

Казахстанско-Британский технический университет

УДК 669

На правах рукописи

КАПСАЛАМОВА ФАРИДА РИШАДҚЫЗЫ

**Исследование и разработка нового самофлюсующегося порошкового
наплавочного материала на основе железа для восстановления деталей,
подверженных высоким силовым и ударным нагрузкам**

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

д.т.н., профессор,
Генеральный директор АО «ИМиО»
Б.К. Кенжалиев

д.т.н., доцент, главный научный сотрудник
лаборатории высокоэнтропийных сплавов
ФГБУН Института металлургии
Уральского отделения РАН
С.А. Красиков
г. Екатеринбург, Российская Федерация

Республика Казахстан
Алматы, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ РАЗРАБОТКИ НОВОГО САМОФЛЮСУЮЩЕГОСЯ НАПЛАВОЧНОГО СПЛАВА	14
1.1 Известные наплавочные материалы и область их применения. Самофлюсующиеся наплавочные сплавы	14
1.2 Влияние легирующих элементов на свойства наплавочных материалов на основе Fe.....	17
1.3 Методы получения наплавочных материалов.....	26
1.3.1 Перспективность метода механоактивации для получения наплавочных материалов.....	27
1.4 Краткий обзор существующих способов нанесения защитных покрытий. Газопламенное напыление.....	30
Выводы по 1 разделу.....	33
2 МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
2.1 Термодинамическое моделирование	35
2.2 Исходные компоненты, аппаратура и методики экспериментальных исследований	35
2.3 Методы и оборудование для определения физико-химических, структурных, механических характеристик	41
Выводы по 2 разделу.....	44
3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ	45
3.1 Построение политермических разрезов диаграмм состояний	45
3.2 Построение и анализ кривой кристаллизации	51
Выводы по 3 разделу.....	52
4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ	53
4.1 Особенности фазовых превращений в порошковой композиции	53
4.2 Дифференциально-термический анализ наплавочного порошка	65
4.3 Морфологические особенности порошковой композиции в зависимости от продолжительности механоактивации	67
4.3.1 Изучение гранулометрического и химического составов смеси порошков	67
4.3.2 Морфологические особенности порошковой композиции	69
4.3.3 Распределение элементов в объеме порошка	73
Выводы по 4 разделу.....	79

5	АПРОБАЦИЯ НАПЛАВОЧНОГО СПЛАВА МЕТОДОМ ГАЗОПОРШКОВОГО НАПЫЛЕНИЯ.....	79
5.1	Физико-химические и структурные свойства покрытия	79
5.2	Результаты исследований механических свойств	87
5.3	Технологическая схема получения покрытия из самофлюсующегося наплавочного порошкового материала 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C.....	89
	Выводы по 5 разделу.....	90
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	91
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	94
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Акт опытно-экспериментальных испытаний.....	103
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Список публикаций по теме исследований.....	105
	ПРИЛОЖЕНИЕ В – Сертификаты об участии в международных научно-практических конференциях.....	107

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
СТ РК ГОСТ Р 15.011-2005 – Патентные исследования.

ГОСТ 28377-89 – Порошки для газотермического напыления и наплавки.

ТУ 19-4206-139-86 – Железо техническое.

ГОСТ 21448-75. Порошки из сплавов для наплавки. Технические условия.

ГОСТ 5583-78 (ИСО 2046-73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия.

ГОСТ 20448-90 – Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления.

ГОСТ 1050-88 – Прокат сортовой, калиброванный со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали.

ГОСТ 9450-76 - Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- ВДС** - волно-дисперсионный спектроскопический
ДТА – дифференциальный термический анализ
ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая
мкм – микрометр
МА – механоактивация
РЭМ – растровый электронный микроскоп
СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез
СИ – Международная система единиц
ТГ – термогравиметрия
SEI - изображение во вторичных электронах.
COMPO - изображение в обратнорассеянных электронах.
EDS - энергодисперсионная спектрометрия характеристического рентгеновского излучения (ХРИ).
WDS - волнодисперсионная спектрометрия ХРИ.
Map – картирование по поверхности площади.
×100 – кратность увеличения, при котором производилась съемка или микроанализ.
ХРИ - характеристическое рентгеновское излучение

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научно-технологической проблемы. Современными вызовами научно-технического прогресса, стоящими перед предприятиями и научными организациями Республики Казахстан, работающими в области материаловедения, являются создание перспективных материалов и применение новых прогрессивных технологических процессов, а также освоение на этой основе конкурентоспособных производств для различных отраслей промышленности.

В течение последних десятилетий различными научными группами в разных странах активно ведется разработка самофлюсующихся наплавочных сплавов [1-4], обладающих повышенной износостойкостью, коррозионной стойкостью и стойкостью к окислению в воздушной среде при высоких температурах и предназначенных для восстановления и ремонта изношенных деталей различной формы методом газотермического напыления [5]. В связи с задачами современной техники широко развивается применение всевозможных сплавов на основе железа, так как оно по распространенности, доступности и дешевизне способа получения не имеет себе подобного [6]. Детали машин и механизмов эксплуатируются в различных условиях и подвергаются различным видам изнашивания [7, 8]. По этой причине для их восстановления и упрочнения используют наплавочные сплавы различных составов [9]. Благодаря высоким служебным характеристикам (прочности, пластичности, коррозионной стойкости в большинстве рабочих сред) и технологичности, самофлюсующиеся наплавочные сплавы находят широкое применение практически во всех областях машиностроительной отрасли [10]. К весьма перспективному наплавочному сплаву следует отнести сплавы на основе Fe, составы которых включают значительное количество легирующих элементов и которые способствуют хорошему раскислению основы сплава и контактирующей с ним поверхности изделия, что гарантирует формирование плотного однородного слоя с высокой адгезионной прочностью [11, 12].

Распространенные в настоящее время методы получения наплавочных порошков на основе Fe (методы, базирующиеся на химико-термической обработке порошков) предполагают применение сложного оборудования. Кроме того, ввиду высокой температуры, длительности и низкой производительности процесса, а также сложности обеспечения требуемого химического состава, практически неизбежно получение крупнозернистых сплавов, обладающих низкими механическими свойствами. Поскольку зерно в сплавах на основе Fe не может быть измельчено термической обработкой, требуется многократная обработка давлением, что, в конечном счете, приводит к увеличению длительности технологического цикла, повышению расхода энергии и удорожанию материала. В связи с этим значительный интерес для получения наплавочных сплавов представляет метод механоактивации [13].

Согласно анализу литературы [14, 15], разработать общую теорию механохимического превращения не удалось из-за сложности процессов,

происходящих при механическом воздействии на многокомпонентные составы. Это препятствует широкому распространению экономичных и эффективных методов механоактивации, созданию новых сплавов и технологий с их использованием. Дальнейшее развитие указанных научно-технических направлений невозможно без новых исследований.

Основание и исходные данные для разработки темы. Наплавочные сплавы широко применяются для ремонта и упрочнения деталей машин и механизмов с использованием методов термического напыления. В эти сплавы вводятся различные легирующие элементы для совершенствования физических, химических, механических и самофлюсующихся свойств.

Известны смеси для нанесения покрытий плазменным напылением [16], содержащие порошки инструментальных сталей на основе железа и сплавов на основе никеля со следующим соотношением состава, масс. %: сплав на основе никеля - 25-40, инструментальная сталь - 60-75. Инструментальная сталь имеет следующий химический элементный состав (масс. %): С - 1.5-2.4; W - 2.8-4.0; Мо - 0.4-1.0; Cr - 5.4-5.6; V - 4.6-5.6; Si - 2.2-3.0; Fe - остальное. Такие сплавы не могут быть использованы для газопламенного напыления и наплавки, так как у этой смеси отсутствуют самофлюсующиеся свойства, обеспечивающие газошлаковое предотвращение попадания расплавленного металла на поверхность детали и необходимую прочность сцепления покрытия с основой напыляемой детали, особенно при ударном нагружении.

Для газопламенного покрытия стальных деталей используются специальные порошковые износостойкие сплавы. Разработаны сплавы с твердостью от 35 до 55 HRC, такие как ПГ-СР2, ПГ-СР3 и ПГ-СР4, для придания различной твердости поверхности наплавки [17]. Твердость покрытия может быть обеспечена сразу после обработки поверхности без необходимости последующей термообработки. Все эти сплавы разработаны на основе кобальта, никеля и меди с различными карбидообразующими добавками, которые обеспечивают необходимые физико-механические свойства для наплавленного (нанесенного) покрытия. Температура плавления наплавленных порошковых сплавов составляет 970-1100 °С.

Наиболее близким к данному техническому решению является наплавочный сплав на основе железа ПГ-Ж14 ($T_{пл} - 1100$ °С) [18] для ремонта деталей методом газотермического напыления с твердостью нанесенного покрытия равной 40,8 HV и химическим составом (масс. %): Ni - 36.9-39.0; Fe - 27.9-39.7; Cr - 13.0-16.0; Cu - 3.0-5.0; V - 3.0-5.0; С - 1.3-1.6; В - 2.0-2.5; Si - 2.0-3.0. Сплав производится металлургическим процессом: шихта плавится в индукционной печи, при котором жидкий металл распыляется через сопло вместе с инертным газом.

Данный сплав характеризуется слабой адгезией, что приводит к недостаточной прочности сцепления покрытия с основным материалом. Металлургические методы, используемые для получения сплавов, характеризуются высокой энергоемкостью и низким выходом частиц порошка требуемого размера от 40 до 160 мкм. Для решения этой проблемы предложен

метод механоактивации для получения наплавочных сплавов и подбора оптимального состава шихты.

Научно обоснованный механохимический синтез многокомпонентных сплавов на основе Fe требует знания широкого комплекса их физико-химических свойств. При этом протекание механически активируемых структурных и фазовых превращений, вызывающих формирование сплавов с субмикроструктурной структурой основы, которая характеризуется высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен рассмотрено в работах Ловшенко Г.Ф., Ловшенко Ф.Г., Аввакумова Е.Г., Benjamin J.S., Болдырева В.В., Suryanarayana С., Бутягина П.Ю. и т.д. с соавторами и других научных групп. Тем не менее, имеющиеся экспериментальные результаты по полученным структурам, которые стабилизируются ультрадисперсными включениями механически синтезированных упрочняющих фаз, что обуславливает высокий упрочняющий эффект, остаются весьма ограниченными.

Проведенный анализ имеющихся литературных источников показывает, что, несмотря на значительный экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени в области механоактивации металлических систем, общепринятой точки зрения на кинетику комплексных физико-химических процессов, протекающих во время процесса, до сих пор не сформировалось. Количество работ, посвященных анализу физико-химических процессов, протекающих при механоактивации, недостаточно для принципиального решения данной проблемы. В то же время отсутствуют исследования получения наплавочного многокомпонентного сплава на основе Fe с использованием метода механоактивации. Таким образом, научный и практический интерес представляет изучение процесса механоактивации многокомпонентного сплава на основе Fe и возможности формирования в них комплексных соединений с заданной структурой.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы. Объем применения высокопрочных сплавов на основе Fe растет и такая тенденция, по-видимому, сохранится еще длительное время за счет перспективных, вновь разработанных сплавов и способов синтеза. Разработка новых функциональных многокомпонентных железных сплавов является весьма трудоемкой задачей в связи с большим количеством методов их синтеза, последующей обработки и комбинаций легирующих компонентов. В связи с этим, необходимо надежно научное (в том числе физико-химическое) обоснование как новых составов, так и технологических процессов их получения.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них. Научно-технический уровень разработки самофлюсующегося порошкового наплавочного сплава для газопламенного нанесения покрытий соответствует требованиям, предъявляемым к научно-исследовательским работам в области материаловедения и технологии новых материалов. Проведен литературный

поиск в области разработки наплавочных материалов, использованы современные методы исследований и анализа, произведена обработка результатов экспериментов, которые подтверждены научными публикациями по теме исследований.

Решением проблемы создания нового наплавочного сплава в основном является оптимизация состава при газопламенной обработке и применение метода механоактивации. Повышение качества газопламенных покрытий достигается путём снижения дефектности структуры (уменьшение пор, микротрещин, газовых пузырей оксидов), увеличения когезии напыляемых частиц, уменьшения разнотолщинности слоев наплавленного металла.

Патентные исследования выполнены в соответствии с СТ РК ГОСТ Р 15.011-2005 – Патентные исследования. При анализе патентных исследований установлено, что механоактивацией многокомпонентных систем занимаются не только в Казахстане, но и в Белоруссии, России, Китае и других странах, а также имеется ряд запатентованных работ. В то же время обнаружено, что отсутствует технология получения самофлюсующихся многокомпонентных порошковых наплавочных сплавов на основе железа с использованием метода механоактивации для газопламенного нанесения.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. При проведении исследовательской работы метрологическое обеспечение определялось наличием современных физико-химических методов анализа, выполненных с использованием сертифицированных методик, поверенных приборов и средств измерений. В функциональных и графических зависимостях использованы единицы измерений, соответствующие метрологическим правилам и нормам Международной системы единиц СИ.

При выполнении исследований использованы поверенное, современное, аналитическое оборудование лаборатории «Перспективные материалы и технологии» АО «КБТУ», которая аккредитована на техническую компетентность и соответствует требованиям СТ РК ИСО/МЭК 17025-2007 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» (Аттестат аккредитации №KZ.Н.02.1380 от 25 апреля 2013 года) и Национальной научной лаборатории по приоритетному направлению «Технологии для углеводородного и горно-металлургического секторов и связанных с ними сервисных отраслей» АО «Институт металлургии и обогащения», которая аккредитована на техническую компетентность в Национальном центре аккредитации Комитета технического регулирования и метрологии – Аттестат аккредитации № KZ-И.02.1138 от 23 февраля 2016 г., соответствующий требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».

Актуальность темы исследования. Развитие машиностроительной отрасли и других связанных с ней высокотехнологичных отраслей промышленности требует поиска новых материалов, обладающих высоким уровнем эксплуатационных характеристик. В частности, в ремонтном производстве ответственных деталей машин и механизмов существует

растущая потребность в новых, нетрадиционных наплавочных сплавах, которые могут формировать тонкие упрочненные покрытия без расплавления основного материала. Для ее решения широко применяется газотермический метод, имеющий массу преимуществ технологического плана, кроме того позволяет регулировать состав и микроструктуру сплава в процессе термического напыления для дальнейшего улучшения физико-механических свойств покрытия. Для получения износостойких покрытий методом газопламенной наплавки используют самофлюсующиеся наплавочные порошковые сплавы, содержащие добавки бора и кремния. Промышленные технологии их производства сложны, дороги и оказывают большое воздействие на окружающую среду. Одним из решений данной проблемы является применение метода механоактивации, благодаря значительным техническим преимуществам и возможности регулирования состава для улучшения физико-механических свойств защитных покрытий. Проблема разработки условий синтеза металломатричных композитов тесно связана с необходимостью детального изучения их физико-химических свойств, а также термодинамических характеристик, дающих важные представления о характере взаимодействия входящих в состав сплава компонентов. Таким образом, изучение физико-химических и структурных особенностей многокомпонентного наплавочного сплава на основе Fe при получении методом механоактивации являются важными и актуальными задачами современного материаловедения.

Новизна темы заключается в разработке нового самофлюсующегося порошкового наплавочного материала на основе железа для газопламенного напыления с использованием метода механоактивации.

Научная новизна работы:

- Впервые рассчитаны характерные политермические разрезы фазовой диаграммы системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C для определения температур эвтектики, фазовых превращений и массовых и объемных долей фаз (α , Cr_2B , β_1 , β_2 , C , M_2B , Fe_8Si_2C , γ , M_7C_3 , L) методом термодинамического моделирования. На основе результатов обоснован состав для получения самофлюсующегося наплавочного сплава на основе железа, в котором все компоненты полностью растворяются в жидкой фазе при ~ 1200 °C. Показано, что снижение содержания никеля до 20 % не влияет на температуру плавления системы.

- Впервые определены оптимальные параметры процесса механоактивации для получения самофлюсующегося наплавочного сплава на основе железа для применения в газопламенном напылении.

- Впервые выявлены закономерности фазообразования в порошковой композиции 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при различных режимах механоактивации. Показано, что формирование метастабильных соединений происходит на начальном этапе процесса.

- Впервые выявлены закономерности морфологических превращений в порошковой композиции 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при

различных режимах механоактивации. Показано, что основное различие морфологии частиц порошков состоит в том, что с увеличением времени механоактивации агломераты становятся более округлыми и их распределение по размерам приближается к наноразмерным.

- Самофлюсующийся наплавочный сплав на основе железа, полученный методом механоактивации, впервые апробирован в газопламенном напылении с исследованием физико-химических, структурных особенностей и механических свойств. Показана принципиальная возможность получения износостойкого покрытия из самофлюсующегося наплавочного порошкового материала 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C с твердостью 546,96 HV методом механоактивации для применения в восстановлении деталей, подверженных высоким силовым и ударным нагрузкам газотермическим напылением.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами. Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Перспективные материалы и технологии» АО «Казахстанско-Британский технический университет», в рамках программы «Целевое развитие университетской науки, ориентированной на инновационный результат» на 2012-2014 гг. по теме «Разработка нового сплава для реабилитации ответственных узлов и деталей подвижного состава железных дорог», финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан.

Целью диссертационной работы является физико-химическое обоснование получения самофлюсующегося порошкового наплавочного сплава на основе железа с новыми функциональными свойствами методом механоактивации для восстановления деталей, подверженных высоким силовым и ударным нагрузкам.

Объект исследования - порошковый наплавочный сплав 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C.

Предмет исследования - физико-химические и структурные свойства самофлюсующегося порошкового сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом.

Для достижения цели исследования решались следующие задачи:

1. Определить оптимальный состав самофлюсующегося наплавочного сплава на основе железа с изучением физико-химических превращений методом термодинамического моделирования.

2. Изучить структурные и физико-химические превращения в многокомпонентной порошковой композиции на основе железа в зависимости от технологических параметров механоактивации.

3. Определить оптимальные технологические параметры процесса механоактивации для получения самофлюсующегося порошкового наплавочного сплава на основе железа для газопламенного напыления.

4. Апробировать самофлюсующегося порошкового наплавочного сплава на основе железа методом газопламенного напыления с исследованием физико-химических, структурных особенностей и механических свойств.

5. Разработать технологию получения самофлюсующегося порошкового наплавочного материала на основе железа для восстановления деталей, подверженных высоким силовым и ударным нагрузкам методом механоактивации.

Методологическая база. В работе исследований использованы следующие типы приборов и анализаторов:

- термодинамическое моделирование фазовых превращений проводили с помощью компьютерного расчета характерных политермических разрезов фазовой диаграммы сплава с помощью программного комплекса Thermo-Calc (версия TCW5), основанного на численном моделировании равновесия фаз методом CALPHAD и использованием базы данных TTFE - Thermotech Fe-based Alloys Database;

- для механоактивации порошковой смеси использовали планетарную мельницу МПП-2-1К; конгломерирование осуществляли в высокотемпературной камерной печи модели LH15/12 (Nabertherm); газопламенную наплавку проводили пропано-кислородной горелкой в один проход;

- пробоподготовка проводилась при помощи нарезной машины Secotom-50, настольного шлифовально-полировального станка Tegamin-25/-30;

- рентгенофазовый анализ осуществлен на дифрактометре D8 ADVANCE «Bruker Elemental GmbH» на медном излучении при ускоряющем напряжении 36 кВ, токе 25 мА с использованием программы поиска фаз DIFFRAC plus SEARCH;

- исследование структуры, распределения частиц и картирование элементного и фазового состава образцов после механоактивации и наплавленного покрытия проведен на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL (Япония) при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 100 нА;

- термический анализ наплавочного порошка проведен с использованием синхронного термического анализатора ТГ-ДТА/ДСК с квадрупольным масс-спектрометром: STA 449 F3 Jupiter® «NETZSCH» (Германия);

- металлографический анализ образцов покрытий, полученных газопламенной наплавкой, выполнен с использованием оптического микроскопа НЕОРНОТ – 32;

- измерения механических свойств проводились с использованием твердомера ПМТ-3, машины 2070 СМТ-1 на определение износа.

Положения, выносимые на защиту:

На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

- Фазовый состав и микроструктура системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C усложняется по мере повышения температуры при переменном

содержании легирующих элементов. Равновесная кристаллизация сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C устанавливается при температуре 950 °С.

- Выбранные оптимальные параметры процесса механоактивации позволяют получить порошковую смесь с размером частиц ~10-160 мкм и равномерно распределенными элементами в объеме порошковой композиции.

- Фазовые и морфологические превращения в порошковой композиции 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C происходят по мере увеличения продолжительности времени механоактивации.

- Новый состав самофлюсующегося наплавочного сплава на основе железа и метод механоактивации позволяют получить покрытие 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C с твердостью 546,96 HV и адгезионной прочностью 50,66 МПа годного для восстановления деталей, подверженных высоким силовым и ударным нагрузкам.

1 ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ РАЗРАБОТКИ НОВОГО САМОФЛЮСУЮЩЕГОСЯ НАПЛАВОЧНОГО СПЛАВА

В соответствии с экономическим развитием и научно-техническими революциями требуются высокопроизводительные машины и устройства. Многие отрасли, такие как железнодорожная промышленность, требуют компонентов, которые обладают высокой эффективностью.

Эти обстоятельства обусловили выбор направления исследований по разработке самофлюсующегося упрочняющего сплава с новыми трибологическими свойствами.

Такие задачи в настоящее время решаются за счет применения новых методов обработки и изготовления, улучшающих свойства материалов, создания новых материалов и сплавов. Поверхности оборудования и деталей машин часто покрывают различными покрытиями для продления срока их службы.

Рассмотрим виды наплавочных материалов и способов их получения.

1.1 Известные наплавочные материалы и область их применения. Самофлюсующиеся наплавочные сплавы.

