

На правах рукописи



Оглезнев Никита Дмитриевич

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

Специальность

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

- Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор
Ханов Алмаз Муллаянович
- Официальные оппоненты:** **Галимов Энгель Рафикович,**
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технический университет им. А.Н. Туполева»,
кафедра «Материаловедение, сварка и производ-
ственная безопасность», заведующий кафедрой
- Тарасов Петр Петрович**
кандидат технических наук, доцент, Федеральное
государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования «Северо-Восточный федеральный
университет им. М.К. Аммосова»,
кафедра физики твердого тела, доцент
- Ведущая организация:** Открытое акционерное общество «Пермский
научно-исследовательский технологический
институт», г. Пермь

Защита состоится «08» октября 2015 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.19 на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Ак. Киренского, 26, ИКИТ, ауд. УЛК 115.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского федерального университета по адресу <http://www.sfu-kras.ru>.

Автореферат разослан «__» сентября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Редькин Виктор Ефимович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Электроэрозионная обработка (ЭЭО) является перспективным методом обработки (парк станков в Европе и США ежегодно прирастает на 10-15 %) и может применяться для любых материалов независимо от их твердости (даже керамических), в отличие от механической обработки. Но развитие ЭЭО на данном этапе сдерживается высокой стоимостью, обусловленной в том числе затратами на инструмент, так как эрозионный износ электродов-инструментов (ЭИ) может быть в 10-100 раз выше, чем объем снятого металла с детали. Поэтому разработка новых технологических процессов создания эрозионностойких материалов, обладающих низкой стоимостью, высокой производительностью и высокой износостойкостью, представляет собой весьма важную задачу и имеет большое экономическое значение. В настоящее время основными материалами, используемыми для прошивки, остаются медь и графит, несмотря на ряд разработанных композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Повышение эффективности электроэрозионной обработки возможно за счет создания композиционных материалов с формированием капиллярной структуры из жаропрочных и электропроводных частиц тугоплавкой фазы, распределенных в электропроводной матрице.

Степень разработанности темы. 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 на основе меди 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 частями: «медь-карбосилицид титана», «медь-карбид титана», «медь-карбонитрид титана», «медь-карбид 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.

мой 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 нанокapиллярных 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. 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»; «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 АО «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.

На защиту выносятся:

- 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.

Личный вклад автора заключается в постановке задач исследований, проведении и участии в экспериментальных и исследовательских работах, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов.

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.

Апробация результатов работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях: Междунар. научно-практической конференции "Инновационные технологии в машиностроении" (г. Пермь, 2012); 4-ой Междунар. научно-практической конференции «Современные инновации в науке и технике» (Курск, 2014); 2-ой Междунар. конференции «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ-2014» (Пермь, 2014); XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2014); 4-ой Междунар. научно-практической конференции «Инновации, качество и сервис в технике и технологиях» (Курск, 2014); Всероссийской заочной научно-технической конференции «Проблемы исследования систем и средств автомобильного транспорта» (Тула, 2014); Пятой Междунар. конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии» (Ижевск, 2015).

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях российских реферируемых журналов, рекомендованных ВАК РФ, и 9 статьях и тезисах трудов научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения; 6 глав, содержащих литературный обзор, методическую часть, результаты экспериментальных исследований и их анализ; общих выводов по работе; списка использованной литературы из 150 наименований, приложения. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков и 51 таблицу, приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, приведены основные результаты, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе приведен обзор опубликованных работ по теме диссертации. Проанализированы физико-химические основы и перспективы процесса электроэрозионной обработки, факторы, влияющие на производительность, точность, эффективность обработки, требования к материалам электродов, составы электродов. Показано, что свойства электротехнических материалов, подвергающихся контактному плавлению при эксплуатации, могут быть улучшены за счет формирования капиллярной структуры и жаростойких тугоплавких добавок, частицы которых служат центрами кристаллизации для легкоплавкой фазы. Освещены структура и свойства перспективных тугоплавких фаз для композиционных материалов (КМ) электродов-инструментов: коллоидного графита, терморасширенного графита (ТРГ), углеродных нанотрубок (УНТ), карбида кремния, карбосилицида титана.

Во второй главе на основании обзора литературных данных сформулированы цели и задачи исследования. Дана характеристика использованных для экспериментальных исследований материалов, технологического и исследовательского оборудования, представлены методики проведения эксперимента и исследований.

Для изготовления электродов из композиционных материалов использованы порошки меди ПМС-1 (ГОСТ 49-60-75), ПМВД-0 (ТУ 1790 – 040 – 12288779 – 2005), хрома ПХ-1С (ГОСТ 14-1-1474-75), 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 зеленого 64С (ГОСТ 3647), карбосилицида титана, полученного методом реакционного спекания, препарата сухого коллоидного графита марки С-1 (ТУ 113-08-48-63-90), материала углеродного наноструктурного «Таунит МД» (ТУ 2166-001-02069289-2007), порошка терморасширенного графита производства ОАО «Новомет-Силур». Порошок меди смешивали с порошками тугоплавких фаз в смесителе со смещенной осью вращения в течение 4 часов. Из смесей на основе медного порошка ПМС-1 прессовали образцы при давлении 400-600 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 проводили на установке «Dr. Synter SPS-1050b» в атмосфере аргона при температуре 900 °С и давлении 30 МПа с выдержкой 5 мин.

Из смесей на основе ультрадисперсного медного порошка ПМВД-0 прессовали образцы 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.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в Fe K_α- из-

лучении и «XRD-6000 Shimadzu» в Cu K_α - излучении. Идентификация фазового состава была выполнена по справочным таблицам и картотеке Международного центра дифрактометрических измерений.

