-
7	Mo	25	27.6	43.5
8	Mo	35	34.8	29.3
9	Mo	50	10	11.3
10	C	0,4	46.9	52,8
11	C	4,0	44.22	49,7
12	C	20,0	46.9	46,9
13	TiC	12,5	45	37,7
14	TiC	25	33	-
15	TiC	37,5	11	12,3
16	TiCN	12,5	32	48
17	TiCN	25	28	14
18	TiCN	37,5	12	10
19	Ti ₃ SiC ₂	12.5	18	11
20	Ti ₃ SiC ₂	37,5	6	8
21	TRГ	0,4	57,8	86
22	TRГ	4,0	66	89
23	УНТ	0,8	40,1	45,2
24	УНТ*	2,4	50	50
25	-	0	34.7	49.7

* - изготовлен плазменно-искровым спеканием

Производительность композиционных материалов, содержащих керамические тугоплавкие частицы, не превышала производительности электродов из чистой меди, близкими

к меди значениями обладали составы с карбидом и карбонитридом титана; производительность электродов с карбосилицидом титана была значительно ниже, чем медных.

Таким образом, из всех исследованных составов, одновременно высокой износостойкостью и производительностью обладали электроды на основе меди, содержащие углеродные фазы – коллоидный графит, терморасширенный графит, углеродные нанотрубки.

Учитывая, что высокая эрозионная стойкость электродов обеспечивает более высокую точность обработки, то хорошим комплексом эксплуатационных свойств обладают составы, содержащие хром, вольфрам, графит, а также карбосилицид титана.

При прошивке титанового сплава наблюдали очень высокий износ электродов, что является характерным для обработки титана (относительный износ может достигать 200 % и более), табл. 5.3.

Таблица 5.3 - Относительный износ и производительность электродов при прошивке сплава BT5

Состав электрода	Отн. износ, %	Производительность, мм ³ /мин
Cu + 0,4 об. % графита	70	1,66
Cu + 20 об. % графита	100	2,44
Cu + 12,5 об. % TiC	66	1,8
Cu + 25 об. % TiC	1780	-
Cu + 37,5 об. % TiC	1780	-
Медь М1	100	1,5

В материалах электродов, содержащих более 12,5 об. % карбида титана, при прошивке сплава BT 5 износ был катастрофически высоким, возможно, из-за высокого электросопротивления и пористости, табл. 5.3. Электроды, содержащие графит, изнашивались так же, как медь, или меньше.

5.5 Исследование точности обработки и шероховатости поверхности

Точность обработки при прошивке инструментальной стали X12Ф на режиме E81 из составов с металлической тугоплавкой фазой была более высокой на составах с вольфрамом

(оптимальное содержание вольфрама 35 %), из составов с керамикой – с карбонитридом титана и карбосилицидом титана, с коллоидным графитом – при содержании 4-20 об. %, табл. 5.4.

Таблица 5.4 - Точность обработки при прошивке инструментальной стали X12Ф на режиме E81

№	Тугоплавкая добавка	Отклонение на сторону 1, мкм	Отклонение на сторону 2, мкм	R_a , мкм
1	35 Cr	0,4	0,15	11,5
2	50 Cr	0,15	0,15	10,5
3	25 Mo	0,15	0,15	17
4	50 Mo	0,15	0,15	16
5	80 Mo	0,3	0,2	15,5
6	25 W	0,2	0,2	16
7	35 W	0,1	0,15	15,5
8	35 W	0,1	0,1	13
9	50 W	0,1	0,1	10
10	80 W	0,1	0,2	6
11	12.5 WC	0,1	0,15	15
12	25 WC	0,2	0,5	11,5
13	12.2 TiCN	0,1	0,15	16,5
14	25 TiCN	0,1	0,15	15,5
15	37 TiCN	0,2	0,2	12
16	37 TiCN	0,1	0,2	11,5
17	12.5 TiC	0,3	0,2	12
18	12.5 SiC	0,6	0,8	16
19	25 SiC	0,5	0,5	17
20	37 SiC	0,2	0,3	17,5
21	25 Ti ₃ SiC ₂	0,1	0,1	5
22	0.4 C	0,5	0,3	8
23	4 C	0,1	0,15	6,5
24	20 C	0,1	0,1	5
M1	-	0,15	0,15	14

Параметр шероховатости поверхности R_a был наименьшим в системах с вольфрамом, коллоидным графитом и карбосилицидом титана, табл. 5.4. Самым высоким этот показатель был в системах с карбидом кремния.

5.6 Исследование влияния электропроводящего покрытия на износостойкость электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке

Исследовано влияние токопроводящего покрытия на износостойкость электродов-инструментов из стали и латуни при электроэрозионной прошивке отверстий в стали. Режимы обработки приведены в табл.5.5. Режим E code 63 относится к прецизионному, E 64 – к чистовому.

Таблица 5.5 – Режимы электроэрозионной обработки

№	E code	T_{on} , мкс	T_{off} , мкс	I , А	V , В
1	63	20	32	6	50
2	73	100	32	10	50

Электроды-инструменты были выполнены из стали 30ХГСА и латуни ЛС 59-1 с медными покрытиями и без покрытий на поверхности. Диаметр рабочей части был равен 6,0 мм. В процессе работы в заготовке прошивались отверстия на глубину 2 мм. В качестве обрабатываемого материала использовалась пластина стали 65Г толщиной 2 мм.

Толщина покрытия из меди на стальном электроде составила 5 мкм, на латунном также 5 мкм, табл. 5.6. Покрытие имело равную толщину по всей длине электрода, отслоений не наблюдалось.

Таблица 5.6 - Характеристики электродов

Материал электрода	Толщина медного покрытия, мкм	Удельное электро сопротивление, Ом*м	Относительный износ инструмента, γ	
			E63	E73
Сталь 30ХГСА	-	$1,983 \cdot 10^{-5}$	0,3	0,27
Сталь 30ХГСА с покрытием медью	5	$1,921 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,2
Латунь ЛС 59-1	-	$5,550 \cdot 10^{-4}$	2,2	-
Латунь ЛС 59-1 с покрытием медью	5	$5,408 \cdot 10^{-4}$	1,8	-

Нанесение электропроводящего покрытия уменьшило значение удельного электросопротивления как на латунном, так и на стальном электроде, табл. 5.7. В результате ЭЭО стали при обоих примененных режимах были получены отверстия диаметром 6,1 мм. При этом износ электродов из стали 30ХГСА с покрытием и без оказался меньше, чем у электродов из латуни, табл. 5.6. Более высокая износостойкость стальных электродов может быть связана с более высокой температурой плавления стали. Износостойкость и стального, и латунного электродов с покрытиями из меди была выше, чем у этих же электродов без покрытия, что свидетельствует о зависимости относительной износостойкости электрода-инструмента от его удельного электросопротивления.

Таким образом, в системах с отсутствием химического взаимодействия между медью и тугоплавкими фазами при увеличении концентрации тугоплавкой фазы увеличилась пористость, обусловленная сокращением площади металлического контакта при спекании композиционных материалов.

К увеличению электросопротивления КМ привело увеличение количества добавки с высоким электросопротивлением, пористость и химическое взаимодействие между медью и добавкой. В материалах, содержащих углеродные фазы, электросопротивление увеличивалось незначительно или даже уменьшалось.

При исследовании относительного износа ЭИ при прошивке инструментальной стали на черновых режимах было установлено, что наилучшей износостойкостью обладают системы: Cu-Cr за счет формирования прочного каркаса из хрома благодаря незначительному химическому взаимодействию с медью и жаростойкости хрома при температуре обработки (износ в 2 раза меньше, чем у M1); Cu-C за счет низкого электросопротивления, низкой пористости и формирования тонких капилляров в графитовой сетке, удерживающих расплавленную медь (износ в 8-15 раз меньше, чем у M1); Cu- Ti_3SiC_2 за счет низкой пористости, а также вероятно, его слоистой структуры, образующей наноразмерные капилляры для удержания расплава меди, и постоянства электросопротивления карбосилицида титана в диапазоне температур при ЭЭП; Cu-TiC, Cu-TiCN при содержании до 12, 5 об. % (износ в 2 раза меньше).

Производительность при прошивке была самой высокой в системах с углеродными фазами. Полученные результаты об исследовании физико-механических и эксплуатационных свойств композиционных материалов представлены в работах [145, 146].

Нанесение электропроводящего медного покрытия методом термического испарения в вакууме на стальной электрод-инструмент понизило относительный износ в 1,5 раза, на латунный – на 15 % при электроэрозионной прошивке стали на прецизионном и чистовом режимах обработки [147].

6 ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ПРОШИВКИ

6.1 Получение прецизионных титановых зубных коронок электроэрозионным методом

Зубную коронку из титанового сплава ВТ1Л получали на прошивном электроэрозионном станке Electronica Smart CNC электродами «медь-0,4 об.% графита (ТРГ)» с рабочей жидкостью маслом EDM Oil – IPOL SEO 450. В качестве заготовки использовалась титановая пластина из сплава ВТ1Л толщиной 6 мм.

Режимы электроэрозионной прошивки коронки отличались мощностью импульса $W_{и}$, табл. 6.1. Величины параметров I , U , t_{on} подбирались таким образом, чтобы обеспечить варьирование $W_{и}$ от максимального до минимального значений.

Таблица 6.1 – Режимы электроэрозионной обработки

Параметры	E13	E34	E54	E64	E64
Период включения импульсов, T_{on} , мкс	1	50	50	50	50
Период выключения импульсов, T_{off} , мкс	32	32	32	32	32
Средний ток, I , А	0,5	1,2	3	6	6
Среднее напряжение, U , В	50	50	50	50	50
Полярность, VE , E_{pol}	+	+	+	+	-
Мощность, Вт*с	0,025	0,3	7,5	15	15

При проведении эксперимента имплантат выполнялся в два этапа. На первом этапе заготовка обрабатывалась электродом с диаметром 4,8 мм на глубину 5,48. На втором этапе происходила переустановка электрода и проводилась обработка имплантата электродом с внутренним диаметром 5,5 мм на глубину 6,1 мм. Эскиз обработки представлен на рис.6.1

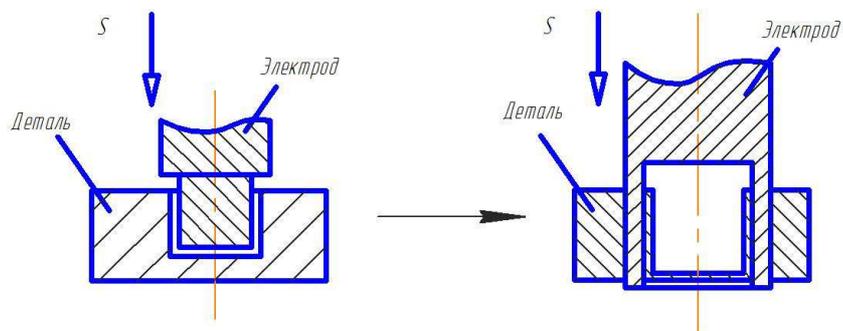


Рисунок 6.1 - Эскиз обработки имплантата

Для удаления шлама из зоны обработки использовали масляные форсунки. Давление масла составляло 2 бара, форсунки были направлены практически параллельно электроду, угол между электродом и форсунками составлял 10-15°.