Покрытия на рабочих поверхностях механических деталей традиционно изготавливаются из конструкционной стали с прослойкой из специальных сплавов, более износостойких, чем основной материал деталей, и нашли широкое применение в различных областях машиностроения. Такие покрытия получают различными способами, уменьшающими плавление металла покрытия [19, 20]. В качестве материала покрытия процесс его нанесения называется наплавкой [21].

Поверхностно-упрочняющие покрытия могут использоваться для повышения износостойкости деталей, работающих в нормальных, высокотемпературных и агрессивных средах. Согласно практическому опыту, подтверждающему общую направленность материалов на повышение износостойкости с увеличением твердости, такая обработка поверхности называется «твёрдой наплавкой» [22, 23].

Наплавочные материалы классифицируют по их применению в той или иной отрасли промышленности или по химическому составу наплавляемого металла [24]. Поскольку детали и конструкции машин и различные инструменты испытываются не только на абразивный износ, но и на ударные нагрузки в процессе эксплуатации, целесообразно классифицировать наплавочные материалы с учётом способности противостоять не только абразивному износу, но и ударным нагрузкам [25, 26].

В связи с этим все наплавочные материалы можно разделить на 5 основных групп [27]:

- 1) для наплавки деталей, работающих в условиях абразивного изнашивания безударных нагрузок;

2) для деталей, работающих в условиях абразивного изнашивания с незначительными ударными нагрузками;

3) для деталей, работающих в условиях абразивного изнашивания со значительной ударной нагрузкой;

4) для деталей, работающих в условиях абразивного изнашивания с очень сильной ударной нагрузкой;

5) для деталей, работающих в условиях гидроабразивного изнашивания.

В США было принято деление наплавочных материалов на 4 группы по химическому составу:

1) малолегированные на железной основе (от 2 до 12% легирующих элементов);

2) высоколегированные на железной основе (от 12 до 50% легирующих элементов);

3) материалы на основе никеля и кобальта;

4) материалы, содержащие, в основном, карбиды вольфрама (75% и более).

Больше всего широкое применение в промышленности находят сплавы первой группы. Сплавы третьей группы применяют в условиях сопротивления изнашиванию при высокой температуре и действии агрессивных сред. Наиболее износостойкие материалы входят в третью и четвертую группы.

Основную роль в упрочнении наплавочных композиционных материалов играют наполнители, часто называемые упрочнители. По типу упрочняющих наполнителей наплавочные композиционные материалы делятся на дисперсно-упрочненные (упрочненные частицами), волокнистые (армировано-упрочненные) и слоистые (рисунок 1.1) [28].

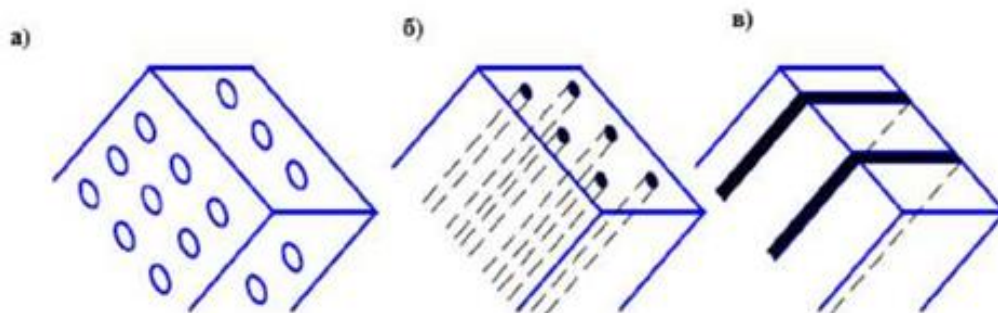


Рисунок 1.1 - Схемы строения наплавочных композиционных материалов: а) дисперсно-упрочненные (упрочненные частицами); б) волокнистые; в) слоистые

Эти материалы представляют собой матрицы веществ или сплавов, в которых распределена вторичная фаза, обычно более твердая, чем матрица, что способствует улучшению определенных свойств.

К наиболее распространённым износостойким наплавочным материалам относятся: аустенитные высокомарганцовистые стали, хромистые стали, карбидные стали класса быстрорежущих, высокохромистые чугуны; хромо-

вольфрамовые теплостойкие стали, кобальтовые сплавы с хромом и вольфрамом, никелевые сплавы с хромом и бором, никелевые сплавы с молибденом, карбидные спечённые сплавы и т.д. [29]. Известные системы легирования наплавочных материалов охватывает большой перечень сочетаний: Fe-C-Cr; Fe-C-Mn; Fe-C-W; Fe-C-Cr-Mn; Fe-C-Cr-B; Fe-C-Cr-Ni; Fe-C-Mo; Fe-C-Cr-Mo; Fe-C-Cr-W; Fe-C-Cr-W-V; Fe-C-Cr-W-B и т.д. Основные структурные составляющие таких сплавов после наплавки: мартенсит (58...60 HRC); аустенит (35...40 HRC); перлит (50 HRC); аустенит и ледебурит (40...50 HRC); ледебурит и карбиды (60... 63HRC); сорбит (50... 52 HRC) и т.д. Количество углерода и легирующих элементов в наплавочных сплавах обычно колеблется в широких пределах: С - от 0,3 до 4,8 %; Cr - от 2 до 30 %; Mn - от 0,5 до 15 %; W - от 1 до 18 %; В - от 0,1 до 6 % [30]. Самыми распространёнными системами легирования наплавочных материалов (на железной основе) являются системы Cr-W-V; Cr-Mn; Cr-Ni. Наиболее распространёнными элементами для легирования являются Cr, Mn, В [31].

Углерод как легирующий элемент входит во все износостойкие сплавы на основе железа. За рубежом для борьбы с абразивным изнашиванием применяются сплавы на железной, никелевой и кобальтовой основе.

Для сплавов на основе Fe такие легирующие элементы, как С, Cr и Mn, используются для всех видов абразивного износа: при абразивном изнашивании без ударных нагрузок; при абразивном изнашивании с незначительной ударной нагрузкой; при абразивном изнашивании с очень сильными ударными нагрузками. Кроме перечисленных выше легирующих элементов для сплавов, работающих в условиях абразивного изнашивания первого типа, применяют V, для второго - Mn, В, Се; для третьего вида - V, Mn, Се, В; для четвёртого вида, кроме С, Cr, Mn, Ni, используется ещё и Со [32].

Для ремонта и восстановления деталей железнодорожной техники, а также для создания технологического подслоя при наплавке высоко износостойких сплавов применяют низкоуглеродистые и низколегированные стали. Углеродистые низколегированные стали, содержащие более 0,4 % углерода и до 5 % легирующих добавок, применяют для наплавки износостойких тяжело нагруженных деталей подвижного состава железнодорожной техники (локомотивов, пассажирских и грузовых вагонов, специальной техники, подверженных воздействию умеренных ударных нагрузок). Твердость покрытий, полученных наплавкой таких сталей, колеблется в пределах 40...62 HRC [33].

Успешная реализация метода наплавки возможна лишь при рациональном выборе наплавочных материалов, которые должны отличаться высокой износостойкостью, технологичностью при наплавке.

Самофлюсующиеся наплавочные сплавы

Самофлюсующиеся порошки имеют низкую температуру плавления, что снижает термическое воздействие на деталь при объемной наплавке, значительно снижая уровень остаточных деформаций и напряжений в основании. Высокие технические свойства этого вида порошкового материала

проявляются также в его способности растворять оксидные пленки на поверхности основного металла и хорошо его смачивать. Самофлюсование происходит при обработке поверхности в результате легирования В и Si. При высоких температурах образуется стекло шлаковое покрытие, предохраняющее металл поверхности от взаимодействия с атмосферным кислородом и азотом. Поэтому при исследовании таких порошковых материалов нет необходимости специально защищать ванну расплава от неблагоприятного воздействия окружающей среды [34].

Использование порошков самофлюсующихся сплавов для формирования покрытий повышает износостойкость, теплостойкость, коррозионную и эрозионную стойкость наряду с высокой технологичностью. При этом покрытия, сформированные наплавкой с повышенной скоростью охлаждения, обладают лучшими прочностными и трибологическими свойствами (повышенной износостойкостью и пониженным коэффициентом трения) по сравнению с покрытиями, сформированными плазменным [35, 36] и газопламенным [37] способами.

Благодаря указанным выше характеристикам химического состава и фазового состава покрытия на основе самофлюсующихся сплавов широко применяются в различных отраслях промышленности как для ремонта изношенных деталей, так и для улучшения качества поверхности новых изделий, подвергающихся в условиях эксплуатации высоким контактными нагрузкам, температурам и агрессивным воздействиям [38].

Приведенный перечень сплавов, используемых в виде различных наплавочных материалов, отражает различные свойства наносимых покрытий и целесообразные области их применения. Это послужило основанием для выбора для научных исследований самофлюсующегося наплавочного сплава ПГ-Ж14, используемого для ремонта деталей железнодорожного транспорта. Далее рассмотрим влияние отдельных легирующих элементов на свойство наплавочного сплава для дальнейшего изучения их влияния на структуру и физико-химические свойства железа.

1.2 Влияние легирующих элементов на свойства наплавочных материалов на основе Fe

Наплавочные сплавы классифицируют по виду и общему количеству легирующих добавок. Износостойкие наплавки обычно являются высокоуглеродистыми сплавами, которым относится ПГ-Ж14. Эти сплавы обладают высокой износостойкостью благодаря наличию в микроструктуре твердых фаз (карбидов, боридов и т.д.). Легирующие элементы можно разделить на три группы в соответствии с механизмами, с помощью которых они влияют на свойства сплавов на основе Fe [39]:

- 1) влияние на полиморфные (α -Fe- \rightarrow - γ -Fe) превращения;
- 2) образование углеродсодержащих карбидов;
- 3) образование интерметаллических соединений с железом.

Также легирующие элементы можно разделить на две группы в зависимости от характера их влияния на полиморфное превращение:

1) элементы в достаточной концентрации и в зависимости от их содержания, феррит в сплаве присутствует при всех температурах (ферритные сплавы);

2) элементы, стабилизирующие легированный аустенит при всех температурах в достаточной концентрации (аустенитные сплавы). Сплавы, которые только частично подвергаются $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению, называются полуаустенитными и полуферритными, соответственно [40].

Железо больше чем другие широко распространенные металлы способно образовывать твердые растворы. С одними элементами образует непрерывные твердые растворы, с другими – ограниченные, а с некоторыми элементами совсем не образует сплавов. В результате сложных превращений твердых растворов Fe, связанных с наличием у него двух модификаций - α и γ или образованием из твердых растворов химических соединений, происходят значительные изменения физических, механических, технологических и других. В соответствии со степенью чистоты Fe находятся его свойства. Они закономерно изменяются в зависимости от содержания легирующих компонентов. Как известно, температура плавления Fe весьма чувствительна к легирующим элементам. Для технического Fe (в зависимости от содержания углерода) она изменяется в пределах от 1525-1528 °С, для чистейшего Fe с содержанием суммы примесей около 0,02 % - до 1539 °С [41].

Как уже было отмечено, железные сплавы можно упрочнить при помощи различных механизмов, включая измельчение зерна и дисперсионное твердение, используемое для упрочнения отливок, предназначенных для высокотемпературных применений. Исторически сложилось так, что большинство усилий по разработке высокопрочных, термостойких железных сплавов были направлены на поиск легирующих элементов, которые демонстрировали бы как ограниченную растворимость в твердом состоянии при температуре старения, так и низкий коэффициент диффузии в Fe. Легирующие элементы могут различно влиять на свойства сплавов на основе железа [42], а также на их поведение при воздействии механической активации. Далее рассмотрим влияния отдельных легирующих элементов на свойства наплавочного сплава на основе железа ПГ-Ж14.

Никель неограниченно растворяется в γ -Fe и до 25 % в α -Fe. Ni снижает критические точки и расширяет область γ -фазы [43], является ценным легирующим элементом, позволяющим регулирование количества аустенита в сплаве в широком диапазоне для получения наплавленных слоев с различными физико-механическими свойствами: введение 3-5% Ni в сплавы, содержащие до 1,5%С, дает 30-45% аустенита, что быстро повышает пластичность сплава без снижения его износостойкости. Это может улучшить пластичность сплава без снижения его износостойкости [44].

Одной из характеристик Ni является его влияние на коэффициент линейного расширения. Коэффициент линейного расширения быстро

уменьшается с увеличением содержания Ni в сплаве, достигая минимального значения при 36 % Ni, а затем снова увеличиваясь. Таким образом, варьируя содержание Ni, можно получать сплавы с различными коэффициентами линейного расширения, что влияет на качество наплавки. Легирование сплавов на основе железа никелем одновременно увеличивает ее прочность и вязкость. Ni часто используют для легирования конструкционной стали в сочетании с Cr [45].

Согласно диаграмме состояния системы Fe-Ni, γ -Fe и никель образуют между собой непрерывный твердый раствор (рисунок 1.2). При растворении никеля в Fe температура $\gamma \leftrightarrow \delta$ превращения повышается с 1390 °C до 1512 °C, при этой температуре происходит перитектическая реакция $\delta + ж \leftrightarrow \gamma$: максимальная растворимость никеля в δ -Fe составляет 3,24 % (ат.), перитектическая точка находится при 4,3 % (ат.) Ni, а концентрация этого элемента в жидкой фазе составляет 5,9 % (ат.). Сплавы этой системы кристаллизуются в узком диапазоне температур, не превышающем 10-15 °C. Линии жидкой и твердой фаз сплавов, содержащих 5,9-100 % (ат.) Ni, достигают минимума при 1436 °C и имеют слегка провисающие цепи при содержании 68 % (ат.) Ni. В точке минимума кривые соприкасаются [46].

Кристаллическая структура сплавов этой системы характеризуется тремя основными типами структур: о.ц.к. – α -твердый раствор на основе α -Fe, тип A2; г.ц.к. – γ -твердый раствор на основе γ -Fe, тип A1 и упорядоченная фаза FeNi₃ с кубической структурой типа Cu₃Au [47].

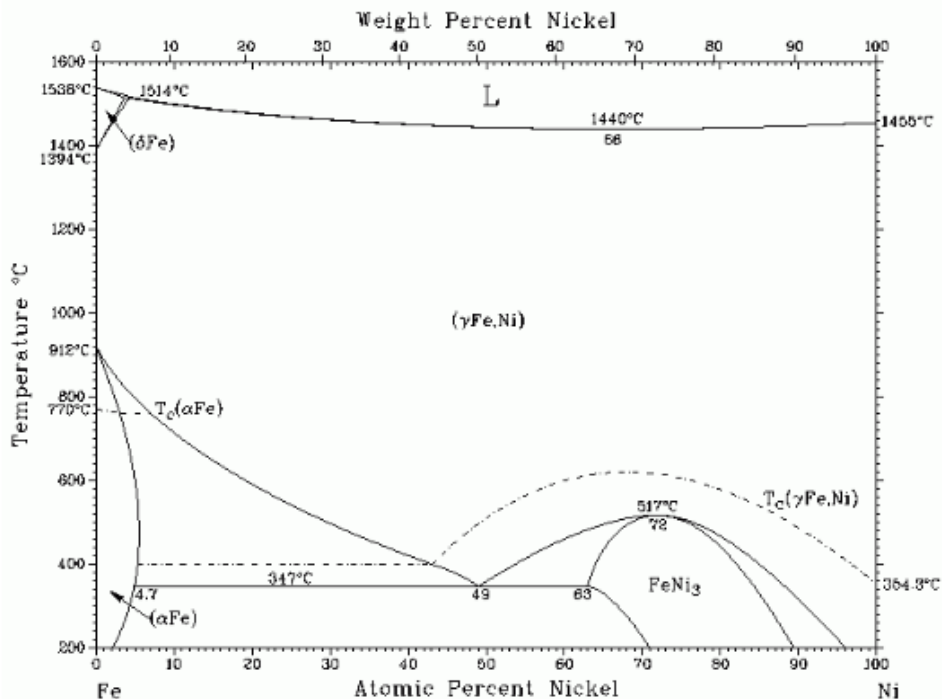


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния Fe-Ni

Хром неограниченно растворяется в α -Fe и до 13% в γ -Fe. Он сужает γ -область, замыкая ее при содержании 13% Cr. Хром препятствует росту зерна,

увеличивает устойчивость аустенита и повышает прокаливаемость сплавов. Введение Cr повышает износостойкость, жаропрочность и стойкость сплавов против коррозии [48].

Линии жидкой и твердой фаз диаграммы состояния Fe-Cr при 22 % (ат.) Cr и 1507 °C показывают минимум (рисунок 1.3). Хром стабилизирует о.ц.к. модификации железа и образует ряд последовательных твердых растворов с этими модификациями. Диапазон твердых растворов хрома с модификациями г.ц.к. железа относительно узок до 13,3 % (ат.) Cr. Хром снижает температуру полиморфного $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения железа с 910 до 830 °C при ~7,5 % (ат.) Cr. При дальнейшем увеличении содержания хрома эта температура быстро возрастает. 50 % (ат.) Cr-содержащие сплавы при температуре ~815 °C подвергаются рекристаллизации в α -твердом растворе с образованием так называемой σ -фазы. Реакция $\alpha \leftrightarrow \gamma$ протекает очень медленно и требует длительного времени пребывания для своего завершения. σ -фаза – это сложная σ -фаза имеет сложную тетрагональную структуру с 30 атомами в элементарной ячейке и обычно образуется в системах на основе переходных металлов. σ -фаза, в принципе, имеет довольно широкий однородный диапазон, варьирующийся от 43 до 49% (ат.) Cr при 600 °C. В системе Fe-Cr период решетки σ -фазы составляет $a=0,880\text{нм}$ и $c=0,5444\text{нм}$ и мало изменяется в пределах однородной области [49].

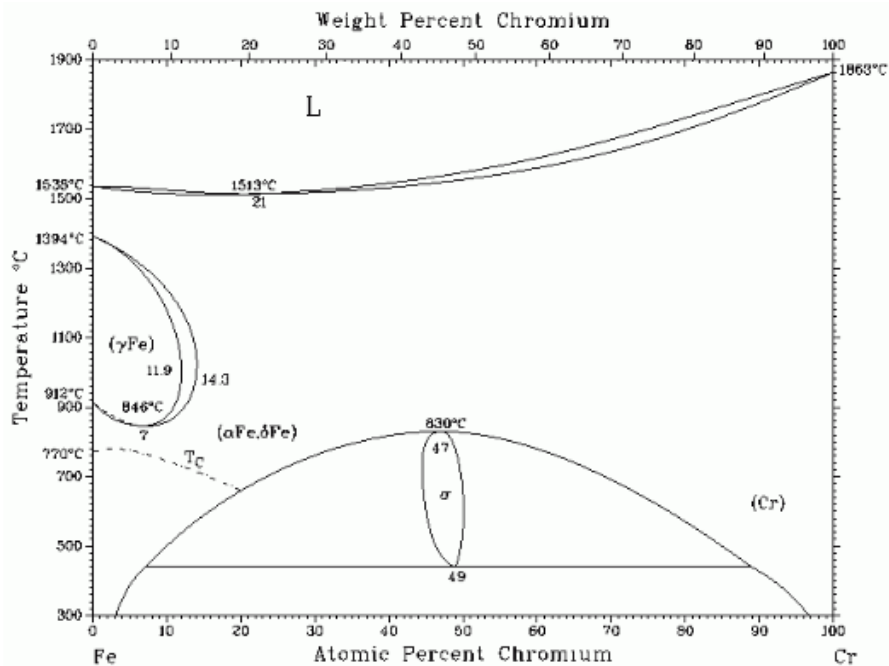


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния Fe-Cr

Мнение исследователей о влиянии оптимальной концентрации Cr на износостойкость неоднозначно. С увеличением содержания хрома снижается пластичность и увеличивается склонность к кристаллизационному растрескиванию. Хром укрепляет аустенит и мартенсит, основу сплава, но, как

и углерод, увеличивает неоднородность карбидов. Для применения рекомендуются сплавы со структурой аустенит-карбид с эвтектическим составом 5; 13; 25 % Cr и 3,9; 3,7; 3,0 % C, соответственно. Износостойкость сплавов, металлическая основа которых состоит из феррита, снижается с увеличением содержания Cr выше 34 % при содержании Cr 1,2-2,2% [50].

Кремний ограниченно растворяется в α - и γ -Fe и увеличивает склонность сплава к росту зерен. Увеличение содержания Si повышает стабильность аустенита и прокаливаемость сплавов на основе Fe. Известно также, что Si повышает износостойкость и прочность стали, причем особенно сильно возрастает ее упругость. Однако вязкость и пластичность стали с увеличением содержания Si снижаются. Кремний так же, как и углерод, способствует образованию в стали трещин при наплавке. На границах зерен Si способствует растрескиванию, образуя растворимую прослойку; при содержании более 4% структура слоя наплавки ухудшается, ударная вязкость снижается и происходит охрупчивание. С другой стороны, Si, который является сильным раскислителем, предотвращает возникновение пористости в металле шва. Si мигрирует в металл шва из основного металла и электрода (присадка) и путем восстановления из покрытия электрода и флюса. Оптимальная технология наплавки должна обеспечивать присутствие в наплавленном металле Si в количестве, обеспечивающем стойкость против образования пор, но не снижающем стойкости против образования трещин. При концентрации Si выше 3% образуются сложные силициды – богатые Si – интерметаллические соединения [51].