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

Количественный анализ содержания углерода в композиционных материалах проводили по ГОСТ 12344-88 кулонометрическим методом на приборе «АУС-8144», относительная погрешность метода - не более 1,2 %.

Электросопротивление измеряли на цифровом программируемом миллиомметре GOM-802 на образцах в форме параллелепипеда методом, основанном на определении разности потенциалов на участке проводника, погрешность метода не более 5 %. Плотность композиционных материалов определяли в соответствии с ГОСТ 18898-89. Твердость спеченных образцов измеряли с помощью пресси Бринелля в соответствии с ГОСТ 9012-59. Испытания на прочность при трехточечном изгибе образцов 6х6х50 мм без трещины производили на машине FP 10/1 по ГОСТ 18227-85 по 3 образцам на точку, погрешность измерений 10 %.

Шлифы композиционных материалов на основе меди травили составом: 100 мл воды, 30 мл HCl , 5 г FeCl_3 , шлифы сталей травили реактивом, содержащим 4 % HNO_3 в этиловом спирте. 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), совмещенном 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». Микротвердость (HV) измеряли на ПМТ-3 при нагрузке 0,2-0,5 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76, погрешность измерений 10 %.

Испытания эксплуатационных свойств электродов проводили на электроэрозионном прошивочном станке Electronica Smart CNC. В качестве рабочей жидкости использовали масло EDM Oil – IPOL SEO 450. Энергию импульса $W_{\text{и}}$ рассчитывали как:

$$W_{\text{и}} = IU t_{\text{он}}, \quad (1)$$

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

Относительный износ инструмента вычисляли как

$$\gamma = V_{\text{ин}} / V_3 \quad (2)$$

где $V_{\text{ин}}$ - износ линейный инструмента, мкм, V_3 – износ линейный заготовки, мкм.

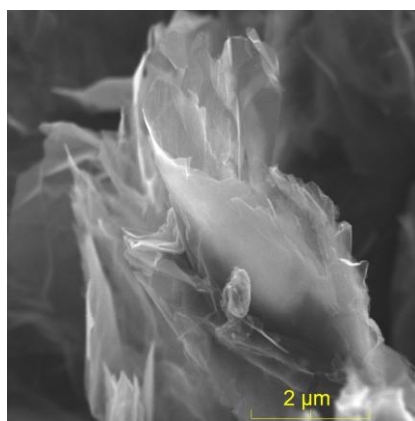
Производительность определяли как отношение времени работы инструмента к объему выработанного материала, $\text{мм}^3/\text{мин}$.

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

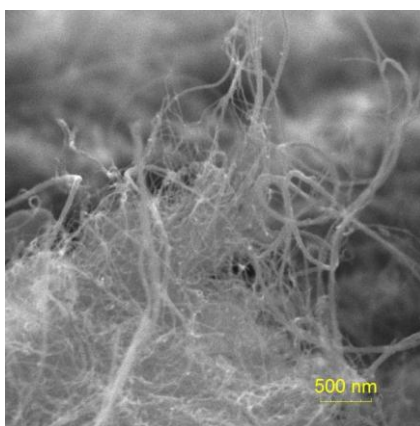
Средние значения всех измеряемых величин определяли по результатам 3-5

испытаний образцов, рассчитывали доверительный интервал.

В третьей главе исследовали композиционные материалы, содержащие коллоидный и терморасширенный графит, изготовленные на основе электролитического порошка ПМС-1, и содержащие «Таунит МД» - на основе конденсированного порошка ПМВД-0. В изломах спеченных материалов «медь-углеродные фазы» видны чешуйки терморасширенного графита с хорошо различимыми «закрученными» графеновыми плоскостями, рис. 1а. На изломе материала, содержащего УНТ, видны тонкие углеродные нити, сохранившие исходную форму и размеры, рис. 1б. Межплоскостные расстояния порошка коллоидного графита С-1 по оси *c* составляют 0,672 нм. На дифрактограмме композиции «Cu -20 об.% коллоидного графита», кроме линий меди, обнаружена интенсивная раздвоенная линия графита (002), табл. 1, и слабая линия с межплоскостным расстоянием 0,7 нм, которую можно идентифицировать как рефлекс (001) от видоизмененной решетки графита, рис. 2а,б. Выявленные рентгенофазовым анализом спеченного композиционного материала «медь - коллоидный графит» дополнительные реф-



а



б

Рисунок 1 - Фрактограммы спеченных материалов,
а - «медь-терморасширенный графит»,
б - «медь-углеродные нанотрубки»

флексы являются признаками образования sp^3 -связей в графите после интеркалирования его медью при предплавильной температуре [Андреева В.Д., Степанова Т.Р. Влияние атомов меди на структуру графита//Письма в ЖТФ. 2002, Т.28, вып. 18. С.18-23], табл. 1. В исходном коллоидном графите признаков образования sp^3 -связей методом рентгенофазового анализа при съемке с малой скоростью не было обнаружено.

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

№	Рефлексы графита С-1			Рефлексы графита в спеченном порошковом материале «медь- 20 об. % графита С-1»		Индексы плоскости <i>hkl</i>
	$2\theta, ^\circ$	<i>D</i> , Å	Интенсивность, %	$2\theta, ^\circ$	<i>D</i> , Å	
1				12.4	0.713	001
2	26.46	3.37	100.00	26.54	0.3355	002
3				24,93	0.357	002
4	42.40	2.13	1.246			100
5	44.62	2.03	1.653			101
6	54.54	1.68	3.965			004
7	59.86	1.55	0.379			103
8	83.60	1.16	0.763			112
9	86.86	1.12	0.357			006

Отличительной особенностью терморасширенного графита (ТРГ) является увеличенное расстояние по оси c (0,3572 нм), табл. 2. Дифрактограмма спеченного материала «медь-20 об. % ТРГ» подобна дифрактограмме материала с коллоидным графитом ввиду схожести их структуры и методов получения, однако технология получения ТРГ обуславливает больше нарушений в кристаллическом строении графита и многие рефлексы не обнаружены или смещены, табл. 2.