После электроэрозионной обработки был измерен износ электрода-инструмента и заготовки. ЭЭП производили на режимах E64 «+» и E64 «-» цилиндрическим электродом с диаметром 10 мм. Диаметральные размеры получившихся отверстий при обработке титана на разных полярностях были одинаковыми и равны 10,5 мм. В обоих случаях величина разбивки отверстия составила 0,5 мм. Таким образом, что полярность подключения электродов не влияла на диаметральный размер прожигаемого отверстия. Глубина отверстия после обработки на прямой полярности составила 5 мм, а при обработке на обратной – 1 мм. Износ электродов составил соответственно 0,5 и 2 мм. Таким образом, при прямом подключении относительный износ электрода составляет 30 %, а при обратном – 60 %. Большой износ электрода при обратном включении связан с процессом эрозии самого электрода интенсивнее, чем эрозии титана. Микротвердость электродов в обоих случаях понизилась от 730 до 650 МПа, что закономерно вызвано отпуском сплава при омическом нагреве. Размеры зерен электрода при прямом включении увеличились в 1,5 раза, рис. 6.2 а,б, а при обратном включении - в 2 раза, рис. 6.2 а,в, очевидно, температура во втором случае была выше температуры возникающей при прямом подключении электродов.

В структуре лунок, полученных при эрозии титана, различимы зона насыщения элементами рабочей жидкости, зона легирования материалом электрода, зона расплавления (белый слой) и далее - основа материала [18]. Исследование структуры лунок показали, что при прямом подключении электрода ширина слоя, где произошли структурные изменения, составила примерно 30-60 мкм, что примерно в 2-3 раза больше, чем в образце при обратном подключении. При ЭЭО формируется ударная волна мощностью до сотен атм. [18]. Исследована зона пластического деформирования титановых заготовок при ЭЭО с помощью микродюрOMETрического анализа вглубь от границы реза. Установлено, что глубина зоны упрочнения при прямом и обратном включении составляет примерно 120 мкм, рис. 6.3. Однако микротвердость в зоне лунок при обратном включении была значительно меньше, чем при прямом включении 1400 и 2600 МПа, соответственно. Самые высокие значения микротвердости на границе реза обусловлены легированием титана элементами электрода и взаимодействием титана с углеродными составляющими жидкой среды [148].

Зона пластического деформирования титана при прямом подключении располагается на глубине 30-120 мкм. Обратное подключение не приводит к увеличению микротвердости титана за счет пластического деформирования. Таким образом, в результате исследований установлено, что прямое подключение электрода при резании титана значительно более

эффективно, так как при обратном подключении энергия импульса тока преобразуется в основном в тепловую, расходуемую на расплавление и эрозию самого электрода, при этом относительный износ электрода становится выше, интенсивность ударной волны газовой полости значительно уменьшается и снижает эффективность работы инструмента.



Класс 1	(2-11.8)
Класс 2	(11.8-21.4)
Класс 3	(21.4-31.4)
Класс 4	(31.4-43.2)
Класс 5	(43.2-57.2)
Класс 6	(57.2-73.4)
Класс 7	(73.4-93.4)
Класс 8	(93.4-118.2)
Класс 9	(118.2-157.2)
Класс 10	(157.2-203.2)
Обр. шт.:	5.18844006
Среднее:	15.93
Смещение:	0.8882
СКО:	17.82
min:	2.814
max:	99.38
Плотность:	7.14744005
Кол-во:	0.0001897
Уг. наклона:	0.0003228
К. нар.:	111.8
В. наклона:	105
В. Плотн.:	14.83
Об. долей:	0.177
С. (АСДМ):	7.844
Асимметрия:	-1.726
Энтропия:	2.709
Объ. долей:	0.1483
Пл. наклон:	0.02168
Угол. накл.:	0.0242
Ср. наклон:	17.84
Ср. наклон:	189.3
Дисперсия:	317.7
Сд. (АСДМ):	93.88
С. (АСДМ):	8.88
SS - в. Крив.:	1
SS - в. наклона:	0.1844
SS - Суртовская:	0.8893
SS - Ратковская:	1.741

а



Класс 1	(5-14.5)
Класс 2	(14.5-24.1)
Класс 3	(24.1-33.5)
Класс 4	(33.5-43.1)
Класс 5	(43.1-52.5)
Класс 6	(52.5-62.1)
Класс 7	(62.1-71.5)
Класс 8	(71.5-80.9)
Класс 9	(80.9-90.5)
Класс 10	(90.5-100)
Обр. шт.:	7.35144006
Среднее:	21.78
Смещение:	0.7569
СКО:	27.7
min:	5.007
max:	99.71
Плотность:	1.33244006
Кол-во:	0.0001254
Уг. наклона:	0.0003022
К. нар.:	91.29
В. наклона:	100
В. Плотн.:	18.63
Об. долей:	0.1081
С. (АСДМ):	25.63
Асимметрия:	-1.649
Энтропия:	2.74
Объ. долей:	0.1081
Пл. наклон:	0.0464
Угол. накл.:	0.0269
Ср. наклон:	18.44
Ср. наклон:	89.56
Дисперсия:	323.3
Сд. (АСДМ):	43.88
С. (АСДМ):	7.491

б



Класс 1	(5-14.5)
Класс 2	(14.5-24.1)
Класс 3	(24.1-33.5)
Класс 4	(33.5-43.1)
Класс 5	(43.1-52.5)
Класс 6	(52.5-62.1)
Класс 7	(62.1-71.5)
Класс 8	(71.5-80.9)
Класс 9	(80.9-90.5)
Класс 10	(90.5-100)
Обр. шт.:	2.04344006
Среднее:	26.32
Смещение:	1.436
СКО:	20.64
min:	5.007
max:	99.81
Плотность:	7.14744005
Кол-во:	0.00018
Уг. наклона:	0.0003064
К. нар.:	78.42
В. наклона:	100
В. Плотн.:	34.39
Об. долей:	0.718
Идентичн.:	19.32
Асимметрия:	-1.275
Энтропия:	2.002
Объ. долей:	0.3498
Пл. наклон:	0.06218
Угол. накл.:	0.0276
Ср. наклон:	22.5
Ср. наклон:	43.88
Дисперсия:	425.9
Сд. (АСДМ):	35.85
С. (АСДМ):	8.944

в

Рисунок 6.2 - Гистограммы распределения зерен по размерам медных электродов, а – в исходном состоянии, б – после обработки титана при прямом включении, в – после обработки титана при обратном включении

При прошивке методом без базирования электрода установлена неточность в получении заданной толщины стенки. Разность максимальной и минимальной толщины стенки составила 0,1 мм, что недопустимо при производстве зубных имплантатов. Для обеспечения соосности обработки необходимо выполнять прожиг имплантата базирова электродами от одной общей угловой точки заготовки с учетом поправки на радиус электродов, рис. 6.4.

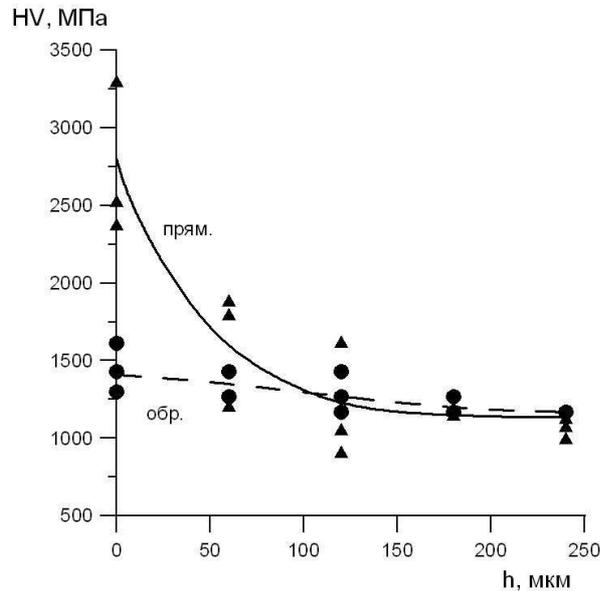


Рисунок 6.3 - Микротвердость титана вглубь от границы разреза при прямом (\blacktriangle) и обратном (\bullet) подключении

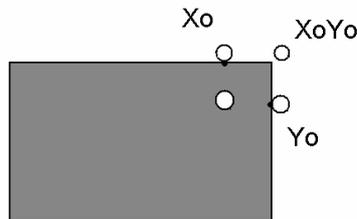


Рисунок 6.4 - Схема базирования электродов

Суть метода базирования заключается в определении координат центра прожигаемого отверстия ($X_1; Y_1$) относительно единых базовых координат с учетом поправки на радиус электрода. Таким образом, после установки электрода-инструмента необходимо определить его нулевые координаты ($X_0; Y_0$) относительно граней заготовки. Для этого необходимо совершить поочередное касания электродом грани в точке X_0 и перпендикулярной ей грани в координате Y_0 . После чего, электрод направляется в координаты ($X_1; Y_1$) и производится обработка электродом с диаметром 4,8 мм на глубину 5,48. После обработки, происходит переустановка электродов, и повторно определяются координаты ($X_0; Y_0$). Так как радиусы электродов не одинаковы, то при перемещении электрода после переустановки в точку ($X_1; Y_1$) будет

возникать погрешность. Для устранения данной погрешности необходимо к каждой из координат ($X_1; Y_1$) прибавить коррекцию на радиус электрода равную разности радиусов наибольшего и наименьшего электродов. В результате обработки с использованием данной схемы базирования погрешность обработки составила 0,04. Толщина стенки имплантата составила 0,36 мм, рис. 6.5. Таким образом, схема базирования от единой координаты с учетом радиуса инструмента позволяет достигать заданной толщины стенки имплантата.

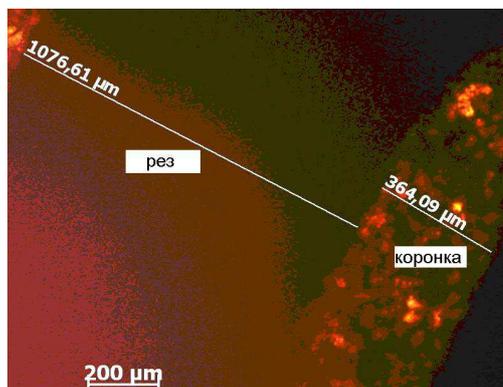


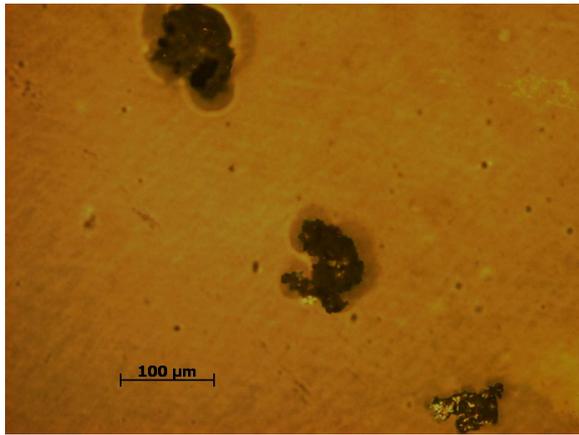
Рисунок 6.5 - Фотография стенки коронки и толщины реза на режиме E13

Равномерная стенка обеспечит оптимальное прилегания имплантата к зубу в ротовой полости. После выбора оптимальной схемы базирования были проведены эксперименты по определению режима обработки, обеспечивающего заданные показатели шероховатости поверхности. Точность реза и шероховатость поверхности были лучше на менее мощном режиме E13, с увеличением мощности (E34 и E 54) наблюдалось увеличение межэлектродного зазора и шероховатости, табл. 6.2.