В сплавах Fe-Si (рисунок 1.4) наблюдается присутствие железных α - и γ -фаз, α_2 -фазы, Fe_3Si , Fe_2Si , Fe_5Si_3 , $FeSi$, Fe_2Si_5 , $FeSi_2$ и кремния. Обзор исследований влияния кремния на $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращение железа показывает существование замкнутой области γ -фазы и то, что область γ -фазы простирается до 2 % (масс.) или 3,9 % (ат.) Si. Фаза α_2 ($ж + \alpha \leftrightarrow \alpha_2$) образуется в результате перитектической реакции при температуре 1275 °C и при температуре 1140 °C превращается в фазу α_1 на основе соединения Fe_3Si . Фаза α_2 эвтектоидно распадается с образованием α - и α_1 -фаз: α_2 [9 % (ат.) Si] \leftrightarrow α [8 % (ат.) Si] + α_1 [15 % (ат.) Si] при 540 ± 10 °C, а при 965 ± 5 °C – на α_1 и η (Fe_5Si_3): ($\alpha_2 \leftrightarrow \alpha_1 + \eta$) [52].

Фаза Fe_2Si плавится в открытом максимуме при 1215 °C. Соединение участвует в двух эвтектических реакциях $ж \leftrightarrow \alpha_2 + Fe_2Si$ при 1190 °C 31 % (ат.) Si и $ж \leftrightarrow Fe_2Si + FeSi$ при 1202 °C 35,3 % (ат.) Si, соответственно. Соединение Fe_2Si стабильно до 1040-1045 °C. При этой температуре реакция $Fe_2Si \leftrightarrow \alpha_2 + Fe_5Si_3$ приводит к эвтектическому разложению [53].

Фаза Fe_5Si_3 (η) образуется при 1090 °C в результате перитектической реакции $Fe_2Si + FeSi \leftrightarrow Fe_5Si_3$ и стабильна до 825-830 °C, при этой температуре она распадается в результате перитектической реакции $Fe_5Si_3 \leftrightarrow \alpha_1 + FeSi$. Однако эта фаза остается метастабильной при более низких температурах, а ниже 90 °C η -фаза является ферромагнитной и не обнаруживается ни одной области ее гомогенности. Фаза $FeSi$ (ξ) плавится с точкой при температуре 1410 °C. Это

единственная промежуточная фаза в системе, которая существует в диапазоне температур от плавления до комнатной температуры. Однородная область этой фазы лежит между 49-50,5 % (ат.) Si. Фаза ζ (лебоит) плавится при 1220 °C и лежит при 70 % (ат.) Si. Состав ζ -фазы близок к стехиометрии Fe_2Si_5 . Эта фаза нестабильна и распадается при 940 °C по эвтектоидной реакции $\zeta \leftrightarrow \text{FeSi}_2 + \text{Si}$. Фаза ζ участвует в двух эвтектоидных реакциях $\text{ж} \leftrightarrow \text{FeSi} + \zeta$ при 1212 °C и $\text{ж} \leftrightarrow \zeta + \text{Si}$ при 1206 ± 2 °C. Фаза FeSi_2 образуется в результате перитектоидной реакции $\text{FeSi} + \zeta \leftrightarrow \zeta_\alpha$ при 982 °C и формируется при более низких, как предполагается, при более низких температурах [54].

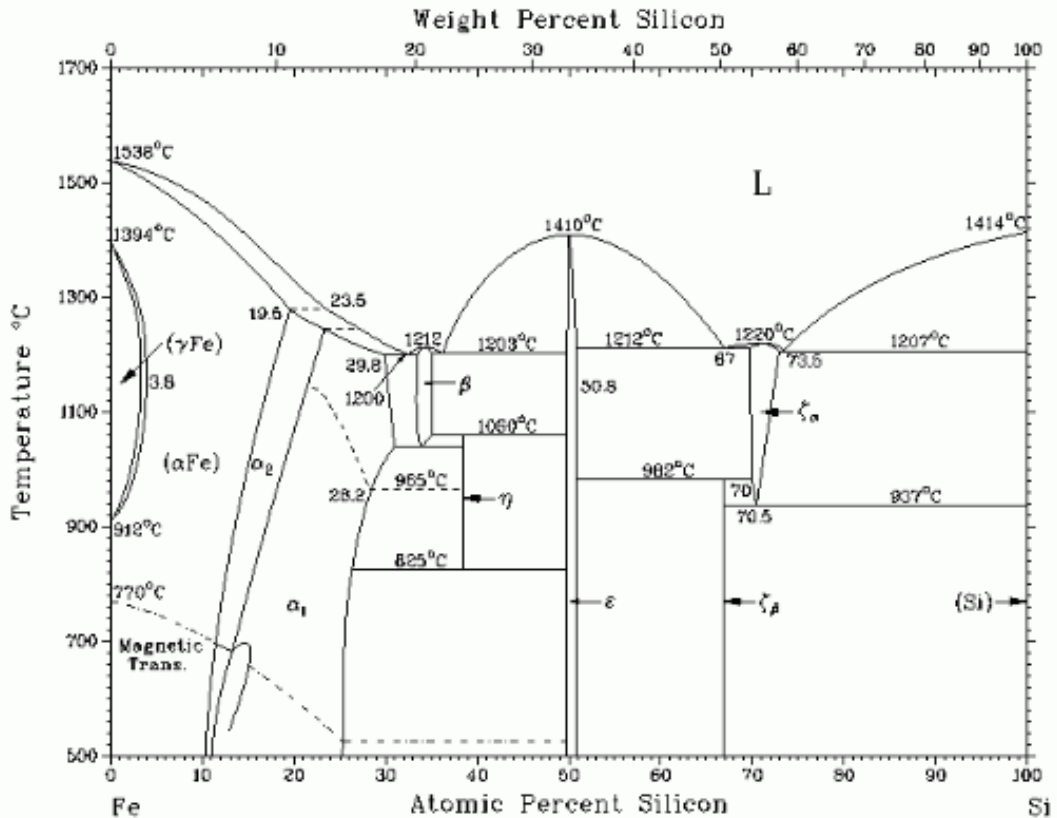


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния Fe-Si

Бор – является легирующим элементом, влияние которого не до конца изучено при многокомпонентном легировании. Вместе с углеродом, хромом и другими карбидообразующими элементами В дает разнообразные соединения в виде боридов и боридов углерода. Введение небольшого количества бора значительно повышает твердость и износостойкость сплава, но пластичность резко снижается, что приводит к образованию трещин в наплавке. Бор обладает флюсующими свойствами и понижает температуру плавления сплава. Бор имеет очень низкую растворимость в твердых растворах α - и γ -железа. Его присутствие в небольших количествах в этих растворах изменяет и упрочняет микроструктуру феррита, в основном за счет увеличения дисперсности блоков и некоторого увеличения микронапряжения [55].

Диаграмма состояния Fe-B (рисунок 1.5) приведена по обобщенным данным [56]. В области Fe-богатых сплавов эвтектическое превращение реализуется в системе $\text{ж} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ при $\sim 1177^\circ\text{C}$ с 17 % (ат.) В. При 1381°C происходит анизотропное превращение $\delta\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{ж}$. Промежуточное соединение Fe_2B образуется в результате перитектической реакции $\text{ж} + \text{FeB} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{B}$ при $\sim 1407^\circ\text{C}$. Промежуточное соединение FeB (моноборид железа) плавится конгруэнтно при $\sim 1590^\circ\text{C}$. При температуре 1497°C и содержании 64 % В кристаллизуется эвтектика FeB+B. Кристаллическая решетка Fe_2B имеет тип CuAl_2 с 12 атомами в элементарной ячейке. Моноборид железа FeB имеет ромбическую решетку с 8 атомами в элементарной ячейке. Растворимость бора в $\alpha\text{-Fe}$ мала, 0,008 % (ат.) при $\sim 906^\circ\text{C}$ и еще меньше в $\gamma\text{-Fe}$. Влияние бора на свойства железа аналогично влиянию углерода, но в несколько раз сильнее. При добавлении бора в количестве $\sim 0,02\%$ для улучшения свойств требуется термическая обработка (закалка) [57].

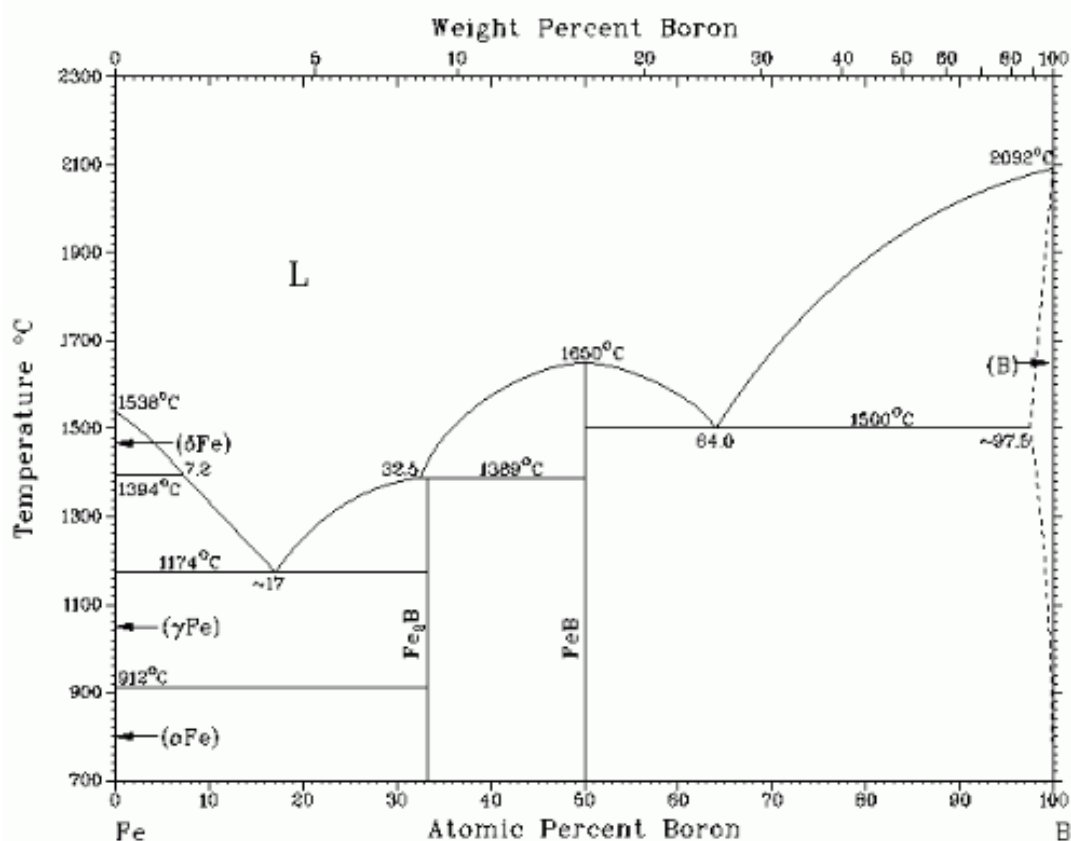


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния Fe-B

Углерод является наиболее важным легирующим элементом, определяющим структуру, прочностные и эксплуатационные свойства сплавов на основе железа. От содержания С зависит твердость сплава и ее износостойкость при различных видах изнашивания. Вместе с тем С значительно снижает устойчивость сплава к образованию кристаллизационных трещин во время обработки поверхности. При включении до 0,6% в наплавочный порошок в сочетании с другими карбидообразующими

элементами образуются сплавы с доэвтектической структурой, характеризующиеся высокой ударопрочностью и относительно высокой износостойкостью. Когда содержание углерода превышает 2%, образуется эвтектическая структура, содержащая до 40% карбидов и не менее 20% аустенита. Износостойкость у этих сплавов высокая, но ударопрочность низкая [58].

Согласно диаграмме состояния Fe-C (рисунок 1.6), перитектическое превращение $\delta + \text{ж} \leftrightarrow \gamma$ происходит при 1494 ± 2 °С. Предельная концентрация углерода в δ -фазе составляет 0,1 % (по массе), что соответствует 0,46 % (ат.). Термический анализ показывает, что линия жидкой фазы δ -фазы почти линейна, а предельная растворимость углерода в δ -Fe составляет 0,5 % (ат.) Согласно [59], температура перитектического горизонта составляет 1496 ± 2 °С. Линия твердой фазы γ -фазы почти линейна, а предельная растворимость углерода в γ -Fe при 1147 °С составляет 2,14 % (по массе и 9,2 % (ат.) и 2,02 % (по массе) и 8,7 % (ат.) при 1150 °С, соответственно. В целом, расплавы, содержащие более 0,51 % (по массе) С, образуют γ -фазу. Однако при переохлаждении расплавов, содержащих 0,5-1,5 % (по массе) С, наблюдается кристаллизация δ -фазы вдоль линии метастабильной жидкой и твердой фаз, за которой следует перекристаллизация пересыщенной углеродом δ -фазы в равновесную γ -фазу по реакции $\text{ж}_\delta + \delta_{\text{пересыщ.}} \rightarrow \text{ж}_\gamma + \gamma$, а расплавы, содержащие 0,5-1,5 % (по массе) С, демонстрируют смесь близкого порядка $\text{ж}_\delta + \text{ж}_\gamma$ [60].

Медь способствует повышению жидкотекучести расплава при наплавке и его стойкости против коррозии, а также позволяет несколько повысить физико-механические свойства сплава и замедлить диффузию углерода в железо, тем самым улучшить структуру сплава.

Диаграмма состояния для системы Fe-Cu [61] показывает, что данные о полной и частичной смешиваемости Fe и Cu в жидком состоянии противоречивы (рисунок 1.7). Установлено, что в системе Fe-Cu нет расслоения, но расслоение наблюдается в переохлажденном состоянии (переохлаждение > 100 °С). Несмешиваемая область почти симметрична относительно оси, соответствующей изомерному составу, а критическая температура смешения находится на 20°С ниже температуры ликвидуса изомерного состава.

В этой системе существуют три первичные кристаллические области δ -, γ - и ε -фазы, и три превращения (перитектика - 2, эвтектика - 1) происходят при температурах 1480, 1094 и 850 °С по реакции $\text{ж}(11,3\% \text{Cu}) + \delta(6,8\% \text{Cu}) \leftrightarrow \gamma(7,4\% \text{Cu})$; $\text{ж}(97,2\% \text{Cu}) + \gamma(8\% \text{Cu}) \leftrightarrow \varepsilon(9,6\% \text{Cu})$; $\gamma(2,1\% \text{Cu}) \leftrightarrow \alpha(1,4\% \text{Cu}) + \varepsilon(98,7\% \text{Cu})$.

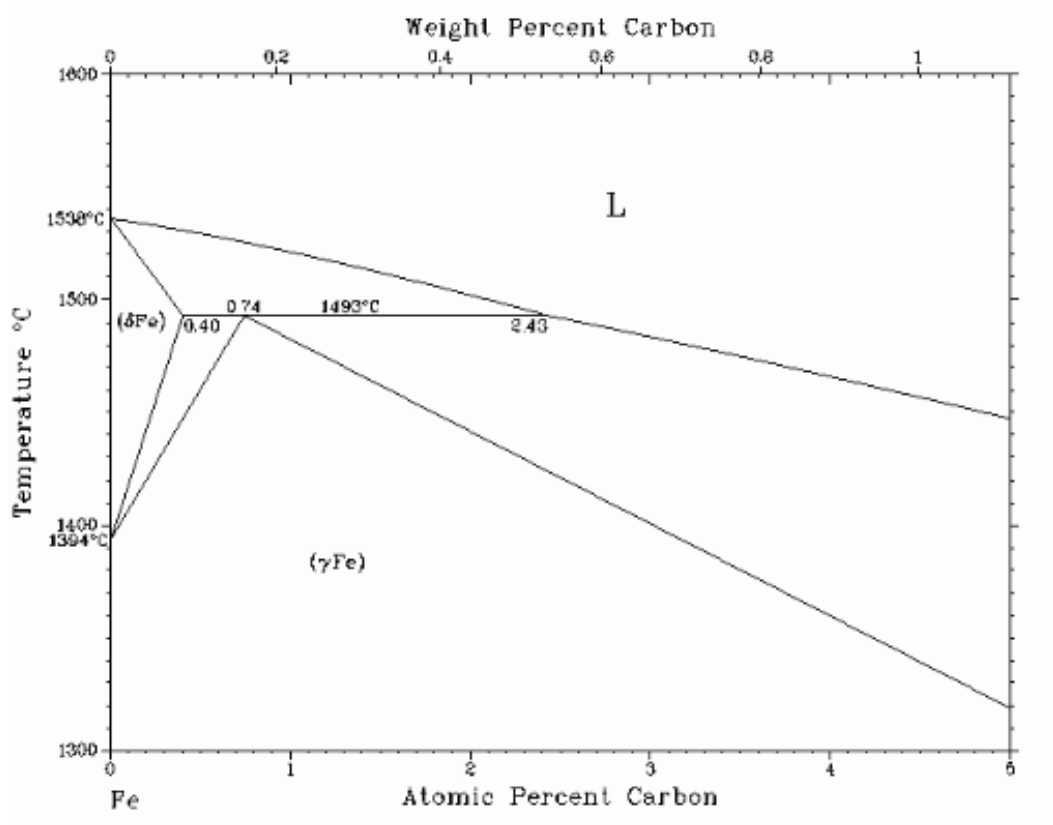


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния Fe-C

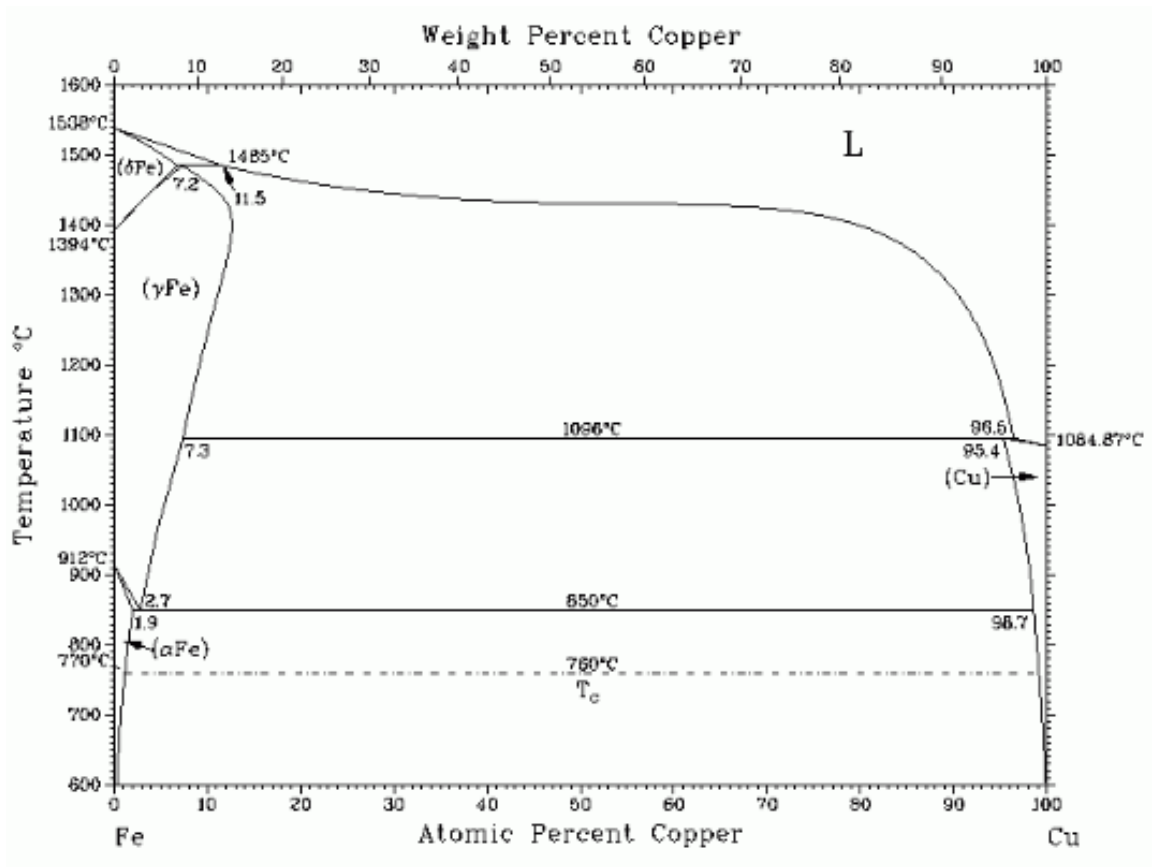


Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния Fe-Cu

Растворимость Fe в Cu при температурах 1025 °C, 900 °C, 800 °C и 700 °C составляет 2,5; 1,5; 0,9 и 0,5 % (по массе), соответственно. Период решетки α -Fe увеличивается с 0,28662 до 0,28682 нм при добавлении 0,38% (ат.) Cu. Период решетки ϵ твердого раствора на основе Cu составляет, согласно: $a = 0,36092$ нм для сплавов, содержащих 2,39% (ат.) Fe ($a = 0,36076$ нм для чистой меди) [62].

Структура сплава, а значит и его свойства, особенно свойства поверхностного слоя, могут быть значительно изменены в желаемом направлении путем применения названных легирующих элементов. Основные условия для легирования сплавов с покрытием заключаются в том, чтобы насыщающие элементы были растворены в Fe в твердом состоянии, а диффундирующие элементы присутствовали в атомарном состоянии.

Как следует, сплавы на основе Fe, содержащие одну или две добавки легирующих элементов, достаточно хороши изучены. Поэтому значительный интерес для дальнейших исследований представляют многокомпонентные сплавы на основе Fe, способность к взаимному изоморфному замещению в структуре, а также легирующая и модифицирующая способность. При этом возможность замещения одного элемента другим в первую очередь связана с прочностью межатомных связей и энтальпиями образования соединений. В научной литературе имеются экспериментальные данные по сплавам (как правило) отдельных бинарных систем и составов, включающих Fe и легирующий элемент. Кроме того, в литературе часто наблюдаются значительные систематические расхождения термодинамических данных (даже о бинарных системах). Это делает актуальной необходимость проведения исследований по созданию нового самофлюсующего порошкового наплавочного материала на основе железа.