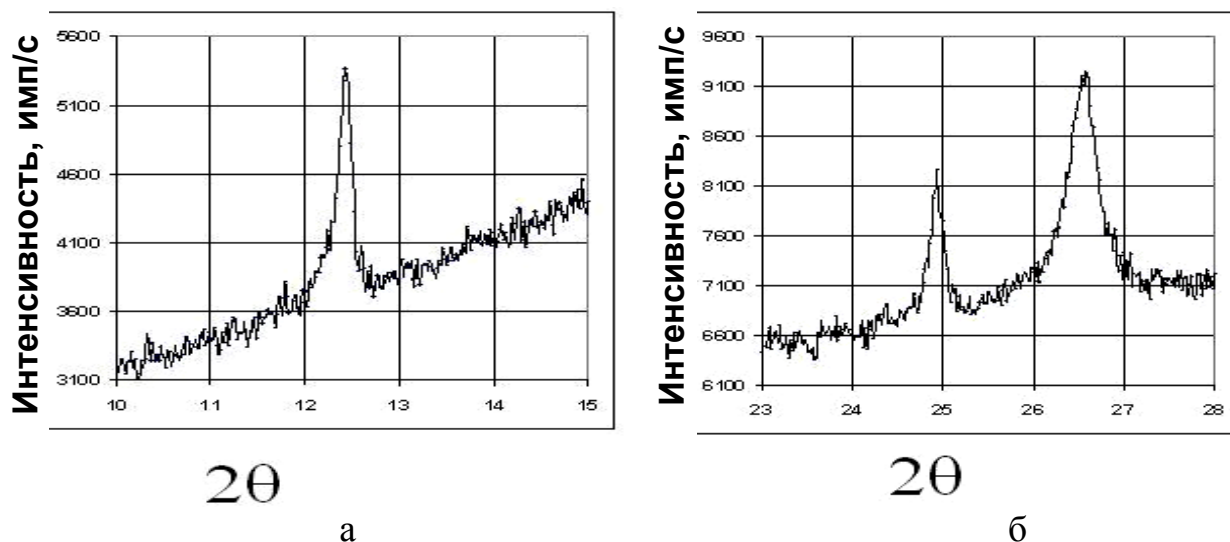


Рисунок 2 - Дифрактограмма спеченного материала «медь - 20 об. % коллоидного графита» в интервалах 2θ , а – $10-15^\circ$, б – $23-28^\circ$

Таблица 2 - Межплоскостные расстояния порошка ТРГ и спеченного КМ «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	100
4	0,16798	4,71	1,68 0,16132	6 6	004
5	0,112	1,98	Не обнар.	-	006

В спектрах комбинационного рассеяния (КР) всех исследованных углеродсодержащих материалов обнаружены пики, характерные для углеродных фаз G , $D1$, iTA , oTO и G^* см^{-1} , табл. 3. В спектрах образцов коллоидного графита С-1 (исходного и спеченного с медью) присутствуют сильные линии G и $D1$, идентифицирующие sp^2 -связи, очень слабый пик $2D$, указывающий на разупорядочение по оси графита c , в обоих спектрах есть слабые пики $D3$, характерные для нанougлерода и свидетельствующие о наличии межслоевых дефектов. На пике G появляется так называемое «плечо дефектов» $D2$, которое вместе с пиком $D1$ свидетельствует об образовании дефектов на краях и внутри графеновых плоскостей. Кроме того, появляется слабый пик $D4$, который указывает на возникновение sp^3 -связей. В спектре исходного ТРГ пики «плеча дефектов» плохо выражены, имеется рефлекс $D4$, свидетельствующий о наличии sp^3 -связей, которые обусловлены технологией получения ТРГ (окисление функциональными группами), пик аморфного углерода отсутствует. В спектре ТРГ, спеченного с медью, наблюдается разупорядочение в графеновых плоскостях и слабый пик аморфного углерода, рефлекс $D4$ сохраняется.

В КР спектрах таунита присутствуют пики G , $2D$, $D1$, $D4$, характерные для углеродных структур.

Таблица 3 - Спектры комбинационного рассеяния порошков углеродных форм и спеченных композиционных материалов «медь-углеродные фазы»

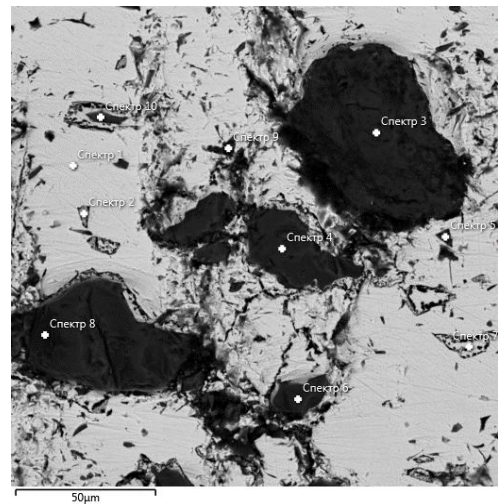
Материал	Волновые числа пиков, см^{-1} (индексы – Рамановская абс. интенсивность)											
	<i>G</i>	<i>2D</i>	<i>D1</i>	<i>D2</i>	<i>D4</i>	<i>iTA</i>	<i>D3</i>	<i>LA</i>	<i>G*</i>	<i>oTO</i>	<i>IFM</i>	M-
	1582	2700	1332	1620	1212	288	1510	453	2450	860	750	1732
Графит С-1	1580 ₆	2682 ₁	1352 ₄	нет	нет	265 ₆	1510 _{сл}	нет	2438 ₂	863 ₃	675 ₁	-
медь-20 об. % граф. 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
УНТ	1582 ₅	2688 ₂	1348 ₆	нет	1206 ₁	267 ₅	нет	485 ₁	2439 ₁	855 ₄	656 ₂	-
Медь-0.8 об. % УНТ	1588 ₂	нет	1332 ₂	Не выявлен	1206 ₁	274 ₅	нет	нет	2446 ₂	874 ₅	674 ₁	1737 ₄