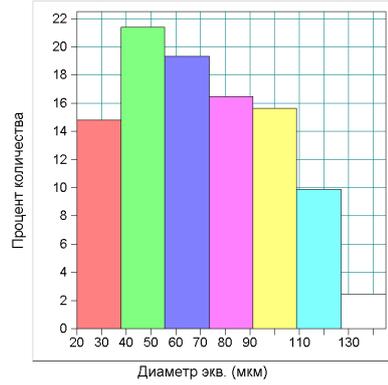
Таблица 6.2 – Точность реза, шероховатость поверхности заготовки и размеры частиц продуктов эрозии при различных мощностях ЭЭО

Екод	Разность в ширине реза, мкм	Шерохова тость поверхности, R_a	Средний размер конгломератов, мкм	Среднеквадратическое отклонение от размера, мкм	Наименьший размер конгломератов, мкм	Средний размер частиц в конгломератах, мкм
E13	0,076	0,40	72	29	24	2
E34	0,174	3,2	55	14	20	5
E54	0,220	18	14	13	2	15

Для исследования причин увеличения межэлектродного зазора в процессе резания был проведен металлографический анализ морфологии продуктов эрозии. Установлено, что частицы удаленного с поверхности заготовки металла представляют собой конгломераты, состоящие из мелких фрагментов, рис. 6.ба. Измерения показали, что конгломераты,



Распределение по параметру

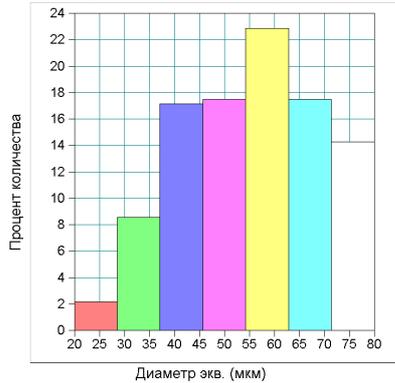


-14.81	(20-37.9)
-21.4	(37.9-55.7)
-19.34	(55.7-73.6)
-16.46	(73.6-91.4)
-15.64	(91.4-109)
-9.877	(109-127)
-2.469	(127-145)

Обр. пп.: 1.867e+007
Среднее: 71.51
Ошибки: 3.638
СКО: 28.52
min: 24.01
max: 142.5
Площадь: 1.131e+006
Кол-во: 1.302e+005
Уд. кол-во: 1.302e-005
К. вар.: 39.88
% Кол-ва: 100
% Площ.: 6.057
Медиана: 68.57
Асимметрия: -0.2679
Эксцесс: -1.01

а

Распределение по параметру



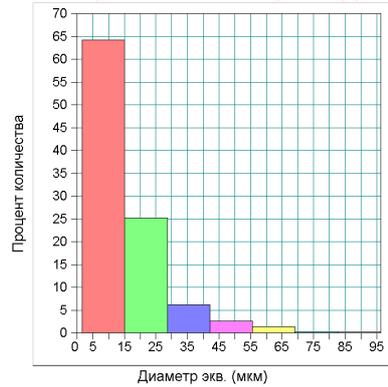
-2.143	(20-28.6)
-8.571	(28.6-37.1)
-17.14	(37.1-45.7)
-17.5	(45.7-54.3)
-22.86	(54.3-62.9)
-17.5	(62.9-71.4)
-14.29	(71.4-80)

Обр. пп.: 1.467e+007
Среднее: 55.27
Ошибки: 1.625
СКО: 13.68
min: 20.45
max: 79.82
Площадь: 7.103e+005
Кол-во: 280
Уд. кол-во: 1.909e-005
К. вар.: 24.8
% Кол-ва: 100
% Площ.: 4.043
Медиана: 55.77
Асимметрия: 0.1308
Эксцесс: -0.7453

в

б

Распределение по параметру



-64.2	(1.63-15.1)
-25.19	(15.1-28.7)
-6.173	(28.7-42.2)
-2.593	(42.2-55.7)
-1.358	(55.7-69.2)
-0.2469	(69.2-82.7)
-0.2469	(82.7-96.3)

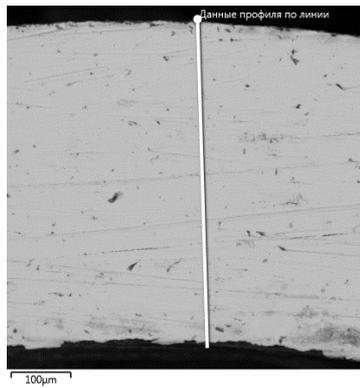
Обр. пп.: 1.733e+007
Среднее: 14.42
Ошибки: 0.9053
СКО: 12.98
min: 1.629
max: 96.26
Площадь: 2.394e+005
Кол-во: 810
Уд. кол-во: 4.673e-005
К. вар.: 89.98
% Кол-ва: 100
% Площ.: 1.381
Медиана: 10.47
Асимметрия: -2.106
Эксцесс: 6.283

г

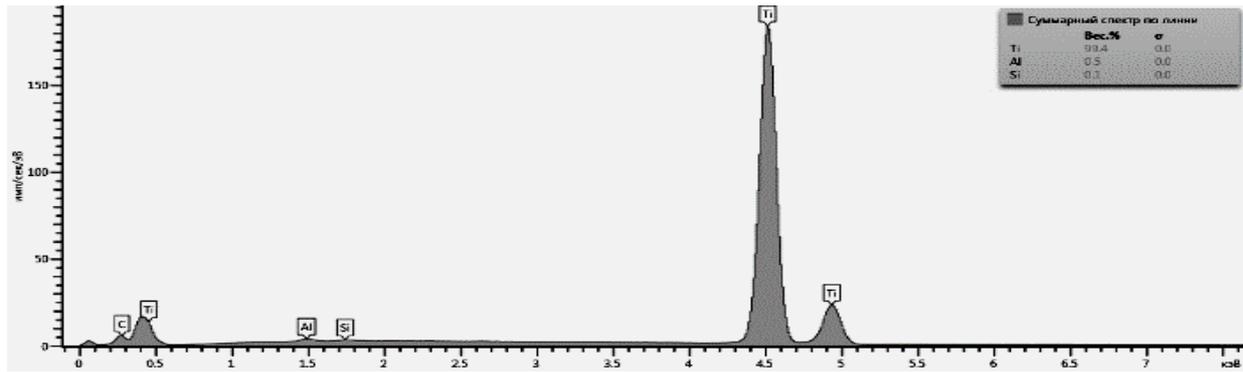
Рисунок 6.6 - Морфология (а) и размеры частиц шлама, б – режим E13, в- режим E34, г - режим E54

полученные при режимах с меньшей мощностью, крупнее и состоят они из большего числа мелких частиц, чем при режимах с большой мощностью, рис. 6.6 б-г, табл. 6.2. Размеры частиц, составляющих конгломераты, коррелируют с параметром шероховатости R_a (среднее отклонение от профиля). Не совсем точное совпадение данных обусловлено тем, что шлам состоит не только из частиц обрабатываемого сплава, но и из частиц электрода. Механизм формирования продуктов эрозии может быть представлен так: при низких мощностях размер лунки меньше, но количество импульсов больше и поэтому образуется большое количество мелких капель, объединяющихся в конгломераты. С увеличением мощности размеры частиц увеличиваются пропорционально увеличению размера лунки, но конгломерируются они реже, рис.6.6. Экспериментально установленная зависимость размеров частиц эрозии от мощности объясняет повышение точности размеров и уменьшение параметра шероховатости обработанной поверхности. Однако, конгломерация мелких частиц затрудняет удаление продуктов эрозии из зоны обработки и применение масляных форсунок с высоким давлением особенно необходимо.

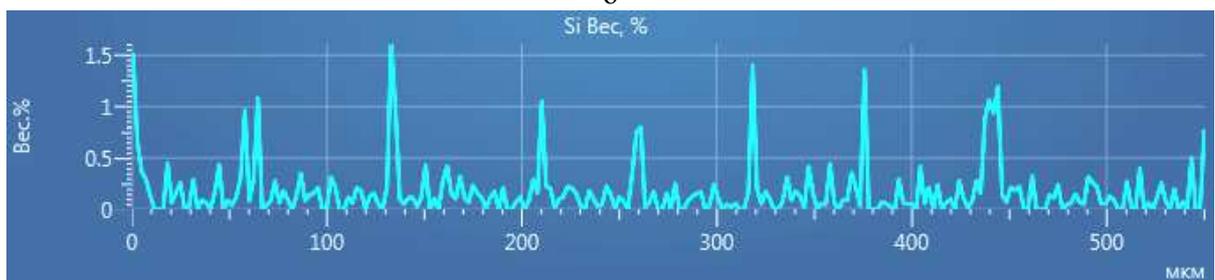
Исследования элементного состава энергодисперсионным анализом шлифа с поверхности коронки, рис. 6.7а, показали, что в сплаве содержится 99,4 мас. % титана, 0,5 мас.



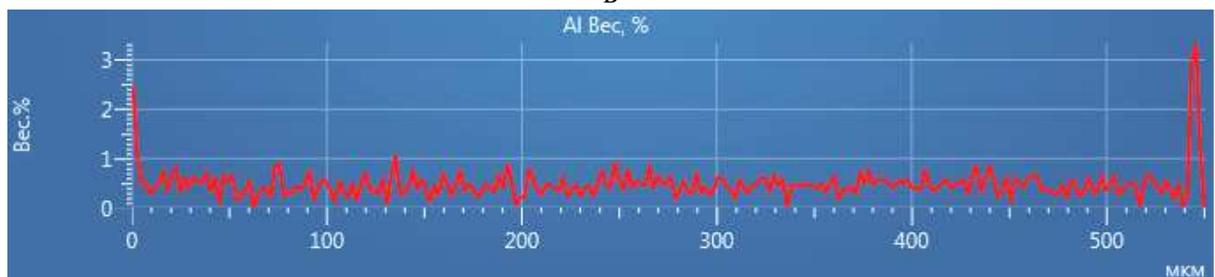
а



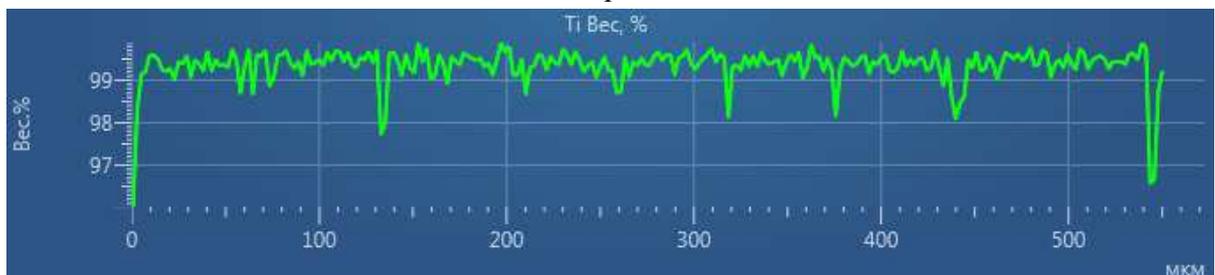
б



в



г



д

Рисунок 6.7 – Профиль поверхности титановой коронки (а), элементный состав по профилю (б), концентрация элементов по профилю – кремния (в), алюминия (г), титана (д)

% алюминия (что соответствует составу сплава ВТ1Л), рис. 6.7б, а так же 0,3 мас. % кремния небольшое количество углерода, сконцентрированных в частицах карбида кремния, внедрившихся в поверхность сплава титана при приготовлении шлифа на абразивных шкурках, рис. 6.7, в-д. На поверхности коронки не обнаружено кислорода, что свидетельствует об отсутствии окисления сплава при обработке; не обнаружено и меди от электрода-инструмента. Таким образом, исследования показали перспективность электроэрозионной обработки титанового сплава, так как он обеспечивает чистоту обработанной поверхности, что обеспечит при последующем нанесении керамического покрытия качественное сцепление, а абразивная обработка загрязняет поверхность сплава абразивными частицами.