1.3 Методы получения наплавочных материалов

Известные в настоящее время методы изготовления порошков для газотермического напыления делятся на две группы: первичные (формирование исходных частиц порошка) и вторичные (модификация, когда исходный порошок не может быть использован для получения покрытия с желаемыми свойствами) [63].

Первая группа процессов включает распыление расплава, плазменно-проволочное распыление, механическое измельчение слитка, межкристаллитную коррозию слитка, твердофазное восстановление оксидов газообразными или твердыми восстановителями, термическое восстановление оксидов металлов, синтез из элементов, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (метод СВС), гальваническое и газофазное осаждение с последующим измельчением осадка, гранулирование исходных порошков, включая последующее спекание и оплавление гранул, спекание прессовок или уплотнение без подогрева с последующим измельчением заготовок [64].

Ко второй группе относятся способы, включающие термическое оксидирование, плакирование (осаждение оболочки химическим,

гальваническим, парофазным и другими методами), диффузионное насыщение порошка, нанесение микропорошков с использованием связующего и т.п. Могут применяться и методы, сочетающие нескольких способов [65]. В качестве примера на рисунке 1.8 представлена микрофотография самофлюсующегося наплавочного сплава Ni–16%Cr–4.5%Fe–3.5%B–3.5%Si–1%С для газотермического напыления, полученного высокотемпературным методом.

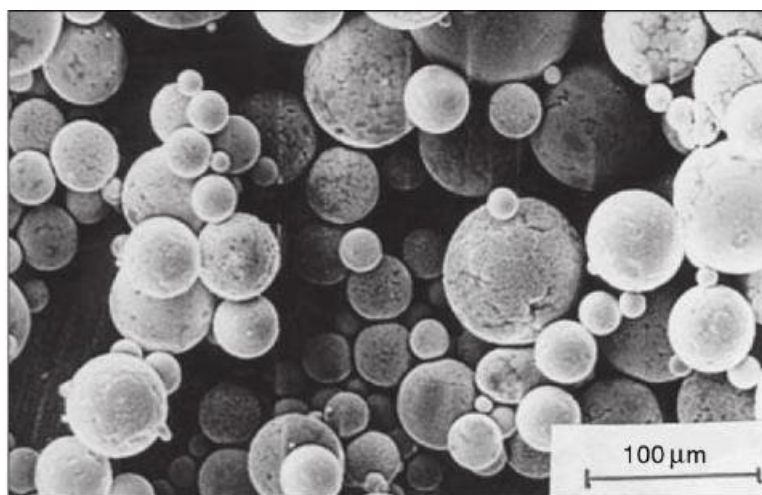


Рисунок 1.8 - Сканирующая электронная микрофотография (вторичные электроны) самофлюсующегося порошкового сплава Ni–16%Cr–4.5%Fe–3.5%B–3.5%Si–1%С для газотермического напыления (увеличение $\times 240$)

В дополнение к высокотемпературным методам в последнее десятилетие приобрела популярность механоактивация, которая не требует высоких температур [66-68]. Использование альтернативных методов играет важную роль для специальных целей. Поэтому даже при использовании классических синтетических методов их следует рассматривать с точки зрения влияния специальных условий подготовки на структуру и физико-химические свойства синтезируемого материала. Таким образом, в настоящее время прогрессирующим способом производства порошковых композиционных материалов для наплавки можно считать технологию, основанную на механоактивации.

1.3.1 Перспективность метода механоактивации для получения наплавочных материалов

Механоактивация основана на фундаментальных принципах механохимии, которая изучает физические и химические изменения, происходящие в материалах под воздействием механической энергии. При определенных условиях он способствует превращениям, вызывающим образование новых фаз, называемым механохимическими [69]. При оптимальных условиях процесса механохимически синтезированные фазы находятся в ультрадисперсном состоянии и надежно стабилизируют высокоразвитые поверхности зерен и

субзеренные границы структур микрокристаллического типа с высокими значениями модуля сдвига, что приводит к значительному упрочняющему эффекту, который длится практически до температуры плавления основы [70-77]. Для иллюстрации превращений, происходящих при механоактивации, на рисунке 1.9 показан пример образования пятикомпонентного эквиатомного порошкового сплава [78].

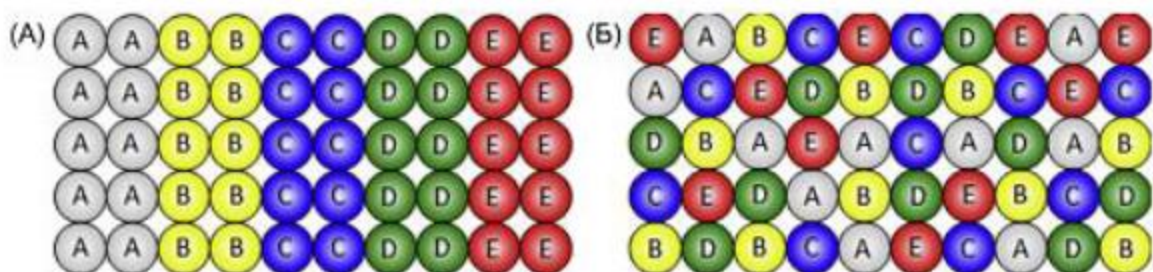


Рисунок 1.9 – (А) равные пропорции пяти компонентов до смешивания и (Б) после смешивания, образуя простой твердый раствор

В результате механического воздействия в локальном микрообъеме твердого тела возникают внутренние напряжения. Основные пути релаксации включают выделение тепла, зарождение, рост и миграцию кристаллических структурных дефектов, образование новых поверхностей и инициирование химических реакций. Преимущественное направление релаксации зависит как от природы материала, так и от условий нагружения. При увеличении механического напряжения происходит постепенный переход от релаксации по тепловым каналам к каналам, связанным с накоплением дефектов кристаллической структуры, разрушением и химическими взаимодействиями. Сложность процессов, происходящих при механическом воздействии на многокомпонентную композицию, не позволила разработать общую теорию механохимических превращений. Взаимодействия включают тепло, выделяемое при обработке композиции – термическая теория, энергию дислокаций на поверхности частиц при пластической деформации – дислокационная теория, «разряд» упругой энергии и образование короткоживущих активных центров в момент разрушения – теория короткоживущих активных центров, квазистатический сохраненный удар энергетический «разряд» – предполагается, что он инициируется моделью деформации [79, 80]. Эти модели являются качественными (каждая отражает какой-то аспект процесса и скорее дополняет, чем исключает его) и имеют некоторые общие черты.

Скорость механохимического преобразования определяется скоростью перемещения компонентов в динамической зоне действия. Один из фундаментальных законов химических реакций – связь между подвижностью компонентов и скоростью взаимодействия между ними – в большинстве случаев должен выполняться и в механохимических превращениях [81].

Процессы переноса компонентов при механоактивации являются сложными и поэтому трудно поддаются количественному описанию. Эффект «свежей» поверхности возникает в композициях, где один из реагирующих компонентов находится в жидком или газообразном состоянии, облегчая доступ к ювенильной поверхности, образовавшейся в результате разрыва. В этом случае реакция протекает в обход диффузионной фазы. По сравнению с диффузионно-контролируемыми преобразованиями, скорость увеличивается на несколько порядков и должна определяться скоростью образования свежей поверхности [82]. В твердофазных композициях, особенно на стадии гранулирования, роль этого фактора значительно ниже, и скорость реакции будет определяться деформацией и диффузионным переносом компонентов. Под деформационным смещением понимается взаимопроникновение между материалами вследствие развития пластической деформации [83], которое происходит при определенном уровне напряжения и при температурах ниже $0,3T_{пл}$, и обусловлено кластерным механизмом и не связано с механически или термически активированной диффузией. Деформационное смещение объясняет образование пересыщенных твердых растворов и наличие растворимости в сплавах с положительной теплотой смешения [84]. В то же время анализ литературы показывает, что при механических воздействиях на твердые тела и механохимических превращениях массоперенос происходит в основном за счет диффузионного переноса компонентов. Различают механически и термически активированную диффузию. В первом случае он обладает ярко выраженными активационными свойствами, во втором – тепловым движением, а подвижность обусловлена внутренними напряжениями, вызванными пластической деформацией.

Авторы работ провели обширные исследования, направленные на разработку теории и методов получения механически активированных, дисперсно-упрочненных конструкционных сплавов, в том числе со специальными свойствами. Свойства прочности и твердости в широком диапазоне температур достигают верхнего предела 0,95 для вольфрама, что превосходит аналогичные продукты. Помимо простоты и универсальности, технология характеризуется способностью производить композитные порошки без ограничений по составу, включая дисперсно-упрочненные порошки с субмикроструктурной основной структурой, характеризующейся сильно развитым и границами зерен и субграницами зерен и стабилизированной ультрадисперсными включениями упрочняющей фазы.

Основные закономерности фазовых превращений, происходящих при механоактивации, следующие:

- механически активированные фазовые превращения, которые происходят при обработке в механореакторах порошковых композиций с относительно низкой концентрацией реагирующих компонентов, протекают в направлении уменьшения свободной энергии системы;

- скорость и полнота механически активированной реакции увеличивается по мере уменьшения значения ΔG_T^0 взаимодействия между компонентами;

- механохимические превращения с положительными значениями ΔG_T^0 взаимодействия между компонентами не установлены;
- механическая конверсия имеет низкую эффективность и не достигает равновесия в механореакторном процессе в разбавленных системах;
- когда термообработка проводится при температуре от 0.70 до 0.95 $T_{пл}$, фазовый состав механически активированной композиции приближается к равновесию, но не достигает его. Наряду с равновесной фазой в структуре обычно присутствуют исходные компоненты и продукты термодинамически разрешенных промежуточных составов.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что методы, основанные на механической активации, характеризуются простотой, универсальностью, высокой технологичностью и использованием доступных исходных компонентов. При оптимальных условиях реализации могут быть получены химически простые композиционные дисперсно-упрочненные порошки для газотермического применения износостойких покрытий, работающих в жестких температурно-силовых условиях, что позволяет им превосходить по долговечности аналогичные изделия.

Можно заключить, что наиболее актуальным направлением исследований в данной области является применение метода механоактивации для получения самофлюсующегося наплавочного сплава на основе железа для ремонта деталей, подвергающихся высоким силовым и ударным нагрузкам, методом газотермического напыления.

1.4 Краткий обзор существующих способов нанесения защитных покрытий. Газопламенное напыление

В условиях развития техники и интенсификации технологических процессов возрастает роль поверхности материалов, так как разрушительные процессы (износ, усталость, коррозия), определяющие работоспособность изделий, происходят в поверхностном слое. Эффективным средством повышения долговечности и надежности различных деталей и инструментов является формирование на их поверхности высокопрочных, износо- и коррозионностойких покрытий [85].

Металлическое покрытие как способ обработки поверхности характеризуется разнообразием методов и широким спектром применения. По источнику энергии для воздействия на распыляемый материал напыление делится на: электрическое, по теплоте сгорания жидкого/газообразного топлива, кинетическое под действием газа высокого давления без его сгорания, излучение (рисунок 1.10) [86].



Рисунок 1.10 – Классификация способов нанесения защитных покрытий по источнику энергии для воздействия на распыляемый материал

Среди технологий рурсосбережения интенсивно развивается метод газопламенного напыления покрытий, которое позволяет получать дорогостоящие легирующие слои с высоким качеством на поверхности недорогих сталей с низким качеством, тем самым снижая стоимость материала и улучшая такие свойства, как сопротивление износу, коррозионностойкость, жаростойкость. Простота управления газовым пламенем, возможность плавного изменения в широких пределах температуры (а, следовательно, и энергии), кратковременность термического воздействия на материал и малые зоны влияния этого воздействия – вот те основные преимущества, которые всё более привлекают внимание к этому методу.

Газопламенное напыление является одним из способов нанесения защитных покрытий. Сущность этого процесса заключается в переносе защитного материала (проволоки или порошка) на поверхность детали в струе газового пламени с помощью транспортирующего газа. В этом процессе используется тепло, выделяющееся при сгорании горючих газов (ацетилен, пропана, водорода, метана) в смеси с кислородом или сжатым воздухом (рисунок 1.11) [87].

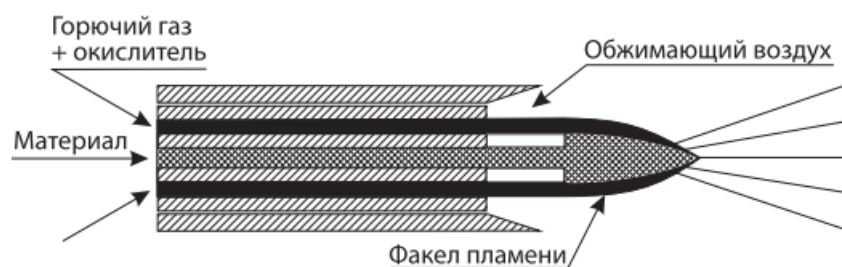


Рисунок 1.12 – Схема процесса газопламенного напыления

Данная схема с использованием порошка реализована в горелке (рисунок 1.12). Наиболее эффективно применение порошковых ГП-горелок для напыления самофлюсующихся материалов [88].

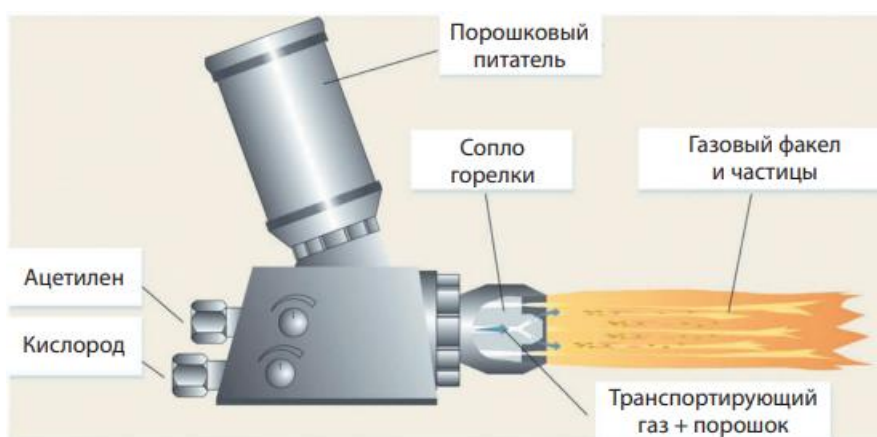


Рисунок 1.12 – Схема горелки для газопламенного порошкового напыления

На свойства покрытий, получаемых газопламенным напылением влияют многие факторы, связанные с характеристиками распыляющего устройства, исходного материала, параметров движения частиц по дистанции напыления и их взаимодействия (рисунок 1.13). Настолько высокие энергетические характеристики потоков энергии позволяют сформировать чрезвычайно мелкодисперсное структурно-фазовое состояние поверхностного слоя, обладающего повышенными физико-механическими, физико-химическими свойствами, что улучшает триботехнические свойства поверхности, которые снижают практически все виды износа – абразивный, адгезионный, кавитационный, эрозионный и др. – и значительно повышает теплофизические свойства поверхности – теплостойкость и жаропрочность, а также коррозионную стойкость и т. д.

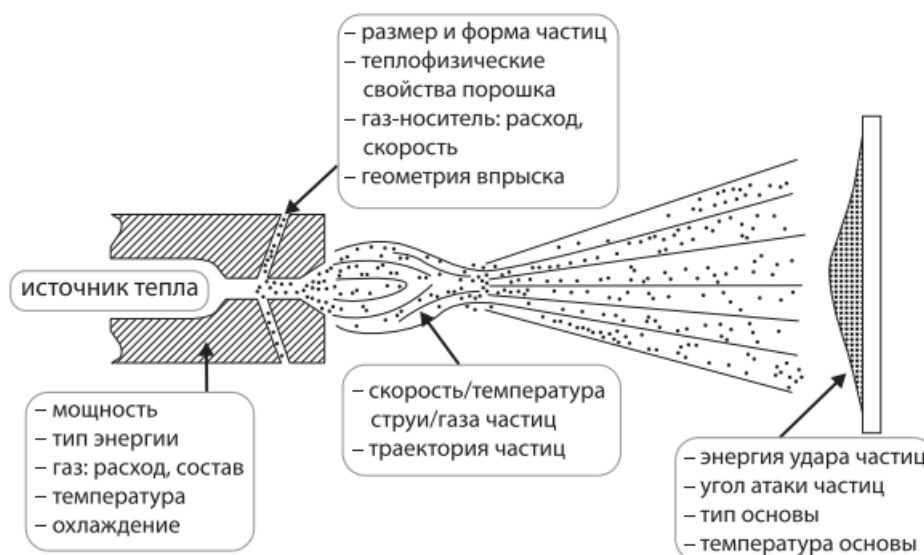


Рисунок 1.13 – Основные факторы, влияющие на свойства покрытий

Создание постоянных значений для этих параметров является содержанием разработки технологии нанесения покрытий. В зависимости от технологии термического напыления и напыляемого материала в покрытии в различном количестве присутствуют поры, микротрещины, частицы, которые не полностью расплавились или рекристаллизовались перед ударом о поверхность, и продукты реакции между материалом частиц и атмосферными газами. Интенсивное тепловое воздействие на материал термического напыления в сочетании с взаимодействием частиц в полете с атмосферой вызывает химические изменения в составе и структуре покрытия термического напыления, т.е.:

- селективное испарение легирующих элементов;
- изменение фазового состава металлических компонентов, например, изменения в твердых фазах в присутствии кислорода;
- образование стабильных оксидов, нитридов из активных металлов.

Эти соединения, с одной стороны, увеличивают интегральную твердость поверхности, что ведет к повышению износостойкости. С другой – снижают прочность соединения отдельных слоев покрытия [89].

С точки зрения сохранения исходного химического состава материала покрытий, газопламенный способ имеет ряд преимуществ перед другими методами напыления. Поэтому в работе выбран процесс газопламенного напыления для получения износостойкого покрытия, как наиболее известный и менее энергоемкий и трудоемкий.

Выводы по 1 разделу

Подводя итог литературному обзору, следует отметить, что несмотря на то, что в области самофлюсующихся наплавочных сплавов на основе железа накоплен большой экспериментальный материал, до сих пор отсутствует понимание сложных физико-химических процессов, протекающих при их

получении. Это препятствует широкому применению экономичных и эффективных методов и созданию новых сплавов и технологий на их основе. Кроме того, имеются нерешенные вопросы, определяющие направления дальнейших исследований в области разработки новых самофлюсующихся порошковых наплавочных материалов на основе железа:

1 Отсутствует достаточно полное представление о возможностях комплексной механоактивации железа с легирующими элементами.

2 Недостаточно изучены процессы фазообразования железа с легирующими элементами при механоактивации для установления физико-химических закономерностей.

3 Отсутствуют способы получения порошковых материалов на основе железа методом механоактивации.

4 Не изучена возможность использования самофлюсующегося наплавочного материала, полученного методом механоактивации для газотермического напыления.

Исходя из вышесказанного были поставлены следующие задачи:

1. Определить оптимальный состав самофлюсующегося наплавочного сплава на основе железа с изучением физико-химических превращений методом термодинамического моделирования.

2. Определить оптимальные технологические параметры процесса механоактивации для получения самофлюсующегося порошкового наплавочного сплава на основе железа для газопламенного напыления.

3. Изучить структурные и физико-химические превращения в многокомпонентной порошковой композиции на основе железа в зависимости от технологических параметров механоактивации.

4. Апробировать самофлюсующегося порошкового наплавочного сплава на основе железа методом газопламенного напыления с исследованием физико-химических, структурных особенностей и механических свойств.

5. Разработать технологию получения самофлюсующегося порошкового наплавочного материала на основе железа для восстановления деталей, подверженных высоким силовым и ударным нагрузкам методом механоактивации.

Таким образом, анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что проводимые исследования по разработке технологии получения нового высоколегированного порошка на основе железа и изучение его на каждом этапе технологического процесса является необходимым и актуальным для использования в восстановлении деталей подверженных высоким силовым и ударным нагрузкам.

2 МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Термодинамическое моделирование

Расчет характерных политермических разрезов фазовой диаграммы системы с помощью программного комплекса Thermo-Calc

Термодинамическое моделирование равновесного состояния сплава при механоактивации проводили с применением программного комплекса Thermo-Calc, основанного на численном моделировании равновесия фаз CALPHAD (база данных TTFе) для анализа фазовых превращений [90].

Для оценки фазового состава и структуры сплава заданного состава использован компьютерный расчет характерных политермических разрезов фазовой диаграммы системы с помощью программного комплекса Thermo-Calc (версия TCW5), на основе численного моделирования фазовых равновесий методом CALPHAD и использованием базы данных TTFе - Thermotech Fe-based Alloys Database, которая содержит информацию о химических элементах и предназначена для расчета стабильных и метастабильных фаз в сплавах.

2.2 Исходные компоненты, аппаратура и методики экспериментальных исследований

Выбор исходных компонентов для получения многокомпонентного самофлюсующегося наплавочного сплава на основе железа

В данной работе в качестве основы для выбора исходного состава нового сплава на основе железа был выбран наплавочный порошок марки ПГ-Ж14 (ТУ 19-4206-139-86) для ремонта деталей методом газотермического напыления и наплавки с твердостью покрытия равной 40.8 HV.

Для проведения исследований использовали смесь порошков следующего состава: порошок железный ПЛ-Г4Д2МРВ; лигатура никель-бор NiB15; порошок никелевый А-2; хром металлический Х99Н2; порошок медный электролитический ПМС-1; кремний кристаллический КР-ОО; углерод технический. Химический состав исходных компонентов приведен в таблице 2.1, а их соотношение в смеси для разработки нового самофлюсующегося наплавочного порошка приведены в таблице 2.2.

Получение наплавочного сплава методом механоактивации с последующей конгломерацией

Для механоактивации опытной смеси порошков применяли планетарную мельницу МПП-2-1К (рисунок 2.1).