Небольшой пик *D4* показывает наличие sp^3 -связей, которые образованы атомами в структуре возможных дефектов. 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. После спекания с медью в спектре «таунита» интенсивность пика *D4*, отвечающего за sp^3 -связи, не уменьшилась, многостенность трубок сохранилась. Пики *G* и *D1* стали более широкими, поэтому «плечо» дефектов *D2* явно не выделено. Существенное снижение интенсивности и уширение пика *G*, а также наложение нескольких пиков в интервале волновых чисел $1600-1800 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о сильной разупорядоченности вследствие образования дефектов в наружных графеновых слоях УНТ после спекания с медью.

В четвертой главе исследованы закономерности формирования структурно-фазового состава в композиционных порошковых материалах на основе меди с тугоплавкими фазами. В системе «медь - карбид кремния» после спекания рентгенофазовым методом обнаружены, кроме карбида кремния и меди, свободный углерод и кремний. Межплоскостные расстояния меди несколько увеличены ввиду образования твердых растворов с кремнием (максимальная растворимость Si в Cu составляет до 11,25 ат.% при температуре 842°C). Параметр решетки α -фазы меди в направлении (111), увеличился с 0,3607 нм (без кремния) до 0,3620 нм, что соответствует параметру твердого раствора, содержащего ок. 10 ат. % или ок. 5 мас. % кремния. Элементный состав, выявленный энергодисперсионным анализом, рис. 3, табл. 4, 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. В пользу образования твердых растворов свидетельствует и существенно повышенная до 1700 МПа микротвердость меди. По профилю линии распределения элементов обнаружена межфазная граница между медью и карбидом кремния с диффузионными зонами шириной 5-10 мкм. Карта распределения элементов показала повышенное содержание углерода по периферии частиц карбида кремния, оставшегося после диссоциации карбида и диффузии кремния в медь.

**Таблица 4 - Элементный состав
спеченного материала
«медь-карбид кремния»**

№ спектра	Si	Cu
1 (медь)	5.49	94.51
2 (медь)	6.62	93.38
3 (SiC)	95.85	2.09
4 (SiC)	98.11	1.89
6 (SiC)	97.97	2.03
7 (медь)	5.37	94.63
8 (SiC)	96.51	2.72
10 (SiC)	94.52	4.65



**Рисунок 3 - Микроструктура
материала «медь-карбид кремния»**

**Таблица 5 - Межплоскостные
расстояния порошка Ti_3SiC_2**

$2\theta, ^\circ$	$d, \text{нм}$	$I, \%$	Фаза (hkl)
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)

На дифрактограмме композиционного материала «медь-карбосилицид титана», присутствуют рефлексы фаз, идентифицированных как Ti_3SiC_2 , табл. 5. После спекания в композиционном материале, кроме меди и Ti_3SiC_2 , появляются линии Ti_5Si_3 , TiC , SiC , $TiSi_2$, что свидетельствует о частичном разложении карбосилицида, табл. 6. Особенности формирования структуры материала «медь-карбосилицид титана» при спекании является, во-первых, образование силицида Ti_5Si_3 наряду с небольшим количеством $TiSi_2$. 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 внедрения углерода $Ti_5Si_3(C)$. Элементный состав, выявленный энергодисперсионным анализом, показал, что в структуре частицы карбосилицида титана имеются зерна карбосилицида титана в форме ламели светлого цвета размерами около $10 \times 1 \text{ мкм}$ с пониженным на 14 % содержанием кремния (спектры 4-6); более темные зерна силицида титана $Ti_5Si_3(C)$ (спектры 1-3); карбид титана (темный) (спектры 7-9), рис. 4, табл. 7. Пониженное содержание кремния в зернах карбосилицида титана после спекания с медью и уменьшение межплоскостных расстояний в карбосилициде титана является, вероятно, следствием деинтеркалирования Si из слоев решетки карбосилицида. В зернах карбосилицида титана содержится ок. 20 мас. % меди, а в зернах карбида титана и силицида титана меди ок. 2 %, так как данные силицид и карбид титана не взаимодействуют с медью. В зернах силицида фазовый контраст и карты распределения элементов позволяют выделить области с более высоким содержанием углерода как более темные и низким как более светлые, вероятно, эта химическая

неоднородность обусловила раздвоение рефлексов силицида титана на дифрактограммах КМ.