Таким образом, установлено, что глубина зоны пластической деформации при прямом и обратном включении одинакова (составляет 120 мкм); с целью снижения износа электрода-инструмента обработку титана необходимо осуществлять на прямой полярности электродов. Для изготовления имплантата с толщиной стенки 0,36 мм и точностью 0,04 мм необходимо использовать режим E13. Показано, что при увеличении энергии импульса увеличивается шероховатость обработанной поверхности. Для получения заданных показателей точности необходимо базировать электрод-инструмент от одной общей точки с учетом поправки на радиус электрода. Поверхность титана после электроэрозионной обработки не окисляется и не загрязняется материалом электрода-инструмента.

6.2 Влияние режимов электроэрозионной прошивки стали 40X на микроструктуру и точность размеров, шероховатость отверстий и производительность ЭЭО

Основными требованиями, определяющими выбор режима ЭЭО, являются максимальная производительность процесса при условии обеспечения заданной точности и шероховатости обработанной поверхности, а также сохранение микроструктуры и свойств обрабатываемого материала в зоне обработки.

Производительность ЭЭО возрастает с увеличением энергии единичного импульса, зависящая от среднего тока и длительности импульса, но снижается точность обработки и возрастает износ электрода-инструмента [18]. Данная взаимосвязь обусловлена тем, что при кратковременных импульсах длительностью 10^{-4} - 10^{-8} с эрозии подвергается небольшой участок детали. При более длительных электрических импульсах (10^{-8} с и выше) обрабатываемый материал нагревается далеко за пределами участка поверхности детали, на

которую воздействует теплота канала сквозной проводимости. В связи с этим становится невозможным получение точных размеров.

При назначении режимов ЭЭО для современных станков используются таблицы стандартизованных режимов обработки, названных «Е» коды. Данный код включает в себя комплексный набор параметров подобранных под конкретный тип электродов для обеспечения заданной шероховатости обработанной поверхности. Таким образом, выбор «Е» кода при программировании процесса ЭЭО обусловлен требованиями по шероховатости получаемой поверхности, однако «Е» код не позволяет оценить влияние заложенных в них режимов на точность получения заданного размера. Кроме того, зависимости большинства технологических характеристик ЭЭО от длительности импульсов тока имеет экстремумы, причем, положение экстремума определяется не только характеристиками процесса, но и свойствами материалов электрода и детали. Таким образом, в настоящее время не существует однозначных методик по оценке влияния режимов ЭЭО на точность обработки.

В качестве экспериментального образца выбрана сталь 40Х по ГОСТ 4543-71. Режимы обработки приведены в табл. 6.3. Режимы с E code 54 и 64 в данной работе относятся к прецизионным, остальные – к чистовым.

Таблица 6.3 – Режимы электроэрозионной обработки

№	E code	T_{on} , мкс	T_{off} , мкс	I , А	V , В
1	54	50	32	3	50
2	64	50	32	6	50
3	74	150	32	10	50
4	84	300	32	15	50
5	94	300	32	20	50
6	104	400	32	25	50
7	114	500	32	30	50
8	124	500	32	35	50
9	134	500	32	40	50
10	144	1000	32	45	50
11	174	1500	32	70	50

Электрод-инструмент выполнен из меди марки М1 по ГОСТ 859-2001. Диаметр рабочей части равен 8 мм. В процессе работы в заготовке прошивались отверстия на глубину 20 мм. В

качестве контролируемых параметров выбраны диаметры электрода-инструмента и обработанного отверстия.

Величины параметров I , U , t_{on} подбирались таким образом, чтобы обеспечить варьирование $W_{и}$ от максимального до минимального значений.

При исследовании структуры стали в зоне обработки после травления визуально выделяются 3 зоны, соответствующие классификации в [18], рис. 6.8, – оплавления; белый слой; зона с типичной для стали 40X феррито-перлитной структурой с микротвердостью 2800 МПа. Измерения ширины белого слоя показали, что с увеличением энергии импульса ширина белого слоя увеличивается: для режимов 1, 5, 10 она составляет 54, 122, 136 мкм, соответственно, рис. 6.8. Самый тонкий дефектный слой сформировался в стали после прецизионного режима 1.

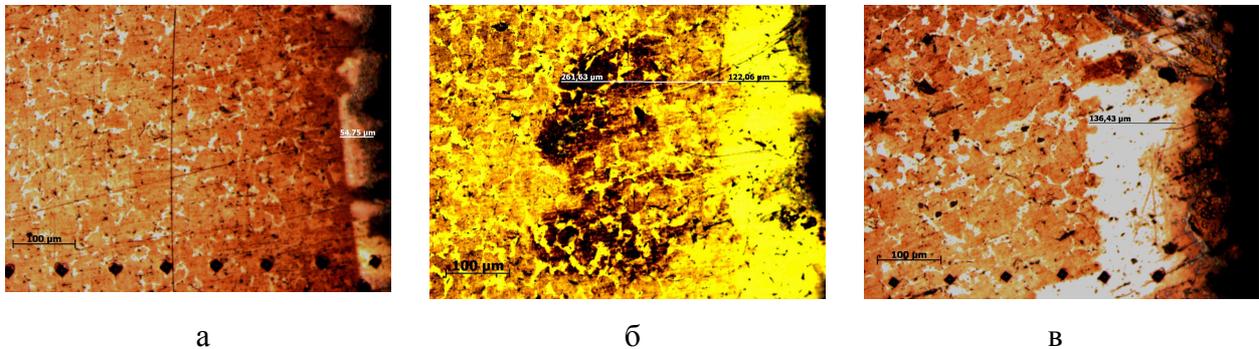


Рисунок 6.8 – Микроструктура стали 40X в зоне ЭЭО, травлено
а - после режима 1, б - после режима 5, в - после режима 10

МикродюрOMETрические исследования зоны обработки показали, что у всех образцов на расстоянии примерно 60 мкм от края микротвердость повышена, при удалении от края сначала понижается, затем возрастает и на расстоянии более 1 мм соответствует микротвердости стали 40X, рис. 6.8. Таким образом, анализ изменения микротвердости позволил выделить следующие зоны: белый слой с повышенной микротвердостью, обусловленной расплавлением и закалкой; зона отпущенного перлита с пониженной микротвердостью и зона упрочненного при пластической деформации перлита с повышенной микротвердостью. Особенностью структуры в зоне отпуска для всех образцов является немонотонное изменение микротвердости по этой зоне с характерным максимумом, возможно, такое «слоистое» строение зоны отпуска обусловлено дискретным воздействием импульса тока и эволюцией микроструктуры во времени. При исследовании влияния энергии импульсов тока на микроструктуру стали 40X прослеживается закономерность увеличения микротвердости в зонах белого слоя и упрочнения при увеличении энергии импульса, а также увеличение ширины зоны отпуска, рис. 6.9.

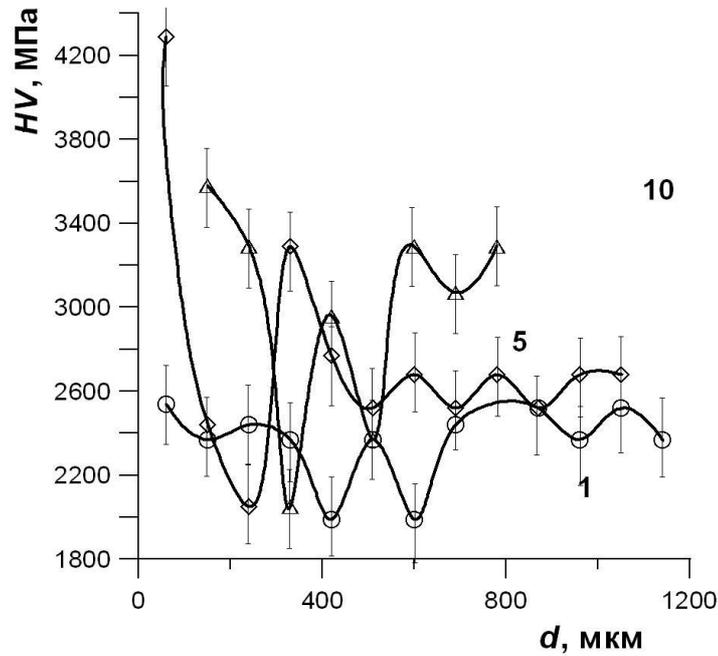


Рисунок 6.9 – Микротвердость стали 40X при удалении от края отверстия, выполненного методом ЭЭО

Данные факты обусловлены, очевидно, более высокой температурой в зоне обработки при высоких значениях энергии импульсов. При увеличении энергии импульса до 0,1 Дж диаметры электрода и отверстия практически не изменяются, рис. 6.10.

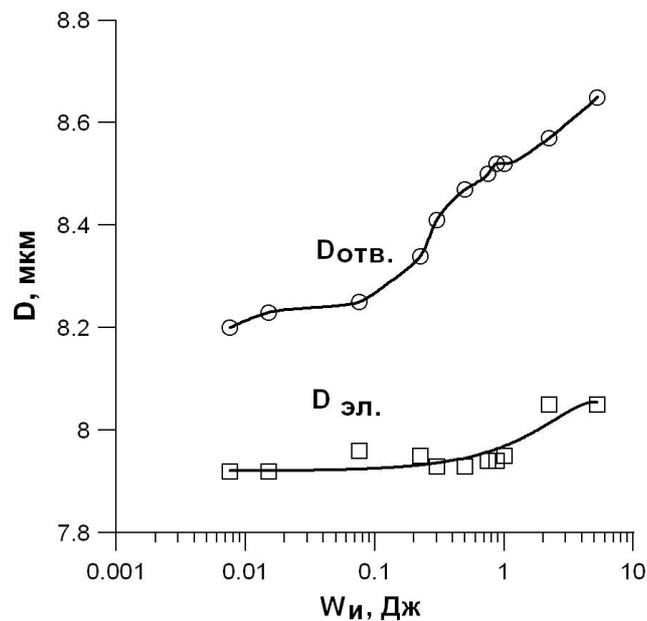


Рисунок 6.10 – Зависимость диаметра отверстия и диаметра электрода от энергии импульса

При последующем возрастании энергии импульса происходит резкое изменение диаметра отверстия. Данное явление объясняется тем, что с увеличением мощности импульса происходит изменение межэлектродного зазора между боковыми поверхностями электрода-инструмента и отверстия. В канал пробоя попадают продукты эрозии, что приводит к возникновению боковых разрядов провоцирующих неконтролируемый дополнительный съем материала [18]. Увеличение диаметра электрода объясняется осаждением на его поверхности частиц уже обработанного металла, которые не успевают эвакуироваться из зоны обработки. Соответственно увеличение диаметра электрода-инструмента ведет к увеличению диаметра обработанного отверстия. Из рис. 6.11 следует, что при больших значениях энергии импульса возрастает отклонение размера от заданного, причиной которого является увеличение параметров шероховатости R_a и R_z , рис. 6.12. Минимальная погрешность обработки обеспечивается при использовании «Е» кодов 54 и 64. Анализируя зависимость производительности обработки от энергии, видно, что при увеличении энергии Q возрастает (рис. 6.13). Однако, при увеличении энергии импульса до значения 5 Дж происходит резкое падение Q . Данное явление объясняется тем, что в канале пробоя накапливается слишком большое количество электроэрозионного шлама, в результате чего полезная энергия тратится не на обработку заготовки, а на повторное взаимодействие с уже расплавленными частицами.