К основным достоинствам планетарных мельниц с энергонапряженностью режима обработки до 8 МВт/м³ обеспечивающим в металлических системах механоактивацией, согласно [91], относятся:

- 1) высокая кратность помола,
- 2) высокая энергоэффективность,
- 3) снижение производственных и капитальных затрат,
- 4) минимальные потребности в расходных материалах,

- 5) возможности по масштабированию,
- 6) надежность, долговечность,
- 7) относительно простая конструкция в сочетании с достаточно высокими предельными параметрами.

Таблица 2.1 – Химический состав исходных компонентов

Наименование	Содержание основных элементов, мас. %							
	Железный порошок ПЛ-Г4Д2МРВ	Fe	Ni	Cu	Mo	C		
Осн.		4,0	1,5	0,5	0,17			
Лигатура никель- бор NiB15	Ni	B	Fe	Si	Cu	Al	C	Co
	Осн.	15-18	0,75	0,6	0,05	0,15	0,15	0,10
Никелевый порошок А-2	Ni	Fe	Si	Cu	Al		C	
	Осн.	0,024	0,004	0,0014	0,0025		0,0072	
Металлический хром Х99Н2	Cr	Fe	N	Si	Cu		Al	C
	Осн.	0,2	0,012	0,09	0,002		0,05	0,01
Медный электролитический порошок ПМС-1	Cu	Fe						
	Осн.	0,0015						
Кристаллический кремний КР-ОО	Si	Fe	Al	Ca				
	Осн.	0,4	0,2	0,09				
Графит	C	H	O	S	Минеральные вещества			
	Осн.	0,3	0,1	0,1	0,5			

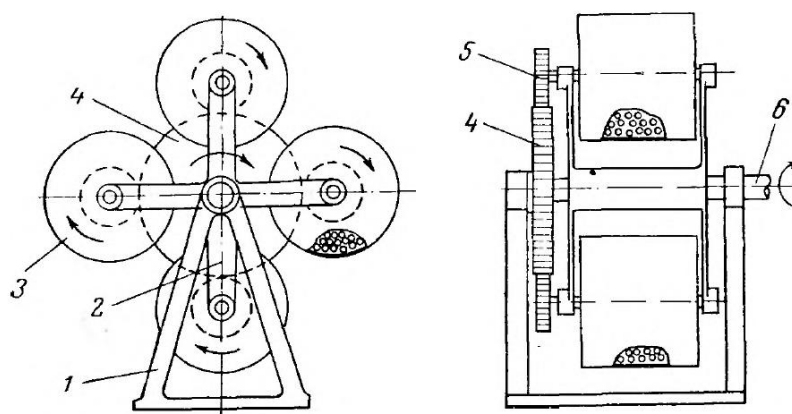
Таблица 2.2 – Соотношение компонентов в смеси, мас. %

Fe	Ni	Cr	Cu	Si	B	C
40	30	16	5	5	3	1

Планетарная мельница (рисунок 2.2) состоит из нескольких небольших барабанных мельниц 3, установленных на вертикальном валу 2. На валу каждого барабана закреплена шестерня 5, которая входит в зацепление с неподвижной шестерней 4. При вращении водила-измельчитель вращается как относительно своего вала, так и относительно собственной оси. Измельчители в барабанах движутся сложными движениями, сталкиваясь со стенками барабана и друг с другом.



Рисунок 2.1 – Планетарная мельница МПП-2-1К



1— станина; 2— водило; 3— барабанная мельница; 4— неподвижное зубчатое колесо; 5— приводная шестерня; 6— ведущий вал.

Рисунок 2.2 – Схема планетарной мельницы

Для отработки режима технологического процесса механоактивации железа с выбранными легирующими элементами, исследовали влияние следующих параметров:

- частоты колебания механореактора,
- диаметра размалывающего шара,
- отношения веса исходных компонентов к весу загружаемых шаров (интенсивность загрузки),
- степени заполнения механореактора стальными шарами,
- времени механоактивации, необходимого для осуществления механоактивации.

В качестве среды механоактивации использовали атмосферный воздух.

Дозу энергии, необходимую для осуществления механоактивации, определяли по формуле (2.1):

$$D = W \times \tau / m, \quad (2.1)$$

где D - доза энергии, Дж/г; W - мощность мельницы, Вт; τ - время МА, с; m - масса исходных компонентов, г.

В ходе экспериментов были выбраны следующие наиболее оптимальные параметры режима работы планетарной мельницы МПП-2-1К (рисунок 2.1) для осуществления механоактивации: установленная мощность 11 кВт, скорость вращения мешалки 1500 об/мин, отношение объемов рабочих тел и шихты – 10, степень заполнения помольной камеры рабочими телами $\varepsilon = 80 \%$, температура – комнатная. Время обработки $\tau = 20$ мин.

Конгломерация порошковой смеси

После процесса механоактивации частично получены композиционные порошки с размером частиц 10-20 мкм, а требуемый размер частиц наплавочного порошка для газопламенной наплавки составляет 40-160 мкм. Поэтому для предотвращения потерь и укрупнения размеров частиц до требуемого размера применен метод *конгломерирования*.

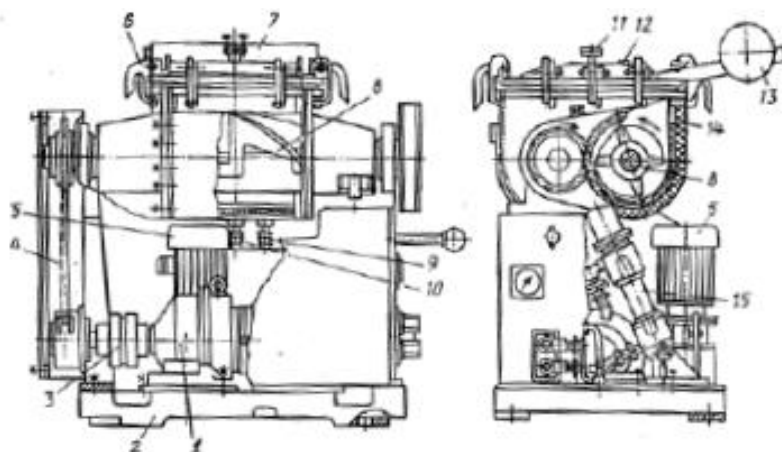
Конгломерирование исходных порошков проводили с добавлением связывающего вещества – жидкое стекло, последующим спеканием и дроблением. Для конгломерирования механически активированной смеси порошков применяли лабораторный двухроторный смеситель СЛ-2, схема которого показана на рисунке 2.3 [92].

Выбор связывающего вещества для конгломерации

Для выбора связывающего вещества процесса конгломерации применяли фенольный лак, фенолоспирт и жидкое стекло, свойства которых приведены в таблице 2.3. В ходе экспериментальных исследований для конгломерации механически активированной смеси порошков связующим веществом использовано жидкое стекло с 5 % концентрацией. Выбор основывался на следующих принципах:

- связующее вещество порошка агломерата должно иметь такую прочность частиц, чтобы оно не разрушалось при транспортировке от питателя газовой горелки во время хранения и нанесения покрытия;
- воздействие температуры не должно разрушать конгломерат при термическом напылении и наплавке;
- связующее не должно вносить вредные примеси в покрытие;
- растворитель связующего должен быть хорошим смачивающим агентом для всех исходных материалов получаемого агломерированного порошка.

Кроме того, жидкое стекло является экологически безопасным для работы в лабораторных условиях.



1 – электродвигатель; 2 – станина; 3 – муфта; 4 - цепная передача; 5 - электродвигатель для гидроцилиндра; 6 – затвор; 7 - крыша рабочей камеры; 8 – Z-образный ротор; 9 - 11 – штуцера; 12 – воздушник; 13 – противовес; 14 - рабочая камера; 15 – гидроцилиндр.

Рисунок 2.3 - Двухроторный смеситель с Z-образными лопастями

Таблица 2.3 - Свойства связующих веществ

Связующее вещество	Массовое содержание сухого остатка, %	Растворитель	Температура кипения растворителя, %
Фенольный лак	52.5	спирт этиловый	78.3
Фенолоспирт	47.9	вода дистиллированная	100
Жидкое стекло	40.0	вода	100

Температура рабочей емкости смесителя была выбрана такой, чтобы соответствовать температуре испарения растворителя, воды, 80-100 °С. Скорость испарения растворителя должна быть как можно выше, так как она определяет производительность процесса конгломерации, но скорость сушки контролировалась для предотвращения застывания перемешанной смеси в больших количествах. Режим сушки гарантировал полное удаление растворителя, так как наличие растворителя в частицах могло разрушить конгломерат при нагреве пламенем наплавочного факела.

Чтобы избежать образования взрывоопасных концентраций паров растворителя во время конгломерирования, смеситель оснащен принудительной вентиляцией для удаления паров растворителя. Если связующее агломерируется во время сушки в смесителе или в процессе распыления, частицы порошка могут быть недостаточно прочными. Поэтому в дополнение к конгломерации для повышения прочности частиц и удаления связующего использовалось высокотемпературное спекание. Температура спекания агломерированных гранул была установлена на уровне половины температуры плавления компонентов (Fe, Ni, Cr, Cu, Si, B и C), которая обеспечивает высокую степень конгломерирования и прочности частиц порошка [93].

Таким образом, для получения конгломерированного порошкового наплавочного сплава, механически активированный порошковый сплав смешивали с неорганическим связующим веществом - жидким стеклом в количестве 1-2 % с концентрацией 5 %. Однородное распределение и смачивание компонентов достигалось за счет принудительной взаимно-конвекционной диффузии, создаваемой в результате вращения лопастей смесителя при температуре 80-100 °С. Полученный сплав помещался в протирачное сито модели ПС-2 для получения гранул размером от 0,5 до 2,0 мм. Обработка производилась при частоте вращения протира – 30 об/мин. Сплав, входящий в состав полученных гранул, подвергали спеканию в камерной печи модели ЛН15/12 при температуре 600°С в течение 30 мин.

В процессе нагрева происходило удаление растворителя и полимеризация неорганической связки в гранулах. Гранулы, пересыпаясь при вращении рабочей трубы, уплотнялись и приобретали округлую форму. После спекания гранулы подвергались измельчению в планетарной мельнице модели МПП-2-1К при следующих технологических режимах: число оборотов водила 1500 об/мин; число оборотов стаканов 700 об/мин; диаметр шаров 8 мм, время измельчения 2 мин. Измельчение производили при соотношении веса загружаемого гранулируемой шихты к весу шаров 10/1. Далее измельченный композиционный порошковый сплав просеивался через набор сит для выделения частиц размеров от 40 до 160 мкм.

Газопламенное напыление композиционного наплавочного сплава

Полученный наплавочный сплав методом механоактивации с последующим конгломерированием, был применен для газопламенного напыления на стандартные образцы для дальнейших исследований.

Полученный наплавочный сплав наносился на образец детали из стали марки 45 методом газопламенной наплавки [94]. Поверхности для напыления перед наплавкой обрабатывались зернистым электрокорундом. Перед нанесением покрытия деталь была обдута пламенем горелки для удаления пыли и дополнительной очистки.

При нанесении покрытия из самофлюсующегося наплавочного сплава газопламенной наплавкой придерживались следующих рекомендаций:

- подогреть предварительно покрываемую поверхность до температуры 100...150 °С;
- покрытие наносить под углом 70°-90° к покрываемой поверхности;
- скорость перемещения поверхности по отношению к горелке должна быть выбрана такой, чтобы толщина напыленного слоя за один проход не превышала 0,3 мм;
- нанесенный слой покрытия должен иметь серый цвет с золотистым оттенком, бурый цвет не допускается.

Напыление производили пропано-кислородной горелкой, изготовленной по [95] (рисунок 2.4). При наплавке использовались сжиженные газы: кислород по [96] и пропан по [97]. Образец был изготовлен из стали 45 по [98], размером

30x45x11 (мм). Газопорошковая наплавка произведена при следующих режимах:

- давление кислорода на входе в горелку - $9,0 \text{ кг/см}^2$;
- давление пропана на входе в горелку - $1,2 \text{ кг/см}^2$;
- расход кислорода – 750 л/ч;
- расход пропана – 700 л/ч;
- расход наплавочного сплава - 50 г/мин;
- толщина наплавочного слоя – 2-3 мм.

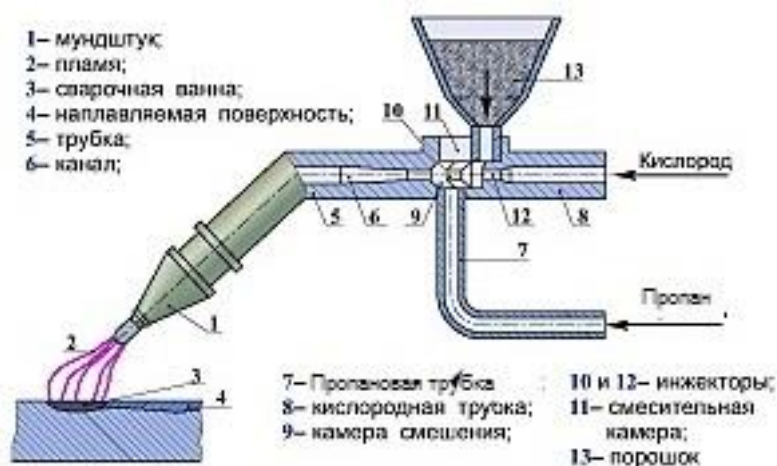


Рисунок 2.4 – Устройство газовой горелки для наплавки порошка

Пламя нагревает гранулы порошка до температуры более $1460 \text{ }^\circ\text{C}$, и когда они попадают на поверхность детали, подлежащей наплавке, они привариваются к ней. Дальнейшее воздействие пламени расплавляет их и формирует покрытие по мере остывания.

Наилучшими технологическими свойствами обладают гранулированные порошки с размером частиц 40-160 мкм. Применение других фракций нецелесообразно: более мелкий порошок комкуется, а крупный забивает питающее устройство.

2.3 Методы и оборудование для определения физико-химических и структурных характеристик

Для решения задач настоящего исследования (установление фундаментальной закономерности физико-химических свойств, формирование фазового состава, структуры и свойств ультрадисперсных сплавов, полученных методом механического воздействия) было проведено комплексное исследование процесса на основе использования различных методов, приборов и оборудования. С этой целью состав, структура и физико-химические свойства сплавов на всех технологических стадиях их изготовления были проанализированы методами электронной микроскопии, рентгенофазового, элементного, термогравиметрического анализа и другими методами.

Рентгенофазовый анализ

Фазовый анализ порошковых наплавочных сплавов проводился на дифрактометре D8 ADVANCE "Bruker Elemental GmbH" (α -Cu, напряжение трубки 40/40). Обработка полученных дифракционных изображений и расчет межплоскостных расстояний проводились с использованием программного обеспечения EVA. Интерпретация образцов и поиск фаз проводились с помощью программы Search/match с использованием базы данных карт ASTM. Погрешность полуколичественного анализа составляла $\pm 20\%$.

Дифференциально-термический анализ наплавочного порошка

Дифференциально-термический анализ порошковой композиции, полученной при оптимальных условиях метода механоактивации с последующей конгломерацией, проводили на синхронном термическом анализаторе ТГ-ДТА/ДСК с квадрупольным масс-спектрометром: STA 449 F3 Jupiter® «NETZSCH».

Сканирующий электронный микроскоп

Морфологию гранул, картирование распределения элементов в объеме частиц, элементный анализ порошковых образцов сплава после механоактивации с последующей конгломерацией и структурные особенности покрытия, полученной методом газопламенной наплавки проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе (РЭМ) JEOLJXA-8230 при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 100 нА. Образцы порошковых композиций для исследований приготавливали путем нанесения пробы на электропроводящую углеродную двустороннюю клейкую ленту фирмы «НИССИН», а образцы наплавленных покрытий - стандартным образом.

Обнаружение примесей и компонентов материала (от бора до урана) и расчет их концентраций проводились с использованием стандартных методов на основе фирменного программного обеспечения EPMA компании JEOL. Размер и ток электронного пучка подбирались экспериментально для получения достаточной статистики для набора импульсов характеристического рентгеновского излучения (ХРИ). Крепления были правильно расположены перпендикулярно электронному пучку по отношению к образцу.

Режим обратнорассеянных электронов (СОМРО), который позволяет получать более качественные изображения таких объектов по сравнению с режимом наблюдения и визуализации вторичных электронов (SEI), использовался на всех обследованных участках. Также проводили полуколичественный волно-дисперсионный спектроскопический (ВДС) анализы образцов порошковых композиций. Диаметр пучка при ВДС анализе составлял 200 мкм. В этом анализе была сделана углеродная коррекция, при которой регистрировался сигнал, обусловленный двухсторонней углеродной проводящей лентой, к которой был прикреплен образец.

Картирование проб по элементам проводилось в режиме ВДС при увеличении $\times 350$. Выбор самых сильных линий ХРИ по каждому из элементов проводился на основе результатов полуколичественного анализа, а поиск их

пиков – на одном и/или двух кристалл-анализаторов, наилучшим образом отвечающих условиям съемки [99].

Оптический микроскоп

Структурные особенности износостойкого покрытия Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C также исследовали с помощью оптического микроскопа НЕОРНОТ–32 с цифровой фотокамерой с большим разрешением.

Подготовка проб

Для микроскопического исследования с помощью светового и электронного микроскопов и для определения микротвердости изготавливали шлифы по методике [100].

Приготовление шлифа состоял из следующих основных операций:

- вырезка образцов и подготовка поверхности;
- шлифование;
- полирование;
- травление.

Измерение твердости

Для проведения экспериментов измерения твердости по Виккерсу разработанного порошкового сплава были соблюдены следующие условия:

- а) плавное возрастание нагрузки до необходимого значения;
- б) поддержание постоянства приложенной нагрузки в течение установленного времени.

Продолжительность выдержки под нагрузкой составляла 10—15 с. Расстояние между центром отпечатка и краем образца или краем соседнего отпечатка было не менее 2.5 длины диагонали отпечатка. Испытание проводили при комнатной температуре.

Обработку результатов проводили по следующей формулах (2.2), (2.3):

$$HV = \frac{0.102 \cdot 2F \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 0.189 \frac{F}{d^2} \quad (2.2)$$

где F – нагрузка, Н.

$$HV = \frac{2P \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (2.3)$$

где P – нагрузка, кгс;

α – угол между противоположными гранями пирамиды при вершине, равный 136° ;

d – среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Измерение адгезионной прочности

Для проведения испытаний адгезионной прочности покрытия было спроектировано и изготовлено специальное устройство. Схема устройства для

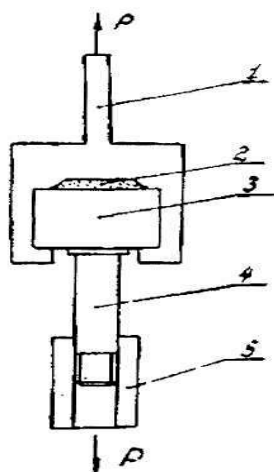
адгезионных испытаний наплавленного металла и схема сборки устройства под наплавку представлены на рисунках 2.5, 2.6.

После нанесения покрытий на торцевую поверхность штифта со втулкой и сборочной опорой устройство устанавливали в разрывной машине (ЦДМ 10/9) таким образом, чтобы втулка с валом закреплялись в одном зажиме разрывной машины, а сборочная опора в другом. Нагрузка, при которой происходит отделение конусного вала от покрытия, фиксируется приборами машины. Испытание производили со скоростью нагружения – 15 мм/с.

Адгезионная прочность характеризуется нормальным напряжением G , при котором покрытие отделяется от основы и определяется по формуле (2.4):

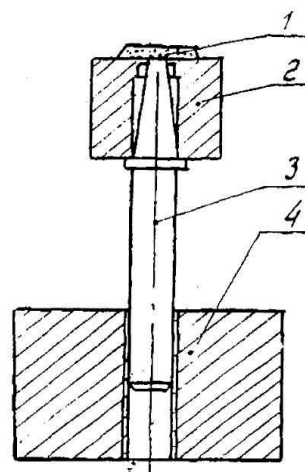
$$G = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (2.4)$$

где P – максимальное значение разрушающего покрытия усилия, Н; d – диаметр штифта, мм.



1, 5 – захватные губки разрывной машины; 2 – наплавленный слой; 3 – втулка; 4 – штифт; 5 – прилагаемое усилие

Рисунок 2.5 – Схема испытания наплавленного металла на разрыв



1 – наплавленный слой; 2 – втулка; 3 – вал; 4 – сборочная опора

Рисунок 2.6 – Схема сборки под наплавку

Выводы по 2 разделу

1 Для исследования получения нового самофлюсующегося порошкового наплавочного материала на основе железа методом механоактивации в настоящей работе, для подбора исходных компонентов основой выбран наплавочный порошок марки ПГ-Ж14.

2 Технологический процесс включает в себя: механоактивацию порошков, конгломерирование гранулированной композиции, газопламенного напыления самофлюсующегося наплавочного сплава.

3 Описанный в данной главе комплекс исследований свойств порошков и покрытий позволяет полностью выполнить поставленные в диссертационной работе задачи и обеспечить надежную достоверность полученных результатов.

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ

Научно обоснованный синтез металломатричных композитов тесно связан с необходимостью детального изучения их физико-химических свойств. Изучение термодинамических характеристик металлических систем дает важные представления о взаимодействии входящих в их состав компонентов, что позволяет решать задачи синтеза и использования сплавов на их основе.

3.1 Построение политермических разрезов диаграмм состояний

С целью определения температуры эвтектики для оптимизации состава в выбранной системе проводили термодинамическое моделирование с применением программного комплекса Thermo-Calc, на основе численного моделирования фазовых равновесий методом CALPHAD (база данных TТFe) при температурах от 300 до 1400 °С с шагом 100 °С, варьируя содержание легирующих элементов железа.

На рисунках 3.1-3.5 представлены фрагменты политермических разрезов диаграмм состояний системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при температурах от 300 до 1400 °С.