Таблица 6 - Межплоскостные расстояния спеченного порошкового материала «медь- 37,5 об. % Ti_3SiC_2 »

Межплоскостные расст., нм	Интенсивность, %	Фаза (hkl)	Межплоскостные расст., нм	Интенсивность, %	Фаза (hkl)
0,2917	4	Ti_3SiC_2 (006)	0,20878	100	Cu (111)
0,26441	0.21	Ti_3SiC_2 (101)	0,18105	30.14	Cu (200)
0,25674	0.25	Ti_5Si_3 (002)	0,16096	0.24	Ti_5Si_3 (400)
0,25672	19.72		0,16096	11.34	
0,2521	2	SiC	0,15448	0.46	SiC
0,24937	4.5	TiC	0,15270	1.46	Ti_3SiC_2 (110)
0,24482	31.07	Ti_5Si_3 (210)	0,15016	11.07	Ti_5Si_3 (222)
0,24425	0.4		0,15013	0.19	
0,24285	11.52	Ti_5Si_3 (102)	0,14030	10.44	Ti_5Si_3 (213)
0,23828	0.31		0,13181	0.186	SiC
0,23823	11.56		0,13174	11.04	
0,23052	2.98	$TiSi_2$ (311)	0,13035	0.37	TiC
0,22688	5.18	Ti_3SiC_2 (104)	0,13034	11.63	
0,21973	1.21	Ti_5Si_3 (211)	0,12790	12.94	Cu (220)
0,21964	25.97	Ti_3SiC_2 (008)	0,12478	12.19	TiC
0,21571	5.46	TiC	0,12473	0.27	

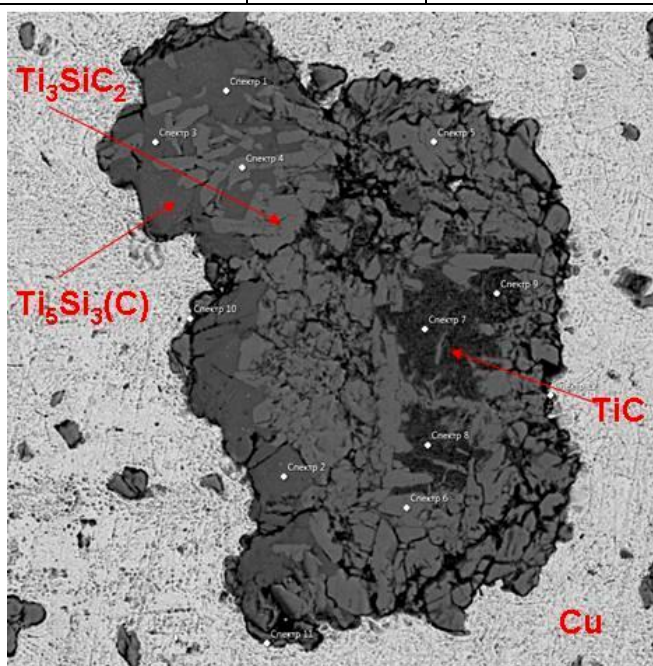


Рисунок 4 - Микроструктура материала «медь-карбосилицид титана»

После плазменно-искрового спекания и инфильтрации в КМ обнаружены те же фазы. Угол смачивания карбосилицида титана медью при температуре 1200 °С в вакууме составил 28,5 °; медь содержится в дисперсной капиллярной структуре зерен карбосилицида титана, рис. 5

В композиционных материалах на основе меди, содержащих TiC, TiCN, WC, взаимодействия с матрицей не обнаружено.

Таблица 7 - Элементный состав спеченного материала «Cu - Ti_3SiC_2 »

№ спектра	Si	Ti	Cu	Фаза
1	25.84	70.77	2.66	Ti_5Si_3 (C)
2	25.45	70.34	3.53	Ti_5Si_3 (C)
3	25.51	71.53	2.23	Ti_5Si_3 (C)
4	8.88	68.79	22.33	Ti_3SiC_2 +Cu
5	8.79	68.83	22.38	Ti_3SiC_2 +Cu
6	8.45	69.05	22.50	Ti_3SiC_2 +Cu
7	0.41	92.82	6.14	TiC
8	0.78	90.11	8.62	TiC
9	2.66	86.46	10.64	TiC
10	6.63	68.51	24.12	TiC
11	6.19	20.87	68.45	Cu
12	4.11	26.45	64.79	Cu

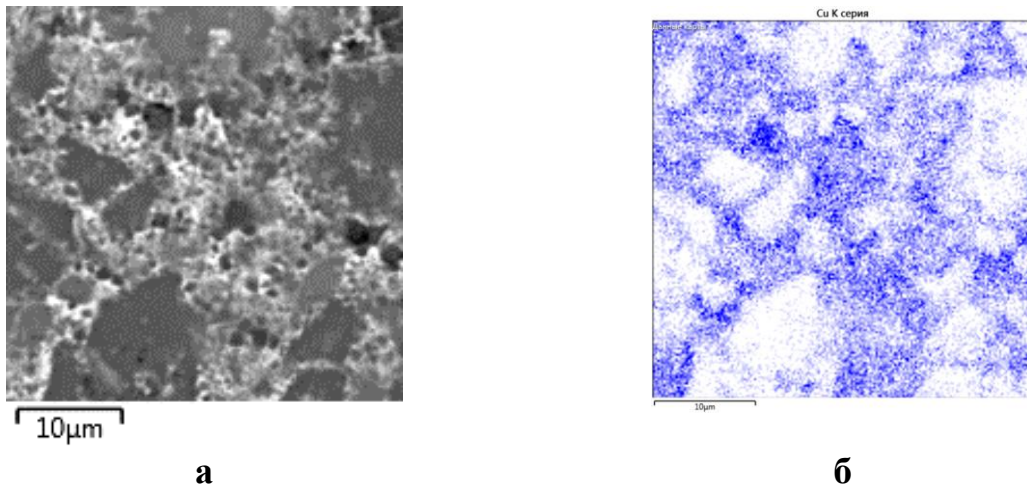


Рисунок 5 - Микроструктура карбосилицида титана, спеченного с медью (а) и карта распределения меди на участке (б)