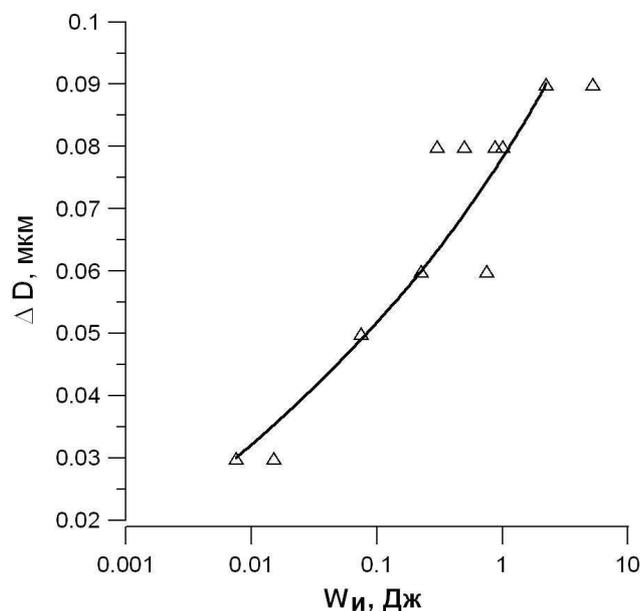


Рисунок 6.11 – Зависимость отклонения от диаметра отверстия от энергии импульса

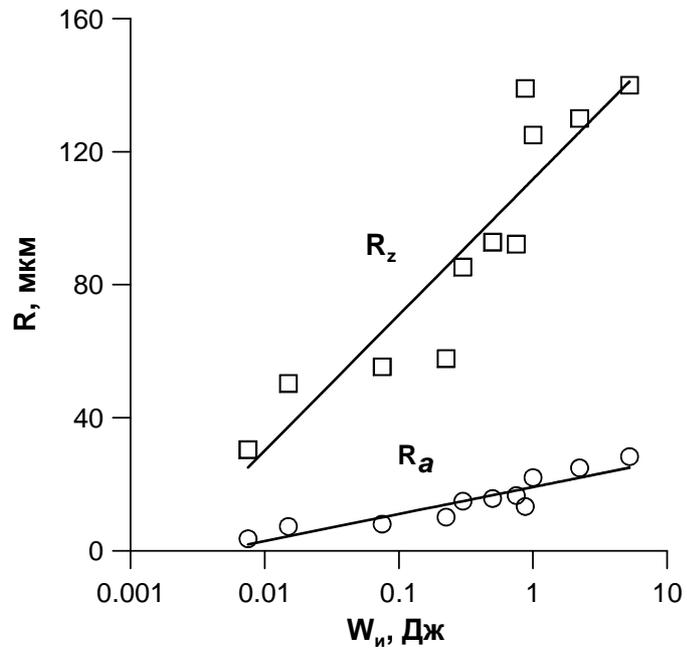


Рисунок 6.12 – Зависимость параметров шероховатости R_a и R_z от энергии импульса

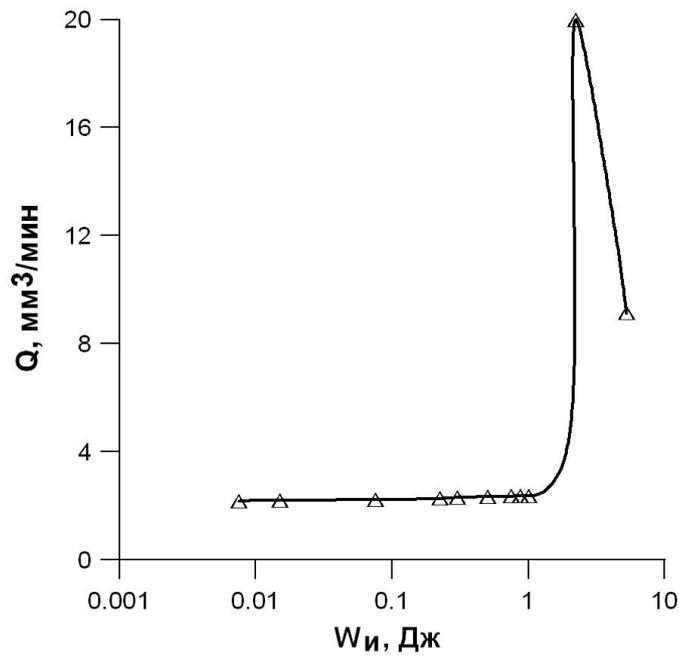


Рисунок 6.13 – Зависимость производительности ЭЭО от энергии импульса

Таким образом, показано, что точность изготовления обеспечивается режимом работы при минимальных мощностях, использованием метода базирования электродов с учетом

погрешности на радиус, а параметр шероховатости зависит от мощности режима обработки и механизма формирования частиц продуктов эрозии.

На основе полученных практических результатов исследования влияния полярности, схемы базирования электродов и режима ЭЭО разработаны рекомендации для технологического процесса получения на прошивном электроэрозионном станке Electronica Smart CNC титановых зубных имплантатов с тонкими стенками, низкой шероховатостью поверхности и низким относительным износом электрода-инструмента. Полученные результаты представлены в работах [149].

Установлено, что электроэрозионной прошивке стали 40Х глубина дефектного слоя при чистовых и прецизионных режимах составляет не более 1 мм. При увеличении энергии импульса возрастает микротвердость в зонах белого слоя и упрочнения, а также возрастает ширина зоны отпуска.

Выявлено, что на точность обработки существенным образом влияют значения энергии импульса. При минимальных значениях $W_{и}$ обеспечивается максимальная точность и минимальные значения параметров шероховатости R_a и R_z , которые возможно уменьшить, исключив налипание частиц расплавленного металла на электрод-инструмент, путем увеличения периода действия импульсов (T) и увеличения частоты выхода электрода инструмента из зоны обработки.

Производительность обработки снижается из-за накопления в канале пробоя металлического шлама. Следовательно, снижение концентрации продуктов эрозии в межэлектродном зазоре будет способствовать повышению Q , а так же обеспечит стабильность размеров электрода-инструмента и обрабатываемого отверстия.

При ЭЭО глубоких отверстий целесообразно осуществлять дополнительную подачу рабочей жидкости в межэлектродный зазор. Полученные результаты представлены в работе [150].

ВЫВОДЫ

1. Методами рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии обнаружены признаки интеркалирования медью коллоидного графита и образования sp^3 -связей при твердофазном спекании с порошком меди. Предложен механизм интеркалирования медью углеродных структур при твердофазном спекании с медью, заключающийся в возгонке ионов меди при спекании и расположении их в межслоевых пространствах графита; механизм не исключает химического взаимодействия меди с кислотными остатками и последующее восстановление меди углеродом.

2. При спекании композиции «медь-карбид кремния» обнаружено образование твердых растворов кремния в меди.

При спекании, инфильтрации и плазменно-искровом спекании системы «медь-карбосилицид титана» происходит деинтеркаляция кремния из зерен карбосилицида титана, часть зерен карбосилицида титана превращается в твердый раствор углерода на базе силицида титана $Ti_5Si_3(C)$ и небольшие количества карбида титана, карбида кремния и силицид титана $TiSi_2$; медь (до 20 %) в композиционном материале занимает дисперсные поры в зернах карбосилицида титана. Угол смачивания в системе «медь-карбосилицид титана» при спекании в вакууме при температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ равен $28,5^{\circ}$.

3. Установлено, что к увеличению электросопротивления КМ с тугоплавкими металлами и керамическими частицами привело увеличение количества тугоплавких добавок с высоким электросопротивлением, пористость и физико-химическое взаимодействие между медью и добавкой (карбид кремния и карбосилицид титана). В материалах, содержащих углеродные фазы, электросопротивление увеличивалось незначительно или даже уменьшалось.

4. При исследовании относительного износа ЭИ при прошивке инструментальной стали на черновых режимах было установлено, что наилучшей износостойкостью обладают системы: «медь-хром» за счет жаростойкости хрома; «медь-коллоидный графит», «медь-терморасширенный графит», «медь-УНТ» - за счет низкого электросопротивления и формирования капилляров в углеродных структурах (износ в 8-15 раз меньше, чем у М1); в системе «Cu- Ti_3SiC_2 » за счет низкой пористости, нанокapиллярной структуры и постоянства электросопротивления карбосилицида титана в диапазоне температур при ЭЭО. Производительность при прошивке была самой высокой в системах с углеродными фазами и карбосилицидом титана.

Медные покрытия, нанесенные методом термического испарения в вакууме на электрод-инструмент, понизили относительный износ стального электрода в 1,5 раза, латунного

– на 15 % при электроэрозионной прошивке стали на прецизионном и чистовом режимах обработки.

5. Установлено, что тонкостенную коронку зуба из сплава ВТ1Л с толщиной стенки 0.36 мм и точностью 0.04 мм, без примесей в поверхностном слое можно получить с использованием метода базирования электрода относительно угла пластины, использованием масляных форсунок и оптимизации режима работы.

Выявлено, что на точность обработки существенным образом влияют значения энергии импульса; при минимальных значениях энергии импульса обеспечивается максимальная точность и минимальные значения параметров шероховатости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеев, Ю.С. Состояние и перспективы развития наукоемких технологий машиностроительного производства /Ю.С. Елисеев, Б.П. Саушкин //Металлообработка. -2010. - № 2. - С. 9-17.
2. Смоленцев, В.П. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов: в 2 т. Т. 1./ В.П.Смоленцев.- М.: Высшая школа, 1983.-247 с.
3. Серебrenицкий, П.П. Современные электроэрозионные технологии и оборудование: учебное пособие/ П.П. Серебrenицкий. - С.-Пб.: Балт. гос. техн. ун-т, 2007.- 228 с.
4. Потапов, В.А. Высокоскоростное фрезерование и электроэрозионная обработка: союзники или соперники [Электронный ресурс]/ В.А. Потапов// Режим доступа: http://www.instr-stan.com/text/text_38.html
5. Елисеев, Ю.С. Электроэрозионная обработка изделий авиационно-космической техники / Ю.С. Елисеев, Б.П. Саушкин; под ред. Б.П. Саушкина.- М.: Изд-во МГТУ им Н.Э. Баумана, 2010.- 437с.
6. Malle, K. Stilsichere Eleganz geschaffen/ Klaus Malle //Form+Werkzeug.- 2011.- №5.- С. 38-39.
7. Shulze, V. Abtragregelung der Mikroersion maximiert die Genauigkeit/ Shulze Volker, Ruhs Christoph // Maschinenmarkt.- 2011.- №36.- С. 116-119.
8. Блинова, Т.А. Применение устройств для электроэрозионной обработки при прошивании малых отверстий/ Т.А. Блинова, С.А. Пономарева// Сб. докл. Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и научно-технический прогресс». Ч.1. Губкин: ООО «Айкью», 2011.- С. 84-86.
9. Wu, Y. Jingangshi yu moliamoju gongheng (Электроэрозионная обработка)/ Wu Yannong, Zhao Jianshe, Tang Lanjian, Liu Chen//China Mech. Eng. -2012.- 23.- № 20.- С. 2430-2433.
10. Халдеев, В.Н. Электроэрозионное формообразование прецизионных оболочек сферической формы [Текст]: монография/В.Н. Халдеев, А.А. Иванов, Ю.К. Завалишин.- Саров: [б.и.]- 2011.- (Саранск).- 159с.
11. Ханов, А.М. Получение прецизионных титановых зубных коронок электроэрозионным методом/ А.М. Ханов, Т.Р. Абляз, Н.Д. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук.- 2012.- Т. 14.- № 4-5.- С. 1288-1290.
12. Rudiger, H. Microbohrungen bis 2600 mm Tiefe flott genau erodieren/ Heun Rudiger // Maschinenmarkt. -2011.- № 36.- С. 104-106.