Политермический разрез диаграммы состояния при варьировании содержания Ni (рисунок 3.1) показывает, что эвтектическая точка появляется при температуре ~1050 °С и находится в четырехфазной области ($L+\beta_1+\beta_2+C+M_2B$). Данные об относительном количестве фаз в исследуемых сплавах и изменении химического состава с температурой представлены в таблице 3.1. Согласно результатам термодинамических расчетов, Ni находится в α - и β_1, β_2 -фазах, которая присутствует до температуры около 1100, после чего переходит в жидкую фазу [101].

При температуре выше 1050 °С (выше температуры эвтектического превращения) существуют фазы M_2B , M_7C_3 в зависимости от количественного соотношения компонентов. Сплав при температурах от 300-1000 °С относится к 5-фазной области, но с увеличением содержания никеля фаза Fe_8Si_2C исчезает (рисунок 3.1).

В политермическом разрезе при переменном содержании Cr, показанном на рисунке 3.2, температура, при которой все компоненты полностью растворяются в жидкой фазе, составляет ~1200 °С. При температуре ~1050 °С существует эвтектическая точка трех фаз ($L+M_2B+M_7C_3$). На рисунке 3.2 также показано, что хром находится в фазе Cr_2B до температуры около 700 °С, после чего переходит к фазам M_2B и M_7C_3 при температуре около 800 °С [102].

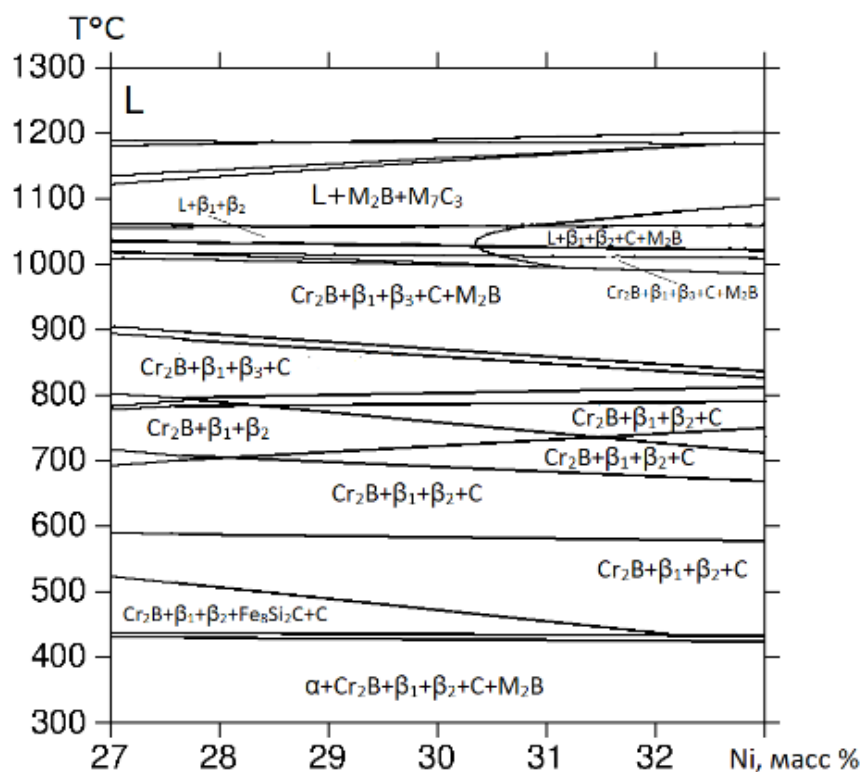


Рисунок 3.1 – Политермический разрез диаграммы состояния системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при переменном содержании Ni

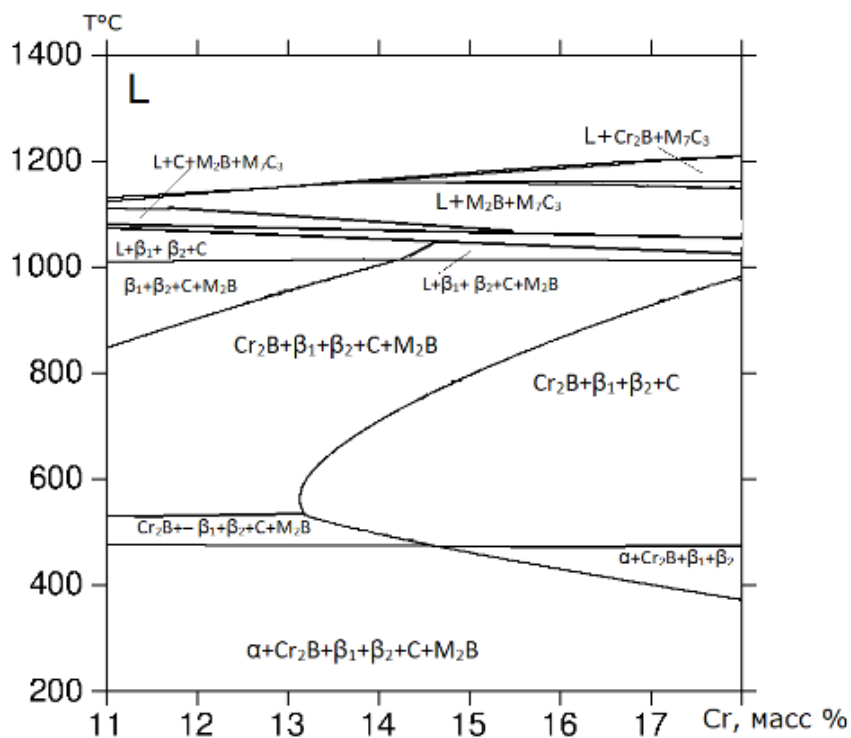


Рисунок 3.2 – Политермический разрез диаграммы состояния системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при переменном содержании Cr

На рисунке 3.3 показан политермический разрез диаграммы состояния системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при различном

содержании меди. Из литературы [103] известно, что медь способствует текучести расплава во время формирования расплава. На рисунке видно, что жидкая фаза появляется при температурах, близких к 1000 °С, что указывает на то, что Cu, имеющая самую низкую температуру плавления среди легирующих элементов, выделяется в жидкую фазу первой. Фаза β_1 с содержанием меди образуется при относительно низких температурах и стабильна почти до 500 °С с переходом в фазу β_2 , которая стабильна до температуры около 1000 °С.

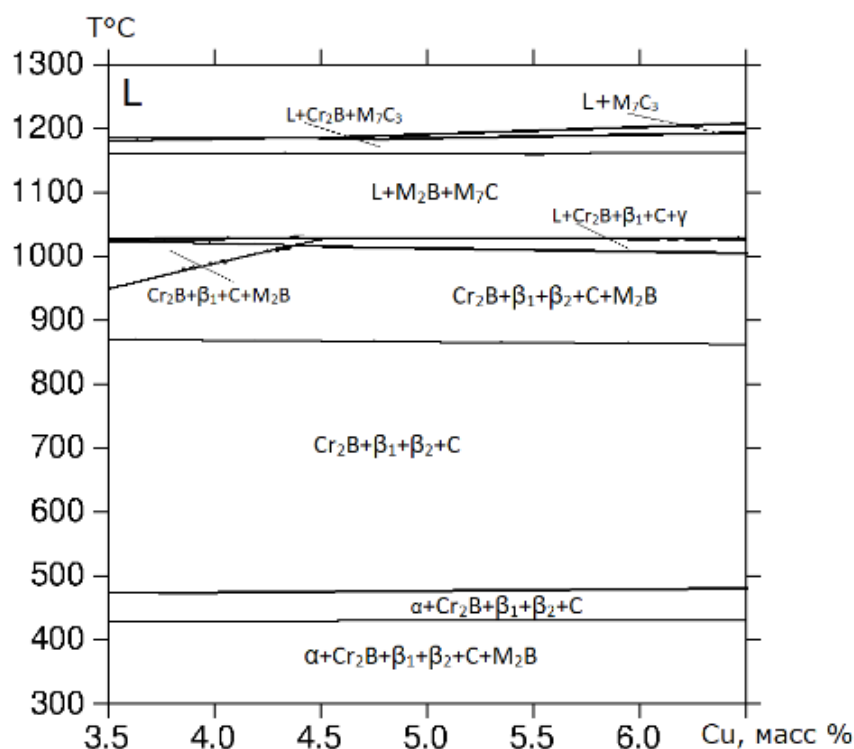


Рисунок 3.3 – Политермический разрез диаграммы состояния системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при переменном содержании Cu

Данные политермического разреза диаграммы состояния 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C с изменяющимся содержанием Si (рисунок 3.4) показывают появление фазы Fe_8Si_2C при температуре 800 °С (таблица 3.1), что указывает на возможность формирования износостойкой структуры покрытия благодаря присутствию карбидообразующих легирующих элементов [104].

В политермическом разрезе при переменном содержании бора, показанном на рисунке 3.5, температура, при которой все компоненты полностью растворяются в жидкой фазе, составляет ~1200 °С. В диапазоне температур 1050-1200 °С существуют эвтектические точки с участием фаз (L , β_1 , β_2 , C , Cr_2B , M_2B , M_7C_3). На рисунке 3.5 также показано, что бор находится в фазах Cr_2B , M_2B до температуры около 700 °С, после чего переходит в жидкую фазу L при температуре 1200 °С.

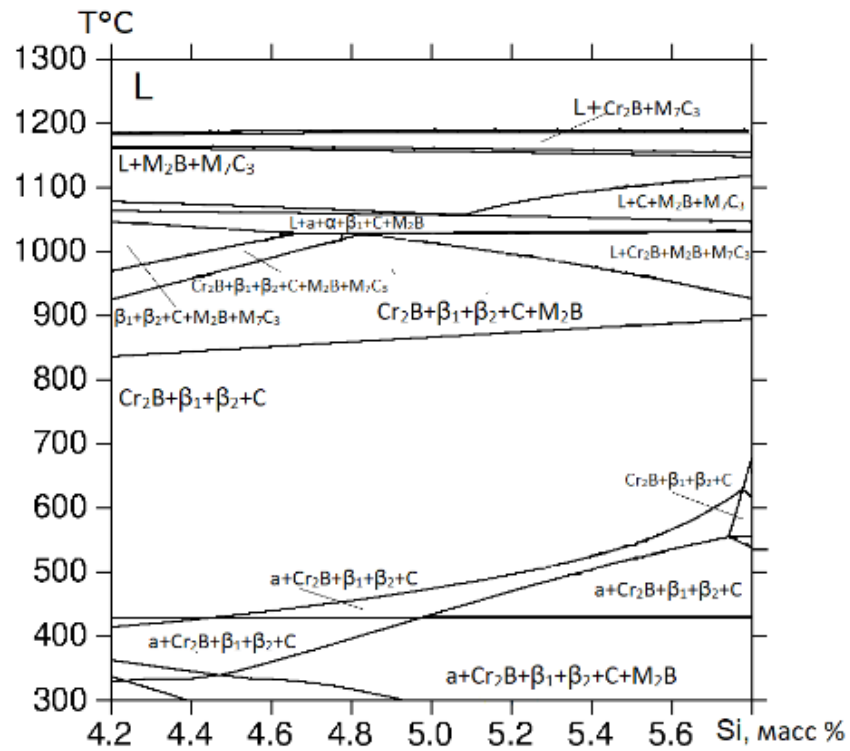


Рисунок 3.4 – Политермический разрез диаграммы состояния системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при переменном содержании Si

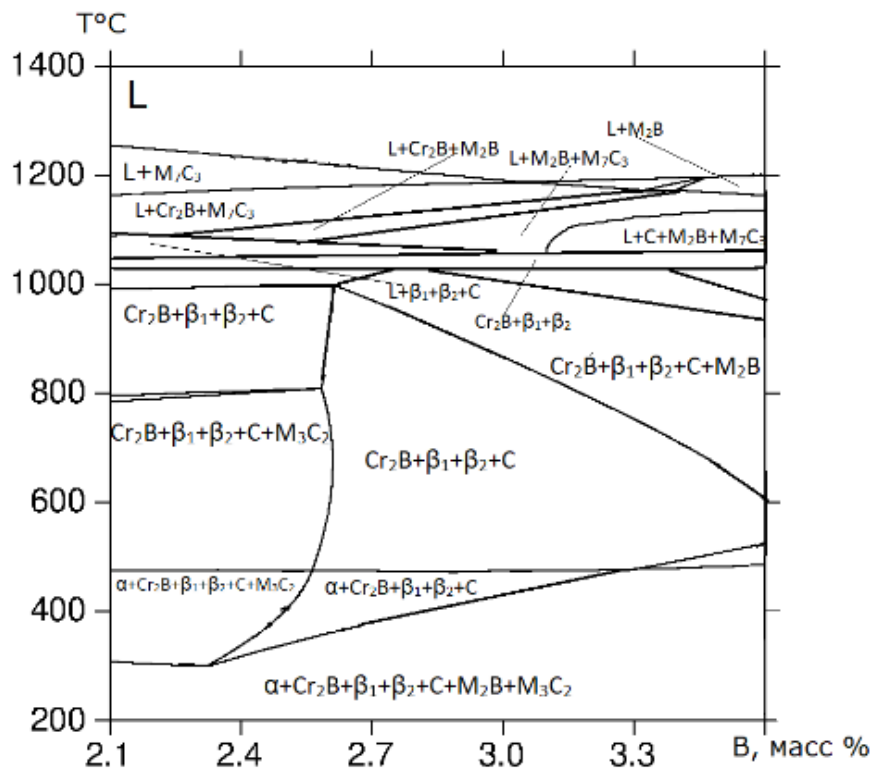


Рисунок 3.5 – Политермический разрез диаграммы состояния системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при переменном содержании B

Политермический разрез на рисунке 3.6 показывает наличие углерода в фазе графит (C) в диапазоне температур около 200-700 °С. При дальнейшем повышении температуры также наблюдается фаза образование карбидов других элементов M_7C_3 , которая существует до температуры 1100 °С.

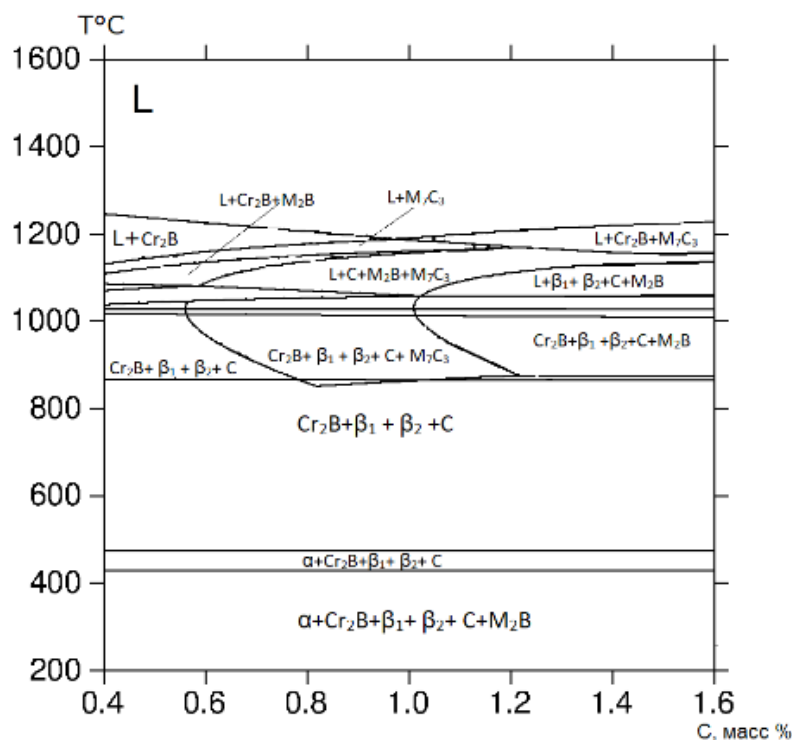


Рисунок 3.6 – Политермический разрез диаграммы состояния системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при переменном содержании C

Таким образом, при рассмотрении политермических разрезов удалось изучить фазовый состав разрабатываемого наплавочного сплава и показать, что система достаточно полно расплавляется при температуре >1400 °С. Это способствует ускорению диффузии реагентов и формированию вязкопластичного состояния за счет появления жидких промежуточных продуктов [105, 106].

Результаты политермических разрезов фазовых превращений системы при переменном содержании легирующих элементов подтверждаются количественной информацией о фазовом составе при температурах от 300 до 1400 °С, рассчитанной с помощью программы Thermo-Calc, как показано в таблице 3.1. Представленный фазовый массив системы позволяет планирование эксперимента для получения износостойкого покрытия с регламентируемыми свойствами [107, 108].

Таблица 3.1 – Количественные параметры фазового состава сплава системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при температурах 300-1400 °С

Т, °С	Фаза	Q _м , % масс	Содержание элементов, % (масс)						
			Fe	Ni	Cr	Cu	Si	B	C
300	α	12,8	85,0	6,1	0,02	0,00004	8,87	0,0000002	0,00000001
	Cr ₂ B	29,64	27,47	0,0	63,3	0,0	0,0	9,2	0,0
	β ₁	3,6	0,000004	0,03	0,000002	99,72	0,00000008	0,0000002	0,00000001
	β ₂	41,0	30,0	62,0	0,000004	0,005	7,9	0,00000001	0,0000004
	C	3,86	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
	M ₂ B	9,1	87,9	0,03	2,94	0,0	0,0	8,8	0,0
400	α	7,3	82,7	8,04	0,04	0,003	9,1	0,00000004	0,00000001
	Cr ₂ B	36,2	39,0	0,0	51,8	0,0	0,0	9,1	0,0
	β ₁	3,6	0,00004	0,05	0,0	99,47	0,0	0,0	0,0
	β ₂	46,5	36,6	55,1	0,0001	0,02	8,0	0,0	0,0
	C	38,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
	M ₂ B	2,5	85,8	0,08	4,47	0,0	0,0	8,8	0,0
500	Cr ₂ B	38,7	42,3	0,0	48,5	0,0	0,0	9,13	0,0
	β ₁	54,0	42,5	48,8	0,007	0,04	8,14	0,0	0,0
	β ₂	3,5	0,002	0,08	0,000001	99,2	0,000005	0,0000001	0,0
	C	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
600	Cr ₂ B	38,7	42,6	0,0	48,2	0,0	0,0	9,1	0,0
	β ₁	54,2	43,1	48,5	0,02	0,09	8,1	0,0	0,0
	β ₂	3,3	0,004	1,2	0,000006	98,7	0,00003	0,000009	0,0
	C	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
700	Cr ₂ B	38,7	43,1	0,0	47,7	0,0	0,0	9,1	0,0
	β ₁	54,4	41,5	48,2	0,04	1,8	8,0	0,000002	0,000004
	β ₂	2,9	0,01	1,8	0,000007	98,0	0,004	0,000004	0,0
	C	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
800	L	24,6	20,8	65,7	1,2	1,4	10,8	0,008	0,0003
	β ₁	3,43	0,08	5,3	0,00008	94,0	0,002	0,000006	0,0
	Fe ₈ Si ₂ C	8,6	86,7	0,0	0,0	0,0	11,0	0,0	2,3
	γ	14,6	43,5	48,5	0,02	1,3	6,4	0,0	0,0
	M ₂ B	38,3	50,0	10,2	30,8	0,0	0,0	8,9	0,0
	M ₇ C ₃	10,3	30,7	0,09	59,6	0,0	0,0	0,004	8,7
900	L	49,8	36,2	48,2	2,2	3,8	9,05	0,05	0,004
	β ₁	2,3	1,2	5,1	0,002	93,6	0,0006	0,00003	0,0
	M ₂ B	35,2	53,0	10,1	28,0	0,0	0,0	8,9	0,0
	M ₇ C ₃	12,7	34,2	1,2	55,7	0,0	0,000002	0,005	8,7
1000	L	56,1	37,8	43,4	3,5	5,9	8,1	1,1	0,01
	α	0,07	60,2	27,1	2,7	1,5	8,4	0,00008	0,00007
	β ₁	1,1	1,5	5,4	0,003	93,0	0,01	0,00009	0,0
	M ₂ B	30,2	49,3	11,4	30,3	0,0	0,0	8,9	0,0
	M ₇ C ₃	11,9	33,3	1,6	56,2	0,0	0,00005	0,008	8,7
1100	L	74,0	40,6	36,3	7,5	6,4	6,4	2,1	0,04
	M ₂ B	17,6	42,1	11,4	37,5	0,0	0,0	9,0	0,0
	M ₇ C ₃	8,4	29,0	1,8	60,5	0,0	0,0	0,02	8,6
1200	L	100,0	40,0	30,0	16,0	5,0	5,0	3,0	1,0

3.2 Построение и анализ кривой кристаллизации

Для изучения процесса затвердевания сплава и получения количественной информации о стадиях кристаллизации сплавов, критических температурах, разделяющих их, а также о составе и количестве образующихся фаз, с помощью программы Thermo-Calc была построена кривая образования твердых фаз, которая представлена на рисунке 3.7. Эта информация позволяет определить температуры солидуса и ликвидуса сплава, выявить распределение фаз на различных стадиях кристаллизации и рассчитать количество выделения твердой фазы, необходимое для изучения термических процессов и анализа образования усадочных дефектов.

Анализ построенной кривой кристаллизации для сплава показывает, что в температурном интервале 2 образуется двухфазная область ($L+M_7C_3$) с избытком жидкой фазы. При кристаллизации из жидкой фазы в интервале температур для областей 3-7, предполагается, что образуются кристаллы боридов и карбидов металлов с последующим образованием кристаллов феррита. Т.е., кристаллы феррита взаимодействуют с жидкой фазой, и формируются кристаллы аустенита, которые существуют до температуры примерно 920 °С и при дальнейшем охлаждении с переходом в феррито-мартенситную структуру – область 8.