В пятой главе проведено исследование физико-механических и эксплуатационных свойств композиционных материалов «медь - тугоплавкая фаза» для электродов-инструментов. Увеличение количества добавок с высоким электросопротивлением и одновременно рост пористости, рис. 6, привели к возрастанию удельного электросопротивления композиционных материалов пропорционально количеству добавки, рис. 7а,б. Наиболее высокие значения электросопротивления установлены в системах с карбидом кремния (0,2-0,9 Ом·м) и карбосилицидом титана, где пористость была наиболее низкой, но имеется химическое взаимодействие с медью с образованием неэлектропроводных фаз. Добавление графита к

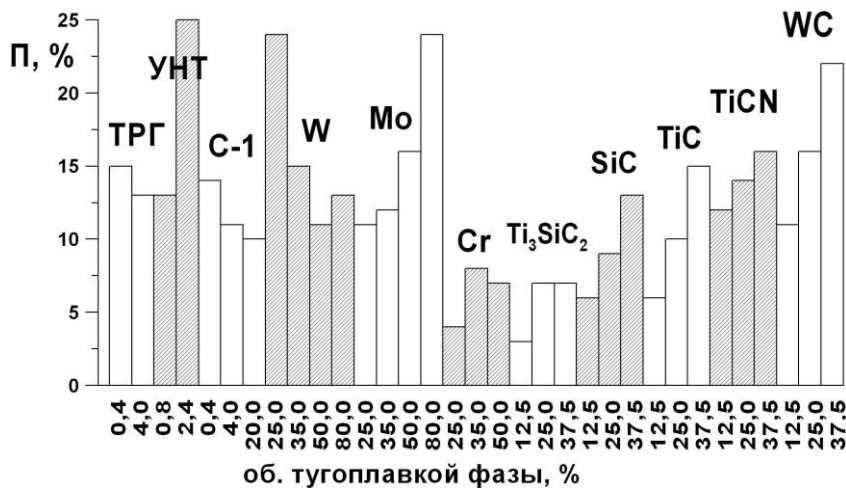


Рисунок 6 – Пористость композиционных материалов в зависимости от содержания тугоплавкой фазы

меди улучшило или незначительно понизило электропроводность композиционных материалов по отношению к табличному значению чистой меди, что обусловлено низким сопротивлением графита и, возможно, интеркалirованием графита медью, рис. 7в.

Исследование относительной износостойкости электрода

электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке. Относительный износ всех электродов из композиционных материалов «медь-тугоплавкий металл» при прошивке на режимах с кодами E81 и E92 (75 и 100 мДж) был меньше, чем электрода из чистой меди, рис. 8а, б. Наименьшее значение износа было в системах «медь-хром» и «медь-вольфрам»; относительный износ систем, содержащих молибден, был самым высоким, возможно, ввиду образования оксида молибдена, способного к испарению при 600 °С.

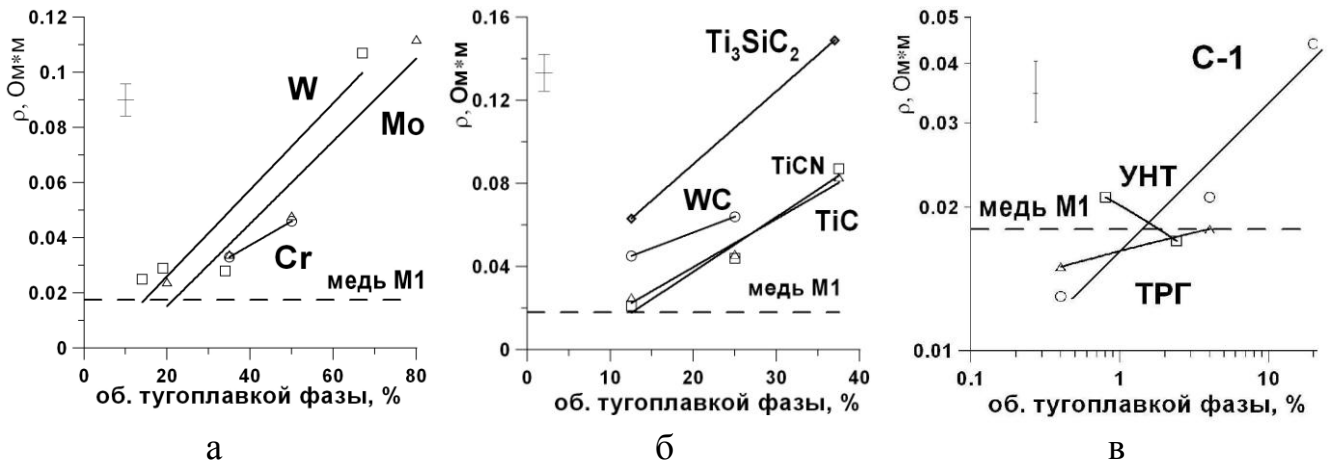
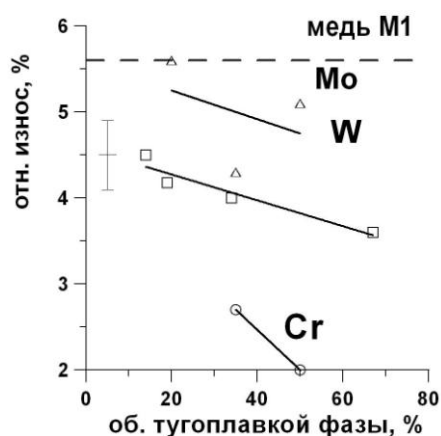


Рисунок 7 – Удельное электросопротивление композиционных материалов в зависимости от содержания тугоплавкой фазы, а - «медь-тугоплавкий металл», б – «медь- керамика», в - «медь-углеродные фазы»

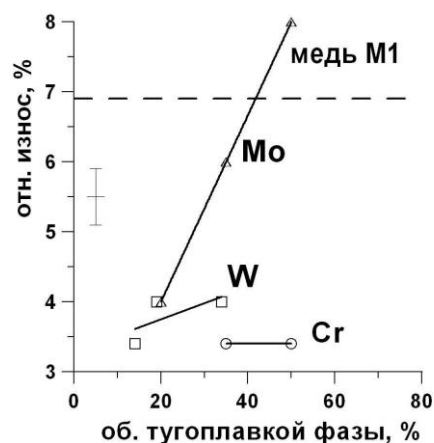
Относительный износ всех электродов из КМ с углеродными фазами был меньше, чем у меди в 8-15 раз, рис. 9 а, б, и электродов из порошковых материалов «медь-металл». В системах «медь-углеродные фазы» улучшение эксплуатационных свойств достигнуто за счет низкого электросопротивления композиционных материалов даже с достаточно высокой пористостью, а также формированием трехмерной сетки из тугоплавкой фазы с меньшим размером капилляра.