13. Verschlaissfreies EndmassTuning// Form+Werkzeug. 2012.- № 3.- С.34-35.
14. Zhang, J.-l. Zhongguo jixie gongheng (Электроэрозионная обработка)/ Zhang Jan-lei, Wng Hua, Yu Chao, etc//Diamond and abrasives eng. -2012.- 32.- № 3.- С. 12-17.
15. Kucuktrurk, G. A new method for machining of electrically nonconductive workpieces using electric discharge machining technique/ Kucuktrurk Gokhan// Form+Werkzeug. 2010. 14. №2, С. 189-207.
16. Абляз, Т.Р. Современные подходы к технологии электроэрозионной обработки материалов: учебное пособие / Т. Р. Абляз, А. М. Ханов, О. Г. Хурматуллин. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2012. – 120 с.
17. Сьянов, С.Ю. Определение остаточных напряжений, износа инструмента и производительности при электроэрозионной обработке/ С.Ю. Сьянов //Вестник Брянского государственного технического университета. -2006.- №2 (10).- С.29-61.
18. Фотеев, Н.К. Технология электроэрозионной обработки/ Н.К. Фотеев. - М.: Машиностроение, 1980.- 184 с.
19. Сарилов, М.Ю. Повышение эффективности электроэрозионной обработки и качества обработанной поверхности на основе подходов искусственного интеллекта: автореф. дис.... докт. техн. наук: 05.03.01/М.Ю. Сарилов. -Комсомольск-на-Амуре. – 2008.- 40 с.
20. Немилов, Е. Ф. Электроэрозионная обработка материалов: учебник для ПТУ/ Е.Ф. Немилов. М.: Машиностроение, 1983.- С. 160.
21. Матвиенко, Э.В. Влияние материала электрода-инструмента на выбор режимов электроэрозионной обработки/ Э.В. Матвиенко, М.А. Вараксин, Т.А. Блинова//Сб. докл. Международной научно-практической конференций студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и научно-технический прогресс». Ч.1. Губкин: ООО «Айкью». – 2011.- С. 134-137.
22. Bates, Ch. Effect on the performance of the electrode material electroerosion machining/ Ch. Bates // American Machinist. -2004.- V. 148.- № 2.- p. 56- 57.
23. Copper or graphite - the choice of materials for electrodes Duplicating Machine tools broaching // TraMetal.- 2002.- № 66.- p. 57- 58.
24. Снижение затрат на прошивку [Электронный ресурс]//GF AgieCharmilles. - с. 54-61. Режим доступа: http://galika.ru/wp-content/uploads/2013/03/Statya_Snizhenie_zatrat_na_proshivku.pdf
25. Лившиц, А.Л. Электроэрозионная и электрохимическая обработка. Расчет, проектирование, изготовление и применение электродов-инструментов / Под редакцией А. Л. Лившица и А. Роша. М.: Научно-исследовательский институт информации по машиностроению, 1980.- С. 223.

26. Dey, S. Experimental Study Using Different Tools/ Santanu Dey, D.C. Roy // International Journal of Modern Engineering Research (IJMER). - 2013.- Vol.3.- Issue.3.- pp. 1263-1267.
27. Sivakumar, K. M. Establishing Optimum Process Parameters for Machining Titanium Alloys (Ti6Al4V) In Spark Electric Discharge Machining/ K. M. Sivakumar, R. Gandhinathan //International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT). -2013.- Vol.2.- P. 201-204.
28. Janmanee, P. Performance of Difference Electrode Materials in Electrical Discharge Machining of Tungsten Carbide/ P. Janmanee, A. Muttamara // Energy Research Journal.- 2010.- №1 (2). - Pp. 87-90.
29. Шмаков, Г.С. Патент на изобретение №: 2014181. Материал электрода-инструмента для электроэрозионной обработки/ Шмаков Г.С., Митусова Л.В., Гришин Г.Ф., Докукин В.И., Иванов В.В. МКИ В23Н. Патентообладатель: Нижегородский архитектурно-строительный институт. Дата публикации: 15.06.1994. Номер и год публикации бюллетеня: 7-2002. Опубл.: 10.03.2002.
30. Блинова, Т. А. Разработка высокопроизводительной технологии электроэрозионной обработки малых отверстий в коллекторах/ Т. А. Блинова: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.02.08. Белгород.- 2010.- 19 с
31. Shu, K. Comparative study of EDM grinding using electrodes of metal matrix composites/ K.Shu // International Journal of Machine Tools & Manufacture. -2003.- V. 43.- № 8.- p. 845 – 854.
32. Tsai, H. The properties and characteristics of the new electrodes based on Cr-Cu for EDM machines/ H.Tsai et al.// International Journal of Machine Tools & Manufacture. -2003.- V. 43.- № 3. - с. 245 - 252. .
33. Аврамов, Ю.С. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: получение, структура, свойства/ Ю.С. Аврамов, А.Д. Шляпин. - Москва: МГИУ, 1999.- 206 с.
34. Barkan, P. Development of contact materials for vacuum interrupters/ P.Barkan et. al. // IEEE Trans. Power Appar. Syst.- 1971.- V. 90.- № 1.- p. 350-357.
35. Бабич, Б. Н. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник /Б. Н. Бабич, Е. В. Вершинина, В. А. Глебов и др. под ред. Ю. В. Левинского. - М: ЭКОМЕТ, 2005. - 520 с.
36. Федорченко, И.М. Порошковая металлургия: материалы, технология, свойства, области применения: справочник // И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, Н.Д. Радомысльский и др. Киев: Наукова думка, 1985.- 550 с.
37. Temborius, S. Switching behavior of different contact materials for vacuum interrupters under load switching conditions/ S. Temborius, M. Lindmayer, D. Gentsch // XIXth. International

Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum.- 2000.- v. 2.- p. 519-523.

38. Хоменко, Е.В. Перспективы развития разработок в области материалов для контактов вакуумных выключателей/ Е.В. Хоменко, Р.В. Минакова // Сб.: Электрические контакты и электроды. – Киев: Ин-т проблем материаловедения НАН Украины, 1998. -672 с.

39. Gentsch, D. Contact Material for Vacuum Interrupters based on CuCr with a Specific High Short Circuit Interruption Ability/ D. Gentsch // XXIInd International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum.- 2006.- v. 2.- p. 437-442.

40. Miao, B. Current Status and Developing Trends of Cu-Cr Contact Materials for VCB/ Baihe Miao, Yan Zhang, Guoxun Liu. // XXIth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum.- 2004.- v. 2.- p. 311-314.

41. Lesnik, N.D. Adhesive interaction and microstructure of composite materials of W, Mo, Cr - Cu system/ N.D. Lesnik, R.V. Minakova, A.P. Kresanova, E.V. Homenko // High temperature capillarity. Cracow: Foundry Research Institute, 1998.- с. 277-282.

42. Li, W.P. Effects of Cr content on the interruption ability of CuCr contact materials W.P. / Li, R.L. Thomas, R.K. Smith // XIXth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum.- 2000.- v. 2.- p. 380-383.

43. Лесник, Н.Д. Система хром-медь: адгезионные характеристики, легирование, структура переходной зоны и композиционных материалов/ Н.Д. Лесник, Р.В. Минакова, Е.В. Хоменко // Порошковая металлургия.- 2001.- № 7/8.- с. 137-147.

44. Yan, Fu Chang. High temperature oxidation of powder metallurgy two-phase Cu-Cr alloys under low oxygen pressure/ Fu Chang Yan, Niu Yan, Wu Wei-tao. // Trans Nonferrous Metals Soc. China.- 2000.- v. 10.- № 3.- p. 353-357.

45. Гнюсов, С.Ф. Формирование бимодальной структуры контактного материала вакуумных выключателей/ Гнюсов С.Ф., Дураков В.Г., Дехонова С.З, Бельюк С.И. // Перспективные материалы.- 2004.- № 2.- с. 65-70.

46. Liu, H. Performance and Microstructure of TiN/Cu EDM Electrodes / Huawu Liu, Yongxin Yang, Shijie Shen, Zhili Zhong, Laijiu Zheng and Peng Feng //Applied Mechanics and Materials. - 2012.- Vol. 268 – 270.- P. 82-86.

47. Czelusniak, T. Development and application of new composite materials as EDM electrodes manufactured via selective laser sintering/ Tiago Czelusniak, Fred L. Amorim, Camila F. Higa, Armin Lohrengel// Int J Adv Manuf Technol.- 2014.- Vol. 72.- P. 1503–1512.

48. Tiwari, Arvind Kumar. Optimization of EDM Process of (Cu-W) EDM Electrodes on Different Progression/ Arvind Kumar Tiwari //Int. Journal of Engineering Research and Applications. - 2014.- Vol. 4.- pp. 91-95.

49. Косолапова, С.А. Повышение эффективности размерной электроэрозионной обработки пресс-инструмента на основе применения электродов инструментов, изготовленных из композиционного материала Cu-SiC [Текст]: автореф. дис.... канд. техн. наук: 06.02.01 / С.А. Косолапова. – Красноярск.- 1996.-21 с.
50. Shu, Kuen Ming. Hybrid EDM and Grinding Hard Materials Using a Metal Matrix Composite Electrode /Kuen Ming Shu, Hung Rung Shih, Wen Feng Lin and G. C. Tu//ASME 7th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis. -2004.-Volume 3.- pp. 247-254.
51. Wire electrodes// Form + Werkzeug. -2011.- № 1.- p. 57.
52. Запчасти и материалы электроэрозионных станков// Form + Werkzeug. -2011.- № 1 (февраль).- с. 57.
53. News of Technology // American Machinist.- 2007.- № 9.- с.12-15.
54. Chen, W. Research on electrically conductive CVD diamond as electrodes in micro and fine EDM / W. Chen, X.M. Kang, L. Gu, W.S. Zhao. // Machinery. -2006.- Vol. 33(4).- P.26.
55. Guo, D.M. Particle strengthening of the surface of copper electrode for electrical discharge machining/ D.M Guo, M. Zhang, Z.J. Jin, B.X. Zuo // Int J Mater Prod Technol// 2008.- Vol. 31(1). - P.81.
56. LI, X.-P. Influence of high frequency pulse on electrode wear in micro-EDM/ X.-P. LI et al. // Defence Technology. -2014.- № 10.- P. 316-320.
57. Валетов, В.А. Обеспечение качества поверхностей деталей на электроэрозионном оборудовании /В.А. Валетов, В.В. Медунецкий// Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики.- 2012.- № 2 (78).- С. 113-116
58. Чернышев, В.Г. Механохимическая обработка медных порошков, предназначенных для изготовления электродов-инструментов [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06/ В.Г. Чернышев. – Владивосток, 2002. – 23 с.
59. Шухардина, С.В. Двойные и многокомпонентные системы меди / Под редакцией С.В. Шухардина: Наука, 1979.- 248 с.
60. Гершман, И. С. Уменьшение краевого угла смачивания углерода медью в графито-медных токосъемных материалах/ И. С. Гершман, Е. И. Гершман, П. Г. Тюрнин// Журнал Вестник научно-исследовательского института железнодорожного транспорта.- 2013.- № 2.- С.18-20.
61. Карпинос, Д.М. Композиционные материалы: справочник /Под ред. Д.М. Карпиноса. К.: Наукова думка, 1985.- С 588.
62. Андреева, В.Д. Влияние атомов меди на структуру графита/ В.Д. Андреева, Т.Р. Степанова //Письма в ЖТФ.- 2002.- Т.28.- вып. 18.- С.18-23.