Также из рисунка 3.6 видно, что до температуры примерно 920 °С осуществляется неравновесная кристаллизация расплава, а после переходит в равновесную стадию кристаллизации – область 9.

Следует отметить, что термодинамическое моделирование не учитывает кинетические факторы, такие как межфазные взаимодействия, конечные скорости реакций и диффузионный перенос реагирующих атомов, а также теплообмен между частицами реагентов и потери тепла в окружающую среду. В связи с этим результаты термодинамического моделирования следует рассматривать только как приближение к реальному состоянию сплава.

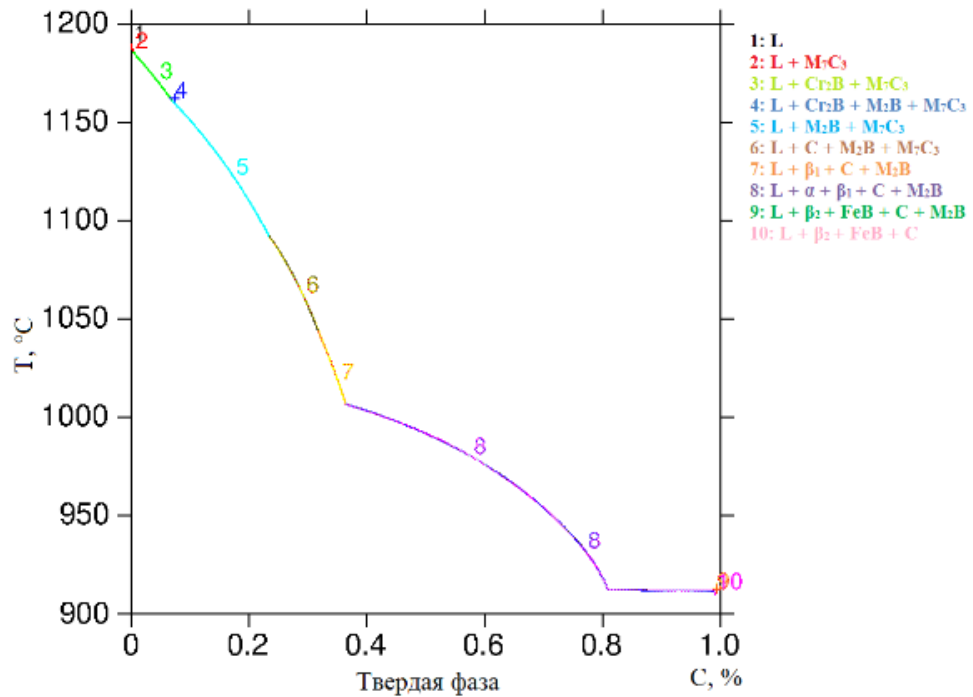


Рисунок 3.7 – Кривая кристаллизации сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C, построенная в программе Thermo-Calc

Выводы по 3 разделу

1. Рассчитаны политермические разрезы фазовой диаграммы системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C для определения температур эвтектики, фазовых превращений и массовых и объемных долей фаз (α , Cr_2B , β_1 , β_2 , C , M_2B , Fe_8Si_2C , γ , M_7C_3 , L) в исследуемом сплаве. Результаты исследований политермических разрезов обоснован выбор состава самофлюсующегося наплавочного сплава, в котором все компоненты полностью растворяются в жидкой фазе при ~ 1200 °C.

2. Построена зависимость массовой доли твердых фаз от температуры в сплаве 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C в процессе неравновесной и равновесной кристаллизации. Показано, что сплав данной группы заканчивает неравновесную кристаллизацию примерно при температуре 920 °C с образованием фаз $L + \beta_2 + FeB + C + M_2B$.

4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

В соответствии с поставленной целью и задачами работы в данном разделе выполнен комплекс экспериментальных исследований порошковой композиции 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C, полученной методом механоактивации в оптимизированных режимах процессов указанных в разделе 2.

4.1 Особенности фазовых превращений в порошковой композиции

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов механохимического синтеза в сплавах проводился на дифрактометре D8 ADVANCE «BrukerElementalGmbH» (Cu-K α , напряжение трубки 40/40) для определения взаимодействия при механической активации между компонентами и порядка образования новых фаз в грануляционном составе [109].

Порошковый сплав исследовался после продолжительности времени размола: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 мин. Результаты исследований представлены на рисунках 4.1-4.8 и таблицах 4.1-4.8, где показаны изменения фазового состава исходного порошка в течение процесса механоактивации. Как видно из данных РФА (рисунок 4.1, таблица 4.1), в композиции имеет место появление новых фаз уже после 1 мин механоактивации, это, вероятно, связано с выделением когезионного тепла, которое способствует диффузии реагентов, образованию вязкопластичного состояния и появлению промежуточных жидких продуктов.

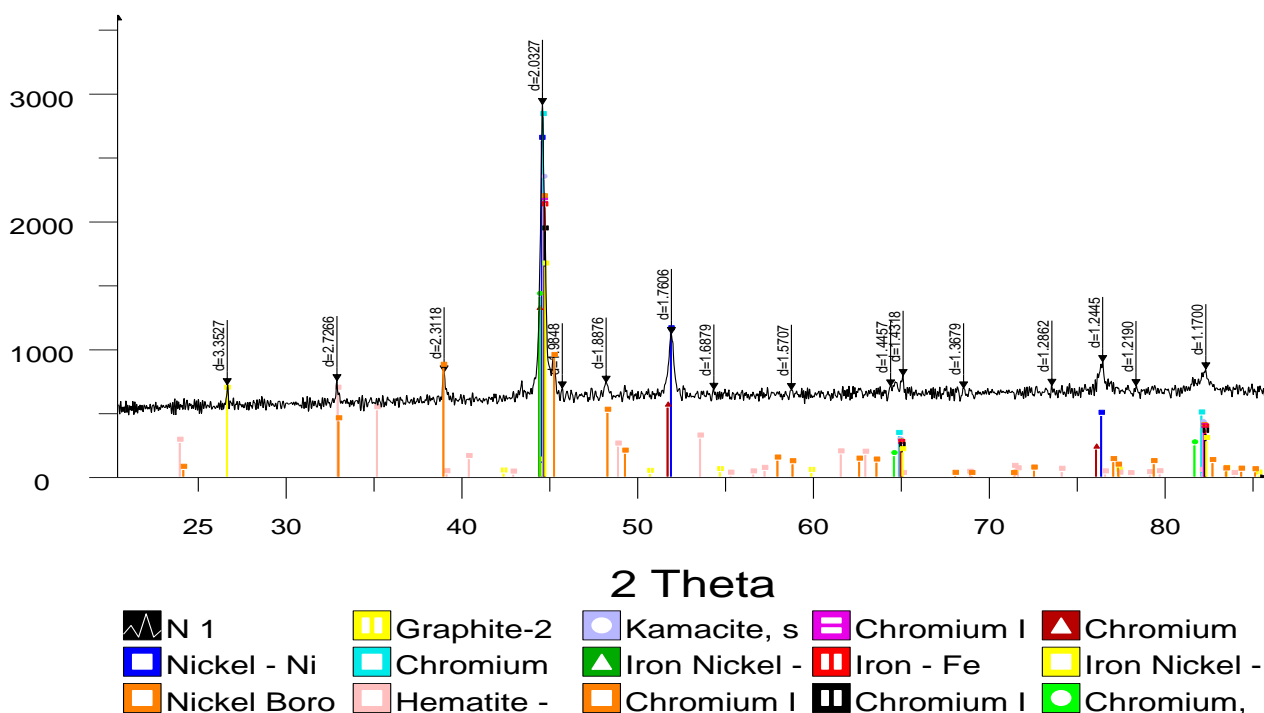


Рисунок 4.1 – Рентгенограмма порошковой композиции после механоактивации, длительностью 1 мин

Таблица 4.1 - Фазовый состав композиции, подвергнутой механическому легированию в течение 1 мин

Название соединения	Формула	Угол 2-Theta	d, Ангстрем	Интенсивность, число	Интенсивность, %
Никель	Ni	26.565	3.3527	721	24.7
Борид никеля	NiB	32.821	2.7266	752	25.7
Графит-2H	C	38.927	2.3118	821	28.1
ХромНикель	Cr _{0.8} Ni _{0.2}	44.538	2.0327	2922	100
ХромЖелезо	Cr _{0.7} Fe _{0.3}	45.167	2.0059	955	32.7
Гематит	Fe ₂ O ₃	45.673	1.9848	695	23.8
Камасит, син.	Fe _{10.8} Ni	45.931	1.9742	670	22.9
ЖелезоНикель	Fe _{0.95} Ni _{0.05}	47.345	1.9185	695	23.8
ХромЖелезо	Cr _{0.053} Fe _{0.947}	48.17	1.8876	741	25.3
ХромЖелезо	Cr _{1.07} Fe _{18.93}	49.246	1.8488	715	24.5
Железо	Fe	51.89	1.7606	1122	38.4
ХромЖелезо	CrFe ₄	52.593	1.7388	712	24.4
ХромНикель	Cr _{0.1} Ni _{0.9}	54.306	1.6879	684	23.4
ЖелезоНикель	Fe _{0.7} Ni _{0.3}	58.736	1.5707	682	23.3
Хром	Cr	64.39	1.4457	711	24.3
ХромНикель	CrNi ₃	64.687	1.4398	740	25.3
Аваруит, син.	FeNi ₃	65.097	1.4318	794	27.2
Хром	Cr	67.567	1.3853	715	24.5
Исовит ферриан, син.	Cr _{15.58} Fe _{7.42} C ₆	68.179	1.3743	703	24.1
Когенита, син.	Fe ₃ C	68.546	1.3679	695	23.8
НикельКремний	Ni _{0.92} Si _{0.08}	72.699	1.2996	709	24.3
ХромКремний	Cr ₅ Si ₃	73.582	1.2862	716	24.5
НикельКремний	Ni ₁₇ Si ₃	76.478	1.2445	903	30.9
НикельКремний	Ni ₃ Si	78.38	1.219	714	24.4
ХромБор	Cr ₃ B ₄	82.354	1.17	845	28.9
НикельКремнийБор	Ni _{9.2} Si ₄ B ₂	86.944	1.1196	695	23.8

В этом промежутке наблюдалась только начальная стадия образования твердого раствора из-за малой продолжительности механической активации и недостаточного подвода энергии. Кроме того, поскольку механоактивация проводилась на воздухе, на активной поверхности конечного компонента были обнаружены соединения оксида железа типа Fe₂O₃.

Из более ранних и более поздних изменений фазового состава сплава можно наблюдать наличие промежуточной фазы, переменный состав которой можно объяснить либо наличием в решетке мелких междоузельных «лишних» атомных ионов, либо отсутствием атомных ионов настыках решетки [110-112].

На рентгенограмме из рисунка 4.2 заметны небольшие уширения линий, причинами которых могут являться принятие участия излучающего атома в тепловом движении и интенсивное диспергирование частиц порошков. Из таблицы 4.2 можно увидеть о существовании промежуточных

трехкомпонентных соединений - $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$ и т.д., которое имеет место и в порошковой композиции после механоактивации, длительностью 1 мин.

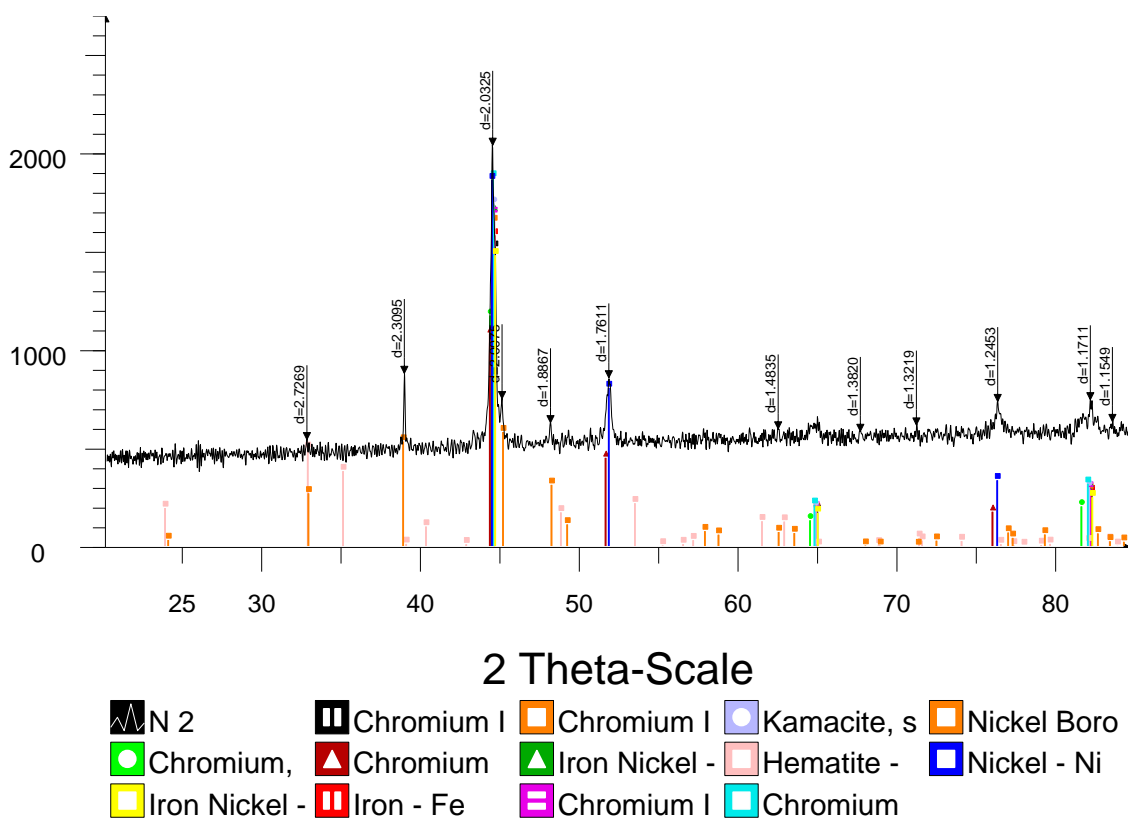


Рисунок 4.2 – Рентгенограмма порошковой композиции после механоактивации, длительностью 2 мин

Таблица 4.2 – Фазовый состав композиции, подвергнутой механическому легированию в течение 2 мин

Название соединения	Формула	Угол 2-Theta	d, Ангстрем	Интенсивность, число	Интенсивность, %
Борид никеля	NiB	32.816	2.7269	544	26.5
ХромНикель	$\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	38.966	2.3095	882	43
Гематит	Fe_2O_3	44.53	2.033	2052	100
Камасит, син.	$\text{Fe}_{10.8}\text{Ni}$	45.128	2.0075	753	36.7
ХромЖелезо	$\text{Cr}_{1.07}\text{Fe}_{18.93}$	48.192	1.8867	630	30.7
ЖелезоНикель	$\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$	51.877	1.7611	859	41.9
ХромЖелезо	$\text{Cr}_{0.053}\text{Fe}_{0.947}$	62.563	1.4835	598	29.2
Железо	Fe	67.751	1.382	586	28.6
ХромНикель	$\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}$	71.284	1.3219	619	30.2
ХромЖелезо	CrFe_4	76.422	1.2453	738	36
ЖелезоНикель	$\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$	82.262	1.1711	747	36.4
Хром, син.	Cr	82.378	1.1697	740	36.1
Тонгбайт, син.	Cr_3C_2	83.683	1.1548	643	31.3

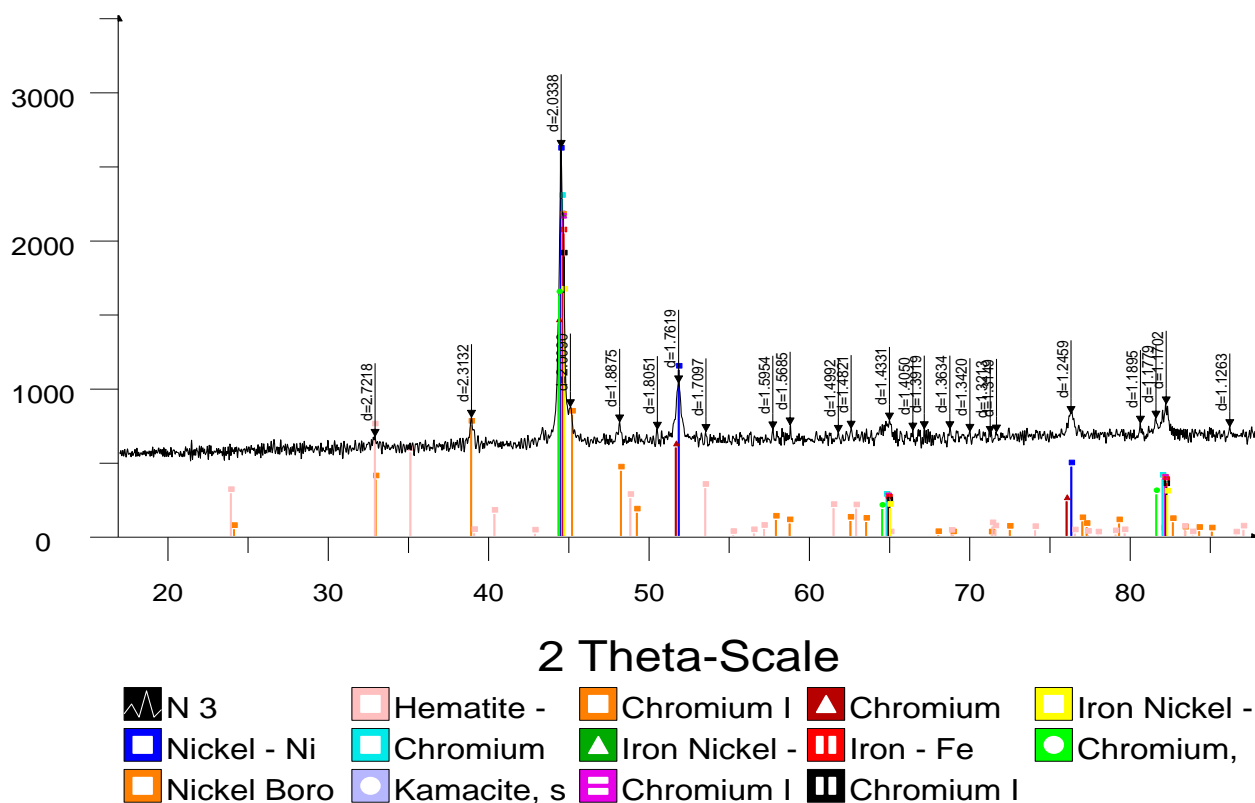


Рисунок 4.3 – Рентгенограмма порошковой композиции после механоактивации, длительностью 3 мин

Таблица 4.3 – Фазовый состав композиции, подвергнутой механическому легированию в течение 3 мин

Название соединения	Формула	Угол 2-Theta	d, Ангстрем	Интенсивность, число	Интенсивность, %
Борид никеля	NiB	32.881	2.7218	676	25.7
Гематит	Fe ₂ O ₃	38.903	2.3132	805	30.6
ХромНикель	Cr _{0.8} Ni _{0.2}	44.513	2.0338	2634	100
Камасит, син.	Fe _{10.8} Ni	44.617	2.0293	2187	83
ХромЖелезо	Cr _{0.053} Fe _{0.947}	45.092	2.009	876	33.3
ЖелезоНикель	Fe _{0.95} Ni _{0.05}	48.171	1.8875	773	29.3
ХромЖелезо	Cr _{1.07} Fe _{18.93}	50.522	1.8051	723	27.5
ХромНикель	Cr _{0.1} Ni _{0.9}	51.852	1.7619	1038	39.4
Железо	Fe	53.266	1.7184	698	26.5
ХромЖелезо	CrFe ₄	53.557	1.7097	708	26.9
ЖелезоНикель	Fe _{0.7} Ni _{0.3}	57.74	1.5954	726	27.6
Хром, син.	Cr	58.827	1.5685	754	28.6
Когенита, син.	Fe ₃ C	61.837	1.4992	703	26.7
ХромКремний	Cr ₅ Si ₃	62.628	1.4821	730	27.7
КремнийНикель	Ni ₁₇ Si ₃	65.026	1.4331	786	29.8
ХромКремний	Cr ₅ Si ₃	65.72	1.4197	708	26.9
Исовит, син.	Cr ₂₃ C ₆	66.107	1.4123	710	27
НикельКремний	Ni _{0.92} Si _{0.08}	66.493	1.405	718	27.2
Исовит ферриан, син.	Cr _{15.58} Fe _{7.42} C ₆	67.202	1.3919	727	27.6

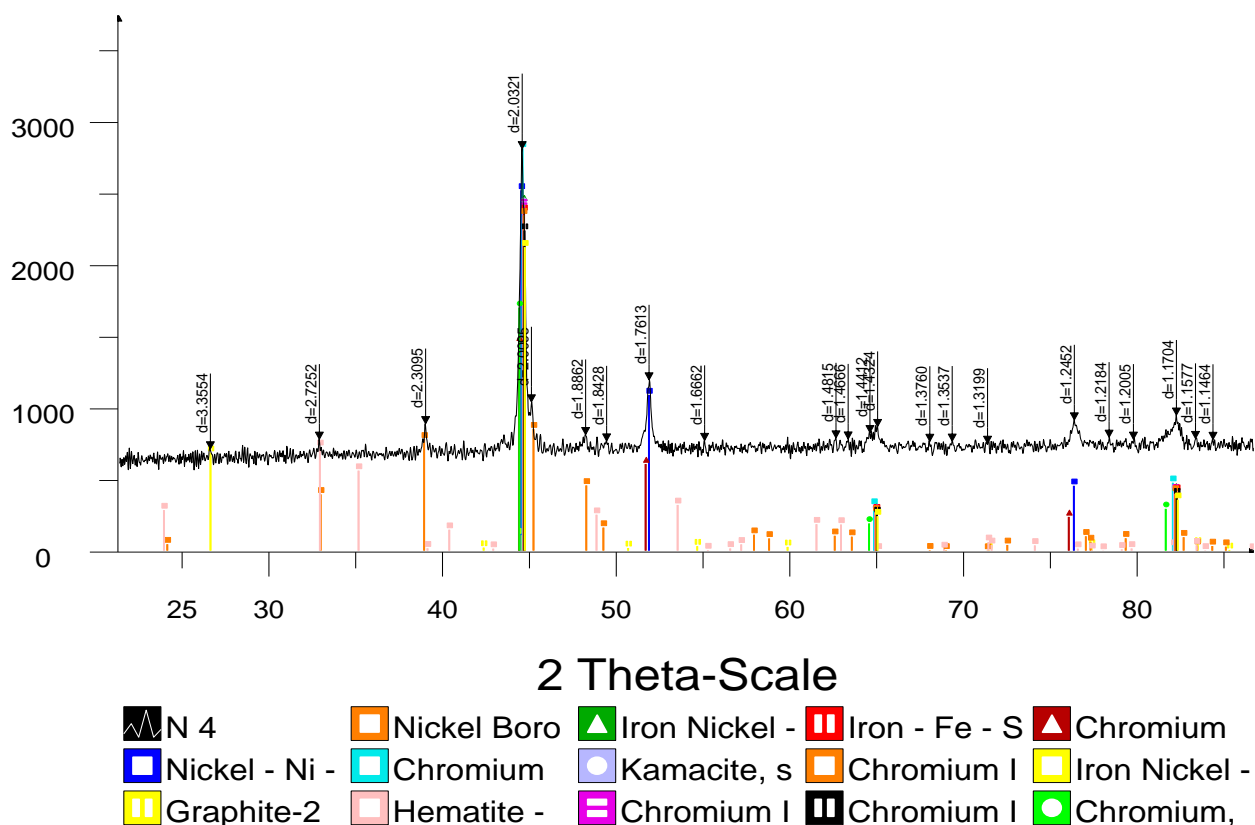


Рисунок 4.4 – Рентгенограмма порошковой композиции после механоактивации, длительностью 4 мин

Из данных рисунка 4.4, где представлены результаты рентгенофазового анализа наплавочного сплава полученный методом механоактивации, длительностью 4 мин, видна тенденция образования соединений легирующих элементов с железом, таких как $Fe_{0.95}Ni_{0.05}$, $Fe_{10.8}Ni$, $Cr_{1.07}Fe_{18.93}$ и т.д. Это доказывает факт о том, что происходит растворение легирующих элементов в решетке α -железа.