Капиллярный эффект в углеродных структурах при отсутствии смачивания в системах с медью обуславливается, вероятно, интеркалированием медью. При повышении концентрации WC в меди износ электрода при прошивке на режиме E81 уменьшался, рис. 10, при увеличении содержания от 12,5 до 25 %, так как в системе есть смачивание и капиллярный эффект. У систем с TiC и TiCN износ электрода возрастал при повышении их концентрации, так как медь не смачивает поверхности этих тугоплавких фаз и в этих материалах довольно высокая пористость. Однако, при невысоких концентрациях (12,5 %) относительный износ примерно в 2 раза меньше, чем у меди, так как в этом случае эрозионная стойкость обеспечивается более быстрой кристаллизацией меди на поверхностях тугоплавких частиц. Износ электродов «Cu-SiC» достигал 70 %. Износ электродов «Cu-Ti₃SiC₂» на обоих испытанных режимах был меньше, чем у меди, особенно на E81, что обусловлено низкой пористостью, нанокапиллярной структурой, постоянством электросопротивления Ti₃SiC₂ в диапазоне температур при ЭЭО.

Производительность электродов, содержащих тугоплавкие металлы и керамические частицы, снижалась при увеличении количества добавки, табл. 8, что связано с понижением электропроводности данных материалов за счет увеличения пористости и количества добавок с высоким электросопротивлением. Самыми высокими значениями производительности обладали материалы, содержащие углеродные фазы: коллоидный графит, УНТ и ТРГ. Свойства КМ «Cu-Ti₃SiC₂», изготовленного плазменно-искровым спеканием, были такими же как после свободного спекания. Параметр шероховатости поверхности R_a обработанной стали был лучше после обработки электродами на основе меди с Cr, W, коллоидным графитом и Ti₃SiC₂, чем после обработки медным электродом.

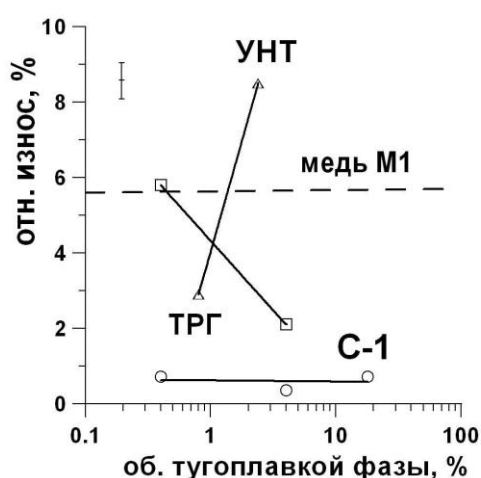


а

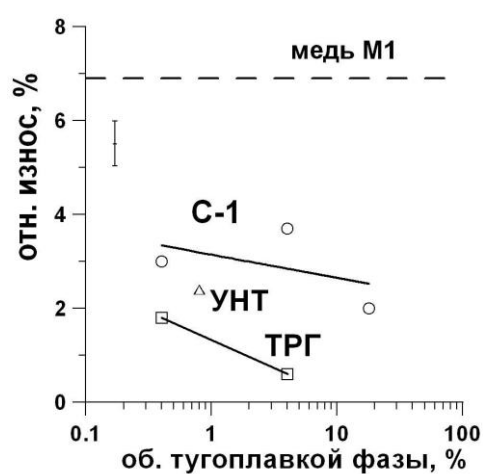


б

Рисунок 8 - Износ электрода от содержания тугоплавкой фазы в системах «медь-тугоплавкий металл», а - при режиме E81, б - при режиме E92

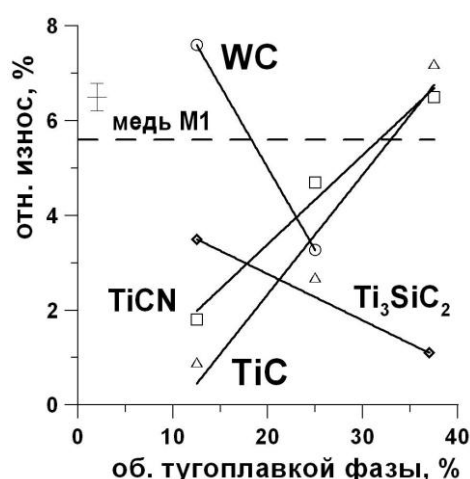


а

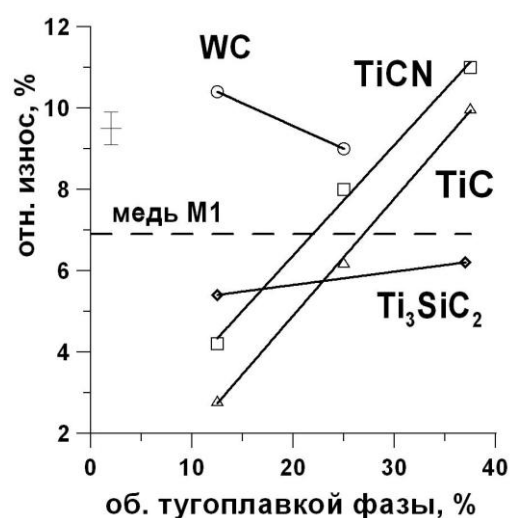


б

Рисунок 9 – Относительный износ электродов из композиционных материалов «медь-графит C-1», «медь-терморасширенный графит», «медь-УНТ», при электроэрозионной прошивке стали, а - при режиме E81, б - при режиме E92