63. Kyle, Kalbus. Copper Intercalation into Graphite (2012) [Электронный ресурс]/ Kalbus Kyle: Theses and Dissertations. Paper 34. Режим доступа: <http://dc.uwm.edu/etd>
64. Bin, X. Preparation and Structural Investigation of CuCl_2 Graphite Intercalation Compounds/ X.Bin et al.// Acta Geologica Sinica - English Edition. - October 2008.-Volume 82.- Issue 5.- pp. 1056–1060,
65. Louprias, G./ G. Louprias //PRL 95, 087003 (2005)
66. Дунаев, А. В. Слоистые углеродные матрицы с наночастицами металлов: получение и свойства: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21/ А. В. Дунаев.- Москва.- 2010.-24 с.
67. Оглезнева, С.А. Формы существования углерода. Их получение и применение: учеб. пособие/С.А.Оглезнева, Л.М.Гревнов, И.В.Жигалова и др. Пермь: Перм. гос. техн.ун.-т., 2003. - 88 с.
68. Белова, М.Ю. От «черного мела» к уплотнениям из ТРГ/ М.Ю. Белова // Арматуростроение. – 2008.- № 1 (52).- С.42-49.
69. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе/ А.С. Фиалков. М.: Аспект-Пресс, 1997.- 718 с.
70. Тительман, Г.И. Термическое расщепление продуктов разложения соединений внедрения графит-кислота в условиях ударного и линейного нагрева / Г.И. Тительман, С.В. Печкин, В.Н. Гельман, Г.Н. Тесакова и др. // Химия твердого топлива. - 1991.- №4.- С. 79-84.
71. Сорокина, Н.Е. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита: учебное пособие /Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев, А.С. Тихомиров, М.А. Лутфуллин, М.И. Саидаминов. М.: Изд-во МГУ, 2010.- 50 с.
72. Ярошенко А.П. Технологические аспекты синтеза солей графита (обзор) / А.П. Ярошенко, А.Ф. Попов, В.В. Шапранов // Журнал прикладной химии.-1994.-Т. 67, вып. 2.- С. 204-211.
73. Никольская, И.В. К вопросу об образовании бисульфата графита в системах, содержащих графит, H_2SO_4 и окислитель / И.В. Никольская, Н.Е. Фадеева, К.Н.Семененко, В.В. Авдеев, Л.А. Моняки // Журнал общей химии. - 1989.- Т. 59.- № 12. С. 23-26.
74. Дядин, Ю.А. Графит и его соединения включения/ Ю.А. Дядин // Соросовский образовательный журнал. -2000.- Т. 6. -№ 10.- С. 43-49.
75. Шорникова, О.Н. Получение и свойства пенографита, легированного оксидами никеля или кобальта/ О.Н. Шорникова, Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев // Неорган. материалы.- 2007.- Т.43.- № 9.- С.1-7.
76. Shornikova, O.N. Synthesis and properties of ternary GIC with iron or copper chlorides/ O.N. Shornikova, A.V. Dunaev, N.V. Maksimova and V.V. Avdeev // J. Phys. and Chem. Sol. -2006. -V. 67. -№ 5-6. -P.1193-1197.

77. Dunaev, A.V. Preparation, structure and reduction of graphite intercalation compounds with hexachloroplatinic acid/ A.V. Dunaev, I.V. Arkhangelsky, Ya.V. Zubavichus and V.V. Avdeev // Carbon.- 2008.- V. 46.- P.788-795.

78. Тонтегоде, А.Я. Интеркалирование атомами двумерной графитовой пленки на металлах / А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутьков // ЖТФ. – 1999. – Т. 69, вып. 9. С.5-8.

79. Стародубов, А.Г.. Космонавтика, трибология и новые материалы: фуллерены и интеркаляты, (перспективы использования)/ А.Г. Стародубов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. -2011.-т. 13.- №4(3).- С. 874-878

80. Стародубов, А.Г. Интеркаляция благородных металлов: Ag, Au, Cu, под монослой графита на Ni(111): автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук/ А.Г. Стародубов.- СПбГУ.- 2003.- 16 с.

81. Рутьков, Е.В. Двумерная пленка графита на поверхности переходных металлов: дис.... докт. ф.-м. наук / Е.В. Рутьков. -С-Петербург.- 1995.

82. Винокурова, Е.В. Интеркаляция атомов металлов подгруппы меди под монослой графена на подложках никеля и алюминия / Е.В. Винокурова, М.С. Жуковский, С.А. Безносюк // Известия Алтайского государственного университета. – 2009.- Вып. № 3 (63).- С. 69-72.

83. Чеснокова, Н.В. Углеродные и композиционные материалы из природных графитов/ Н.В. Чеснокова, Б.Н. Кузнецова, Н.М. Микова // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1.- 2013.- № 6.- С. 11-22.

84. Горский, С. Ю. Разработка процесса функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08, 02.00.04/ С. Ю. Горский. - Тамбов. -2014.- 182 с.

85. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.

86. Ткачев, А.Г. Синтез пучков многостенных углеродных нанотрубок на катализаторе FeCoMo/Al₂O₃ / А.Г. Ткачев, А.В. Мележик, М.А. Смыков и др. // Химическая технология. – 2010. – Т. 11. – № 12. – С. 725 – 732.

87. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – С. 41.

88. Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бучаченко // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 5. – С. 419 – 437.

89. Золотухин, И.В. Фуллерит – новая форма углерода / И.В. Золотухин // Соровский образовательный журнал. – 1996. – Т. 2. – С. 51 – 56.

90. Елецкий, А.В. Эндодраальные структуры / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, № 2. – С. 113 – 142.

91. Harris, Gary Lynn. Properties of Silicon Carbide/ Editor Gary Lynn Harris. Printed in the UK: The Institute of Electrical Engineers Michael Faraday House, Six Hills Way, Stevenage, Herts. SG12AY.- 1995. -289 p.
92. Косолапова, Т.Я. Карбиды / Т.Я. Косолапова. М.: Металлургия, 1968.- 300 с.
93. Barsoum, W. The $Mn+iAX_n$: A new Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates/ W. Barsoum. // Prog. Solid St. Chem. -2000.-Vol. 28.- p. 201-281.
94. Kisi, E.H. Structure and crystal chemistry of Ti_3SiC_2 / E.H. Kisi, A.A. Crossley // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1998. - Vol. 59. - №9 - p. 14371443.
95. Jeitschko, W. Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 - ein neuer Komplexcarbide – Typ/ W. Jeitschko, H. Nowotny // Monatshefte fuer Chemie.- 1977.- № 108. P. 329-337.
96. Manouna, Bouchaib. Infrared spectrum and compressibility of Ti_3GeC_2 to 51 GPa/ Bouchaib Manouna, H. Yanga, S.K. Saxena, A. Ganguly, M.W. Barsoum, Z.X. Liu, M. Lachkar, B. El Bali. // Journal of Alloys and Compounds.- 2007.- vol. 433(1-2).- p. 265-268.
97. Nickl, J.J. Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si / J.J. Nickl, K.K. Schweitzer, P. Luxenberg. // J. Les Common Metals.- 1972.-Vol. 26.- p. 382.
98. Pampuch, J. Solid Combustion Synthesis of Ti_3SiC_2 / Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, M. Tymkiewicz // J. Eur. Ceram. Soc.- 1989.-Vol. 5.- p. 283-287.
99. Barsoum, M.W. Thermal Properties of Ti_3SiC_2 / M.W. Barsoum, T. El-Raghy, C.J. Rawn, W.D. Porter, H. Wang, A. Payzant, C. Hubbard //J. Phys. Chem. Solids.-1999.- vol. 60.- p. 429-439.
100. Barsoum, M.W. Ti_3SiC_2 : A Layered Machinable Ductile Carbide/ M.W. Barsoum, T. El-Raghy // Interceram.- 2000.-vol. 49.- p. 226-233.
101. Лепаква, О. К. Пат. 2341839 Российская Федерация, МИК Н01С7/00. Электропроводящий композиционный материал, шихта для его получения и электропроводящая композиция / О. К. Лепаква, Н. Н. Голобоков, В. Д. Китлер, А. М. Шульпеков, Ю. М. Максимов; патентообладатель Томский научный центр Сибирского отделения Российской АН (ТНЦ СО РАН). Заявл. 31.10.2007; опубл. 20.12.2008.
102. Shirato, K. High-Temperature Cyclic Fatigue-Crack Growth in Monolithic Ti_3SiC_2 Ceramics/ K. Shirato, D. Chen, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, R.O. Ritchie // Fatigue and Fracture Behavior of High Temperature Materials. J. Amer. Cer. Soc.- 2001.-vol. 84.- p. 2914.
103. Истомин, П.В. Получение Ti_3SiC_2 / П.В. Истомин, А.В. Надуткин, Ю.И. Рябков, Б.А. Голдин//Неорганические материалы.- 2006.- Т. 42.- № 3.- С. 292-297.
104. Надуткин, А.В. Изучение процессов синтеза Ti_3SiC_2 и формирования конструкционной керамики на его основе: дис.... канд. техн. наук: 05.16.06/ Надуткин А.В.- Пермь.- 2007. -168 с.