а



б

Рисунок 10 – 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

Таблица 8 - Производительность электродов на основе меди при прошивке стали X12Ф

Кол-во тугоплавкой фазы, об. %	Производительность, мм ³ /мин	
	E81	E92
25 W	15,6	63,18
35 W	38,1	42,8
12,5 TiC	45	37,7
0,4 C-1	46.9	52,8
4,0 C-1	44.22	49,7
20,0 C-1	46.9	46,9
0,4 ТРГ	57,8	86
4,0 ТРГ	66	89
0,8 УНТ	40,1	45,2
Медь М1	34.7	49.7

ность обработки составила 0,04, толщина стенки имплантата составила 0,36 мм, в поверхностном слое сплава титана не обнаружено примесей кислорода и элементов электрода.

Влияние режимов электроэрозионной прошивки стали 40Х на качество ЭЭО. С увеличением энергии импульса (0,0075; 0,12; 1,2 Дж) увеличиваются микротвердость и ширина белого слоя (54; 122; 136 мкм, соответственно). Особенностью структуры в зоне обработки для всех образцов является немонокотное изменение микротвердости по этой зоне с характерным максимумом, обусловленным, вероятно, дискретным тепловым и ударным воздействием импульса тока на микроструктуру. При увеличении энергии импульса происходит снижение точности обработки - увеличение диаметра и шероховатости обработанного отверстия. Минимальная погрешность обработки обеспечивается при использовании импульсов 0,0075-0,001 Дж.

В Приложении представлен акт внедрения материалов диссертации на АО «Новомет-Пермь» при изготовлении деталей прессовой оснастки методом ЭЭО.

ОБЩИЕ 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.

Износ электродов с покрытием. Электроды-инструменты были выполнены из стали 30ХГСА и латуни ЛС 59-1 с медными покрытиями толщиной 5 мкм, нанесенными методом термического испарения в вакууме, и без покрытий на поверхности. При обработке стали 65Г относительный износ электродов с покрытиями на прецизионном и чистовом режимах обработки был меньше в 1,5 раза на стальном электроде, на 15 % - на латунном.

В шестой главе исследованы прикладные аспекты электроэрозионной прошивки. Зубную коронку изготавливали из титанового сплава BT1J. В результате обработки с использованием предложенной схемы базирования электродов погреш-

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 силицида 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 $1200^{\circ}C$ 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Издания, рекомендованные ВАК РФ:

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

2. **Оглезнев Н.Д.**, Абляз Т.Р. Влияние режимов электроэрозионной обработки на точность получения отверстий// Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. № 4(2). С. 396-398.

3. **Н.Д. Оглезнев.** Современное состояние и перспективы развития электроэрозион-

ной обработки (обзор) //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. № 1-2. С. 490-494.

4. Оглезнева С.А., **Оглезнев Н.Д.** Разработка материала электрода-инструмента для электроэрозионной прошивки //Современные проблемы науки и образования.–2014.– № 2; URL: www.science-education.ru/116-12692. 8 с. (дата обращения: 14.04.2014).

5. **Оглезнев Н.Д.**, Абляз Т.Р. Влияние режимов электроэрозионной прошивки стали 40Х на микроструктуру и точность размеров отверстий // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2; URL: <http://www.science-education.ru/116-12614> . 8 с. (дата обращения: 03.04.2014).

6. 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. С.35-45.

Другие:

7. Оглезнев Н.Д., Абляз Т.Р. Влияние режимов электроэрозионной прошивки на точность размеров и шероховатость отверстий// Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2013. Т. 15. № 3. С. 41-46.

8. Оглезнев Н.Д., Абляз Т.Р. Разработка технологии получения титановых зубных коронок электроэрозионным методом //Сб. научных трудов Sworld. 2013. Т. 9. № 3. С. 14-17.

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

10. Оглезнев Н.Д. Разработка и исследование износостойкости при электроэрозионной прошивке порошковых композиционных электродов-инструментов// Сб. научных трудов Sworld. 2014. Т. 4. № 3. С. 57-60.

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

12. Оглезнев Н.Д. Исследование износостойкости порошковых композиционных электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке// Сб. материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М.: ИМЕТ РАН, 2014. С.236-238.

13. Оглезнев Н. Д. Исследование износостойкости композиционных материалов для электродов-инструментов//Сб. тезисов 2-ой научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ-2014». Пермь: Изд-во Пермского национального исслед. политехн. ун-та, 2014. С. 101-105.

14. Ярмонов А.Н., Оглезнев Н.Д. Исследование влияния электропроводящего покрытия на износостойкость электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке//Инновации, качество и сервис в технике и технологиях [Текст]: Сб. научных трудов 4-ой Междунар. научно-практической конференции. Курск: Юго-Зап. гос. ун-т, 2014. Том 2. С. 300-304.

15. Оглезнева С.А., Оглезнев Н.Д. Исследование износостойкости электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке//Современные инновации в науке и технике [Текст]: Сб. научных трудов 4-ой Междунар. научно-практической конференции. Курск: Юго-Зап. гос. ун-т. 2014. Том 3. С. 246-249.