105. Каченюк М.Н. Получение композиционных материалов на основе карбосилицида титана: автореф. ... канд. техн. наук: 05.16.06/ М.Н. Каченюк.- Пермь.- 2008.- 16 с.
106. Lu, J. R. Interface structure and wetting behaviour of Cu/Ti₃SiC₂ system /J. R. Lu; Y. Zhou; Y. Zheng; H. Y. Li; S. B. Li// *Maneyonline*.- 2015.- Vol. 114.- Issue 1.- pp. 39-44.
107. Ngai, Tung Wai Leo. A Study on Ti₃SiC₂ Reinforced Copper Matrix Composite by Warm Compaction Powder Metallurgy/Tung Wai Leo Ngai, Yuan Yuan Li, Zhao Yao Zhou.- 2006.- *Materials Science Forum*.- V.532-533.- p. 596-599.
108. Dudina, D. V. Interparticle Interactions during Consolidation of Ti₃SiC₂-Cu Powders Influenced by Preliminary Mechanical Milling/D. V. Dudina, V. YU. Ulianitsky, I. S. Batraev, M. A. Korchagin, V. I. Mali, A. G. Anisimov and O. I. Lomovsky//*Met. Mater. Int.* -2013.-Vol. 19.- No 6.- pp. 1235-1241.
109. Zhou, Yanchun. Chemical reaction and stability of Ti₃SiC₂ in Cu during high-temperature processing of Cu/Ti₃SiC₂ composites/ Yanchun Zhou and Wanli Gu // *Zeitschrift für Metallkunde*.- 2004.- Vol. 95.- No. 1.- pp. 50-56.
110. Ngai, Tungwai L. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu-Ti₃SiC₂ metal matrix composite/ Tungwai L. Ngai , Wei Zheng, Yuanyuan Li. // *Progress in Natural Science: Materials International*.- 2013.-Vol. 23(1).- p. 70-76.
111. Zheng, Jun Jun. Effect of Ti₃SiC₂ Content on the Property of a Warm Compacted Cu-Ti₃SiC₂ Composite /Jun Jun Zheng, Tung Wai Leo Ngai, Chang Xu Hu, G.R. Pan, Yuan Yuan Li. *Materials Science Forum*. 2009.- V.628-629.- P. 471-476.
112. Lu, Jin Rong. Effects of Sintering Process on the Properties of Ti₃SiC₂/Cu Composite/Jin Rong Lu, Yang Zhou, Yong Zheng, Shi Bo Li, Zhen Ying Huang, Hong Xiang Zhai, Jin Rong Lu et al.// *Key Engineering Materials*.- 2012.-V.512-515.- p. 377 -381.
113. Оглезнев, Н.Д.. Современное состояние и перспективы развития электроэрозионной обработки (обзор)/ Н.Д. Оглезнев // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. -2014.- Т. 16.- № 1-2.- С. 490-494.
114. Смирнов, Д. В. Патент РФ 2118942. Способ получения терморасщепленного графита О. Ю. Исаев, Д. В. Смирнов, В. П. Лепихин, И. В. Захаров. С01В31/04. Подача заявки: 15.05.1997. Опубл.: 20.09.1998.
115. Костржицкий, А.И. Многокомпонентные вакуумные покрытия/ А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский. – М.: Машиностроение, 1987. — 208 с.
116. Ярмонов, А.Н. Исследование влияния электропроводящего покрытия на износостойкость электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке/ А.Н. Ярмонов, Н.Д. Оглезнев // *Инновации, качество и сервис в технике и технологиях [Текст]: Сборник*

научных трудов 4-ой Международной научно-практической конференции (4-5 июня 2014 года); В 3-х томах, Том 2., Курск: Юго-Зап. гос. ун-т.- 2014.-С. 300-304.

117.Ярмонов, А.Н. Исследование влияния электропроводящего покрытия на износостойкость электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке/ А.Н. Ярмонов, Н.Д. Оглезнев // Сборник научных трудов Sworld. -2014.- Т. 4.- № 3.- С. 65-69.

118.Костржицкий, А.И. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме/А.И. Костржицкий, В.Ф. Карпов, М.П. Кабанченко и др. – М.: Машиностроение, 1991. – 176 с.

119.Бобров, Г.В. Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование): учеб. пособие для студентов вузов/ Г.В. Бобров, А.А. Ильин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 624с.: ил.

120.Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов/Л.И. Миркин. М.: Физматлит, 1961. - 863 с.

121.Картотека Международного центра дифрактометрических измерений (International Center for Diffraction Data) - PDF-2 (The Powder Diffraction Files, 2001 года, № лицензии 81200030) [Электронный ресурс].

122.Гадалов, В. Н. Металлография металлов, порошковых материалов и покрытий, полученных электроискровыми способами: монография / В. Н. Гадалов [и др.]; Юго-Западный государственный университет.— М.: ИНФРА-М, 2011 .— 468 с.

123.Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению/М. Беккерт, Х. Клемм. М.: Металлургия, 1979.- 336 с.

124.Фетисов, А.В. Анализ электронных состояний оксидного слоя на поверхности ультрадисперсной меди методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/ А.В. Фетисов, М.В. Кузнецов // Журнал прикладной спектроскопии. -2009.- Т.76.- №4.- С. 552-556.

125.Amsler, Maximilian. Crystal structure of cold compressed graphite / Amsler, Maximilian; Flores-Livas, Jose A.; Lehtovaara, Lauri; Balima, Felix; Ghasemi, S.Alireza; Machon, Denis; Pailhes, Stephane; Willand, Alexander; Caliste, Damien; Botti, Silvana; San Miguel, Alfonso; Goedecker, Stefan; Marques, Miguel A.L. // Physical Review Letters. 2012. V.108.-№ 6. p065501-1-p065501-4

126.Dunaev, A.V. Creation of nanocarbons with metal nanoparticles from GIC for different applications in catalysis/ Dunaev A.V., Archangelsky I.V., Avdeev V.V. // 8th biennial international workshop «Fullerenes and atomic clusters».- 2007.- St Petersburg.- Russia.- P.266

127.Бискэ, Н.С. Спектроскопия комбинационного рассеяния графита из месторождений и рудопроявлений Приладожья / Н.С. Бискэ, В.А. Колодей //Геология и полезные ископаемые Карелии.- 2014.- № 17.- С.103-109.

128. Jorio, Ado. Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology. Review Article [Электронный ресурс]/ Ado Jorio// International Scholarly Research Network. ISRN Nanotechnology. -2012.-Volume 2012, Article ID 234216, 16 pages. doi:10.5402/2012/234216.

129. Тихомиров, С.В. Спектроскопия комбинационного рассеяния - перспективный метод исследования углеродных наноматериалов/ С.В. Тихомиров, Т.Б. Кимстач. //Аналитика. -2011.- №1.- С.28-33.

130. Костиков, В.И. Графитация и алмазообразование / В.И. Костиков, Н.Н. Шипков, Я.Л. Калашников [и др.]. – М.: Металлургия, 1991. – 224 с.

131. Ермолаев, А.А. Влияние состава сплава-катализатора на механизм синтеза и состав фаз поликристаллического алмаза карбонадо/ А.А. Ермолаев, А.И. Лаптев, В.П. Поляков //Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. –2000. –№ 2. –С. 62-65.

132. Liua, Xuezhang. Enhanced diamond nucleation on copper substrates by employing an electrostatic self-assembly seeding process with modified nanodiamond particles/ Xuezhang Liua, Tao Yua, Qiuping Wei, Zhiming Yua,b, Xiangyang Xuc// Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.- 2012.- V. 412. P. 82–89.

133. Varga, M. Diamond growth on copper rods from polymer composite nanofibres/M. Varga, S. Potockya, P. Tesarekb, O. Babchenkoa, M. Davydovaa, A. Kromkaa [Электронный ресурс]//Applied Surface Science.- 2014. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.083>.

134. Zavodinsky, V.G. Ab initio simulation of diamond epitaxial growth on copper/ V.G. Zavodinsky //Computational Materials Science. – 2006. V. 36.- P. 139-142.

135. Иванов-Омский, В.И. Вызванное медью образование алмазов в аморфном углероде В.И. Иванов-Омский, С.Г. Ястребов//Физика твердого тела.- 1999.- Т.41, вып. 10.- С. 1863-1867.

136. Sommer, M. Diamond deposition on copper treated hardmetal substrates/M. Sommer, R. Haubner, B. Lux// Diamond and Related Materials.- 2000.-№ 9.- P. 351–357.

137. Оглезнева, С.А. Исследование взаимодействия в порошковых материалах системы «медь-углеродные фазы» для электродов–инструментов/С.А. Оглезнева, С.Е. Порозова, Н.Д. Оглезнев, В.Г. Гилев, М.Ф.Торсунов//Металлообработка.- 2015.- № 3.

138. Богданов, С.П. Использование йодотранспорта для синтеза твердых растворов металлов/ С.П. Богданов // Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы рудной и химической электротермии (электротермия -2012)». – СПб.: Проспект науки, 2012. – С. 192-203.

139. Kero, Ida. Ti_3SiC_2 . Synthesis by Powder Metallurgical Methods/ Ida Kero //LICENTIATE THESIS, May 2007. №34. 74 p. 971 87 Luleå, Sweden: Luleå University of Technology, Department

of Applied Physics and Mechanical Engineering, Division of Engineering Materials. 2007:34.ISSN: 1402-1757. IRSN: LTU-LIC -- 07/34 – SE.

140.Okayama, Kanaya S. Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets/ Kanaya Okayama S. // J. Phys. D. – 1972. -№ 5.- pp. 43-58.

141.Сметкин, А. А. Формирование мезо- и субструктуры в процессе высокоэнергетической обработки титановой губки / А. А. Сметкин, В. Я. Беккер // Проблемы современных материалов и технологий: сборник статей (Вестник ПГТУ)/ Пермь: Пермский государственный технический университет. 2001 .— Вып. 7 .— С. 17-21.

142.Лисовский, А.Ф. Формирование структуры композиционных материалов при обработке металлическими расплавами / А.Ф. Лисовский. – К.: Наукова думка, 2008. – 198 с.

143.Шматко, Ю.А. Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов/ Ю.А. Шматко, Ю.В. Усов. К.: Наукова думка, 1987. -582 с.

144.Ивенсон, В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории/ Ивенсон В.А. М.: Metallurgia, 1985.- 247 с.

145.Оглезнева, С.А. Разработка материала электрода-инструмента для электроэрозионной прошивки/ С.А. Оглезнева, Н.Д. Оглезнев // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2; URL: www.science-education.ru/116-12692 (дата обращения: 14.04.2014).

146.Оглезнев, Н.Д. Исследование износостойкости электродов-инструментов из композиционных материалов для электроэрозионной обработки/ Н.Д. Оглезнев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. Пермь: Изд-во ПНИПУ.-2014.- Т. 16.- № 3.- С. 54-69.

147. Ярмонов, А.Н. Исследование влияния электропроводящего покрытия на износостойкость электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке/ А.Н. Ярмонов, Н.Д. Оглезнев // Сборник научных трудов Sworld.- 2014.- Т. 4.- № 3. С. 65-69.

148. Бобкова, Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений [Текст]: учеб. для вузов / Н. М. Бобкова. - Минск: Вышэйш. шк., 1984.- 256 с.

149. Ханов, А.М. Получение прецизионных титановых зубных коронок электроэрозионным методом/ А.М. Ханов, Т.Р. Абляз, Н.Д. Оглезнев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. -2012.- Т. 14.- № 4-5.- С. 1288-1290.

150.Оглезнев, Н.Д. Влияние режимов электроэрозионной прошивки стали 40X на микроструктуру и точность размеров отверстий/ Н.Д. Оглезнев, Т.Р. Абляз // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2; URL: <http://www.science-education.ru/116-12614> (дата обращения: 03.04.2014).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт внедрения материалов диссертации

УТВЕРЖДАЮ

Директор департамента производства
АО «Новомет-Пермь», к.т.н.

 Флегентов В.К.

«3» 03 2015 г.

АКТ

внедрения материалов кандидатской диссертации
Оглезнева Никиты Дмитриевича
**«Разработка композиционных электродов-инструментов с
улучшенными эксплуатационными характеристиками для обработки
металлических сплавов»**

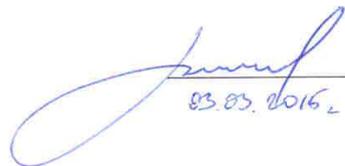
Данным актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы Оглезнева Н.Д., касающиеся разработки материалов для композиционных электродов-инструментов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для обработки металлических сплавов внедрены в производство АО «Новомет-Пермь», а именно:

при изготовлении деталей прессовой оснастки методом электроэрозионной прошивки использованы электроды-инструменты из спеченных композиционных материалов «медь-терморасширенный графит», что позволило уменьшить износ электродов и увеличить производительность обработки.

Заместитель директора
департамента производства
АО «Новомет-Пермь»

к.т.н.



 Подборнов И.В.
03.03.2016