Таблица 4.4 – Фазовый состав композиции, подвергнутой механическому легированию в течение 4 мин

Название соединения	Формула	Угол 2-Theta	d, Ангстрем	Интенсивность, число	Интенсивность, %
1	2	3	4	5	6
Никель	Ni	26.543	3.3554	715	25.3
Графит-2Н	C	32.838	2.7252	783	27.8
Борид никеля	NiB	38.966	2.3095	891	31.6
ХромНикель	$Cr_{0.8}Ni_{0.2}$	44.551	2.0321	2820	100
Гематит	Fe_2O_3	45.096	2.0088	1047	37.1
ЖелезоНикель	$Fe_{0.95}Ni_{0.05}$	48.208	1.8862	815	28.9
Камасит, син.	$Fe_{10.8}Ni$	49.418	1.8428	771	27.3
ХромЖелезо	$Cr_{1.07}Fe_{18.93}$	51.907	1.7601	1201	42.6
Железо	Fe	55.074	1.6662	774	27.5
ХромЖелезо	$Cr_{0.053}Fe_{0.947}$	62.657	1.4815	791	28.1

Продолжение таблицы 4.4

1	2	3	4	5	6
ХромЖелезо	CrFe_4	63.367	1.4666	784	27.8
ХромНикель	$\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}$	64.62	1.4412	829	29.4
ЖелезоНикель	$\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$	65.065	1.4324	871	30.9
Хром, син.	Cr	68.083	1.376	768	27.2
Исовит ферриан, син.	$\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$	69.368	1.3537	769	27.3
Когенита, син.	Fe_3C	71.469	1.3189	766	27.2
НикельКремний	$\text{Ni}_{0.92}\text{Si}_{0.08}$	76.427	1.2452	917	32.5
КремнийНикель	$\text{Ni}_{17}\text{Si}_3$	78.428	1.2184	796	28.2
НикельКремний	Ni_3Si	79.834	1.2005	782	27.7
ХромКремний	Cr_5Si_3	82.32	1.1704	952	33.7
КремнийНикель	$\text{Ni}_{3.04}\text{Si}_{0.96}$	83.422	1.1577	788	27.9
КремнийХром	$\text{Cr}_{9.1}\text{Si}_{0.9}$	84.431	1.1464	782	27.7
Карбид никеля	$\text{Ni}_{0.98}\text{C}_{0.02}$	87.507	1.1139	775	27.5

При увеличении времени механоактивации до 5 мин (рисунок 4.5, таблица 4.5) дифракционные линии обнаруженных соединений несколько уширились, что, очевидно, связано с интенсивным диспергированием частиц порошка с появлением многочисленных промежуточных фаз. Это предположение основано на известных литературных данных [113], согласно которым при обработке порошковых смесей в механореакторах происходят различные физико-химические процессы, основными из которых являются диффузия и взаимодействие между компонентами, вызывающее образование новых фаз.

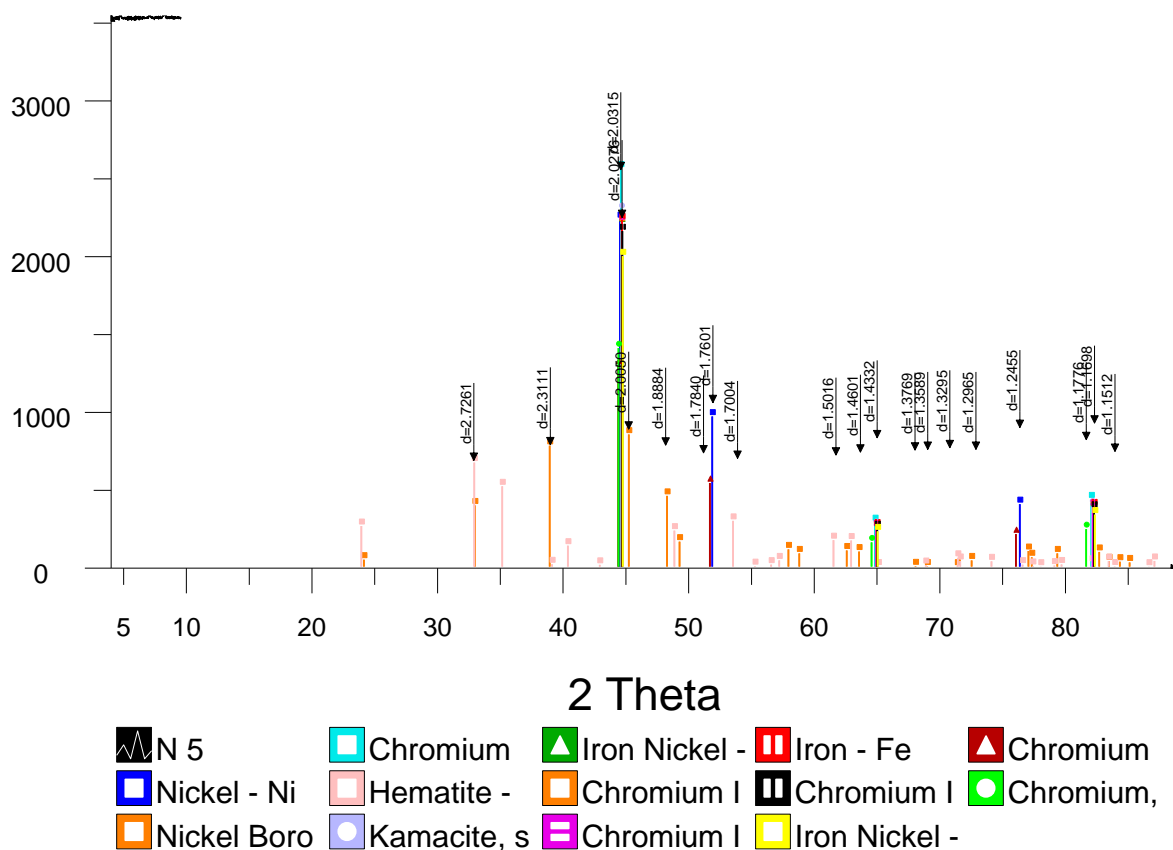


Рисунок 4.5 – Рентгенограмма порошковой композиции после механоактивации, длительностью 5 мин

Диффузия играет роль в определении фазообразования, а ее активация связана с образованием неравновесных дефектов и с тепловыми эффектами вследствие пластической деформации.

Таблица 4.5 - Фазовый состав композиции, подвергнутой механическому легированию в течение 5 мин

Название соединения	Формула	Угол 2-Theta	d, Ангстрем	Интенсивность, число	Интенсивность, %
1	2	3	4	5	6
Борид никеля	NiB	32.827	2.7261	686	26.8
ХромНикель	Cr _{0.8} Ni _{0.2}	38.939	2.3111	788	30.7
Гематит	Fe ₂ O ₃	44.565	2.0315	2563	100
Камасит, син.	Fe _{10.8} Ni	44.656	2.0276	2253	87.9
ЖелезоНикель	Fe _{0.95} Ni _{0.05}	45.188	2.005	888	34.7
ХромЖелезо	Cr _{0.053} Fe _{0.947}	47.844	1.8997	720	28.1
ХромЖелезо	Cr _{1.07} Fe _{18.93}	48.148	1.8884	785	30.6
Железо	Fe	51.162	1.784	736	28.7
ХромЖелезо	CrFe ₄	51.906	1.7601	1060	41.3
ЖелезоНикель	Fe _{0.7} Ni _{0.3}	53.873	1.7004	699	27.3
ХромНикель	Cr _{0.1} Ni _{0.9}	61.726	1.5016	721	28.1
Хром, син.	Cr	62.064	1.4942	718	28

Продолжение таблицы 4.5

1	2	3	4	5	6
Хром	Cr	63.685	1.4601	740	28.9
Исовит ферриан, син.	$Cr_{15.58}Fe_{7.42}C_6$	63.981	1.454	754	29.4
Когенита, син.	Fe_3C	64.408	1.4454	767	29.9
Никель Кремний	$Ni_{0.92}Si_{0.08}$	65.022	1.4332	832	32.5
Хром Кремний	Cr_5Si_3	67.435	1.3877	734	28.6
Кремний Никель	$Ni_{17}Si_3$	67.786	1.3814	749	29.2
Никель Кремний	Ni_3Si	68.036	1.3769	754	29.4
Кремний Хром	$Cr_{9.1}Si_{0.9}$	69.063	1.3589	758	29.6
Кремний Никель	$Ni_{3.04}Si_{0.96}$	70.816	1.3295	769	30
НикельКремнийБор	$Ni_{75}Si_{24}B_{0.04}$	72.096	1.309	759	29.6
Железо Кремний	$Fe_{0.905}Si_{0.095}$	72.904	1.2965	758	29.6
Тонгбайт, син.	Cr_3C_2	76.41	1.2455	899	35.1

Данные на рисунке 4.6 и таблицы 4.6 показывают, что по мере увеличения времени механической активации до 10 мин, нерастворимые компоненты уменьшаются и одновременно появляются новые фазы (Cr_3C_2 , $Cr_{23}C_6$ и т.д.), образуя множество богатых элементами сплава областей в железном порошке. Термодинамический анализ процесса показывает, что адиабатический разогрев этого сплава очень мал, $\Delta T_{ad} \sim 5$ К, и объясняется образованием небольшого количества карбидов хрома. В системе Fe-Cr имеется только α -твердый раствор, а в равновесном состоянии упрочняющей фазой может быть небольшое количество Cr_3C_2 . В тройной системе Fe-Cr-Ni ниже 923 К считается, что существует двухфазная область α (ДКС-твердый раствор на основе Fe) и γ (ГЦК); в бинарной системе Fe-Ni при $T_{ad} = 303$ К фаза α и небольшое количество $FeNi_3$.

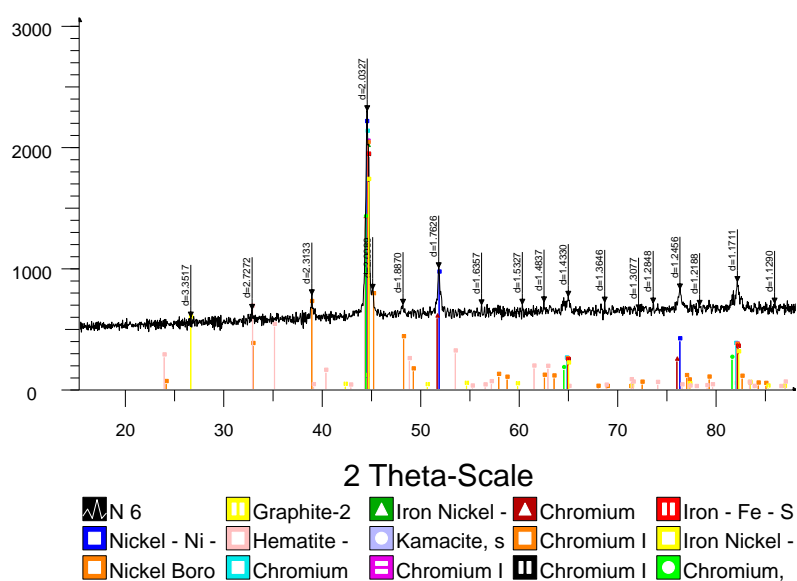


Рисунок 4.6 – Рентгенограмма порошковой композиции после механоактивации, длительностью 10 мин

Таблица 4.6 - Фазовый состав композиции, подвергнутой механическому легированию в течение 10 мин

Название соединения	Формула	Угол 2-Theta	d, Ангстрем	Интенсивность, число	Интенсивность, %
Никель	Ni	26.574	3.3517	597	25.9
Борид никеля	NiB	32.813	2.7272	661	28.7
Графит-2H	C	38.9	2.3133	782	33.9
Гематит	Fe ₂ O ₃	44.539	2.0327	2307	100
ХромНикель	Cr _{0.8} Ni _{0.2}	44.635	2.0285	2032	88.1
ЖелезоНикель	Fe _{0.95} Ni _{0.05}	45.094	2.0089	828	35.9
Камасит, син.	Fe _{10.8} Ni	48.185	1.887	703	30.5
ХромЖелезо	Cr _{1.07} Fe _{18.93}	49.681	1.8336	655	28.4
ХромНикель	Cr _{0.1} Ni _{0.9}	51.83	1.7626	1006	43.6
ХромЖелезо	Cr _{0.053} Fe _{0.947}	52.731	1.7345	671	29.1
ХромЖелезо	CrFe ₄	53.316	1.7169	659	28.6
Железо	Fe	56.191	1.6357	699	30.3
ЖелезоНикель	Fe _{0.7} Ni _{0.3}	60.342	1.5327	704	30.5
Хром, син.	Cr	62.555	1.4837	723	31.3
ХромНикель	CrNi ₃	63.144	1.4712	691	29.9
Аваруит, син.	FeNi ₃	65.031	1.433	770	33.4
Исовит ферриан, син.	Cr _{15.58} Fe _{7.42} C ₆	68.36	1.3711	705	30.6
Когенита, син.	Fe ₃ C	68.735	1.3646	722	31.3
НикельКремний	Ni _{0.92} Si _{0.08}	72.182	1.3077	657	28.5
ХромКремний	Cr ₅ Si ₃	73.672	1.2848	713	30.9
КремнийНикель	Ni ₁₇ Si ₃	76.405	1.2456	830	36
НикельКремний	Ni ₃ Si	78.401	1.2188	695	30.1
КремнийХром	Cr _{9.1} Si _{0.9}	82.26	1.1711	892	38.7
КремнийНикель	Ni _{3.04} Si _{0.96}	82.661	1.1664	767	33.3
НикельБорКремний	Ni ₇₅ Si ₂₄ B _{0.04}	86.047	1.129	714	30.9

После 15 минут механической активации (рисунок 4.7, таблица 4.7) наблюдается явное изменение интенсивности пика, связанное, по-видимому, с почти полным растворением легирующих элементов в решетке α -железа. Однако относительно короткое время активации и количество энергии, вероятно, недостаточно для образования твердого раствора в этой системе и перестройки решетки ОЦК в ГЦК. На больших участках дифракционного изображения видны сильные искажения кристаллической решетки элементов и соединений, которые представляют собой растворение компонентов друг в друге при локальном кратковременном нагревании материала до высоких температур, сопровождающееся прохождением интенсивных взаимодействий между компонентами [114].

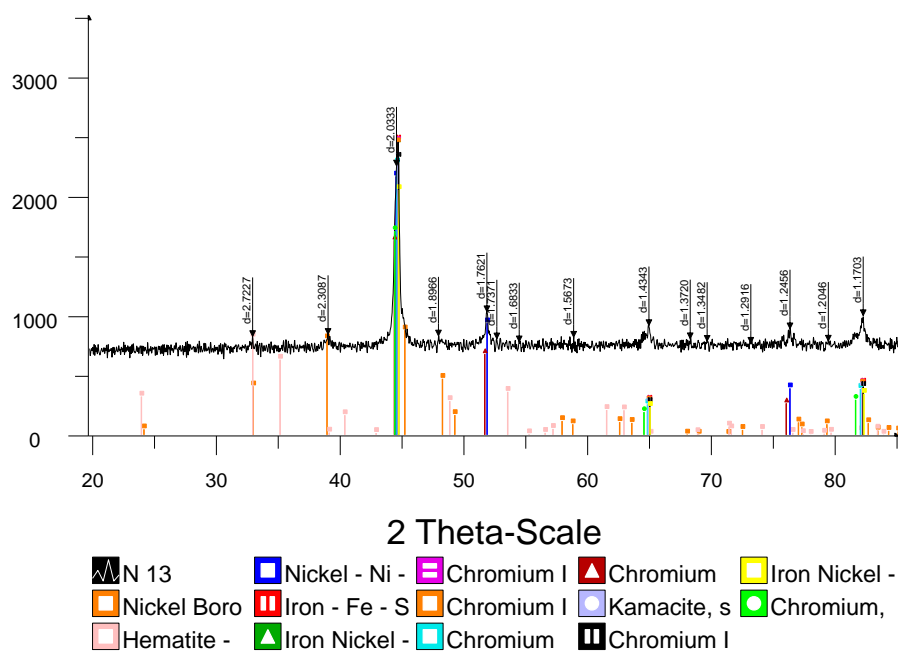


Рисунок 4.7 – Рентгенограмма порошковой композиции после механоактивации, длительностью 15 мин

Таблица 4.7 - Фазовый состав композиции, подвергнутой механическому легированию в течение 15 мин

Название соединения	Формула	Угол 2-Theta	d, Ангстрем	Интенсивность, число	Интенсивность, %
Борид никеля	NiB	32.869	2.7227	830	36.6
Гематит	Fe ₂ O ₃	38.98	2.3087	848	37.4
Никель	Ni	44.524	2.0333	2265	100
Железо	Fe	44.654	2.0277	2472	99.1
ЖелезоНикель	Fe _{0.95} Ni _{0.05}	45.07	2.0099	988	43.6
ХромЖелезо	Cr _{1.07} Fe _{18.93}	47.925	1.8966	834	36.8
ХромЖелезо	Cr _{0.053} Fe _{0.947}	51.846	1.7621	1038	45.8
ХромНикель	Cr _{0.8} Ni _{0.2}	52.33	1.7469	816	36
ХромНикель	Cr _{0.1} Ni _{0.9}	52.648	1.7371	810	35.8
Камасит, син.	Fe _{10.8} Ni	54.465	1.6833	786	34.7
ХромЖелезо	CrFe ₄	58.876	1.5673	824	36.4
ЖелезоНикель	Fe _{0.7} Ni _{0.3}	64.967	1.4343	921	40.7
Хром, син.	Cr	68.309	1.372	811	35.8
Исовит ферриан, син.	Cr _{15.58} Fe _{7.42} C ₆	69.691	1.3482	790	34.9
Когенита, син.	Fe ₃ C	73.223	1.2916	773	34.1
НикельКремний	Ni _{0.92} Si _{0.08}	75.887	1.2528	832	36.7
ХромКремний	Cr ₅ Si ₃	76.398	1.2456	895	39.5
НикельКремний	Ni ₁₇ Si ₃	76.717	1.2413	860	38
НикельКремний	Ni ₃ Si	78.921	1.212	787	34.8
КремнийХром	Cr _{9.1} Si _{0.9}	79.508	1.2046	791	34.9
КремнийНикель	Ni _{3.04} Si _{0.96}	82.329	1.1703	1005	44.4
НикельБорКремний	Ni ₇₅ Si ₂₄ B _{0.04}	86.427	1.125	781	34.5
Железо	Fe _{0.905} Si _{0.095}	86.851	1.1206	808	35.7

Медь и ее соединения не были обнаружены в представленных результатах РФА. Отсутствие Cu в рефлексе можно объяснить тем, что точность количественного определения фаз в РФА составляет около 5%. Поэтому та часть Cu, которая находится в следовых количествах и не отображается на дифракционной диаграмме, может быть растворена, например, в соединениях железа или никеля.

Из рентгенограммы, которая представлена на рисунке 4.8, видно, что после 20 мин интенсивность в области пика Ni существенно понижается, и изменяется относительное количество остальных компонентов. Также, стоит отметить увеличение относительного количества Fe (таблица 4.9), которое вероятно происходит за счет «набивки» стальными мелющими шарами. Косвенным подтверждением этого служит увеличение микродеформаций.

При механоактивации порошковой композиции, длительностью 20 мин, происходит формирование, как стабильных, так и метастабильных фаз, например, пересыщенных твердых растворов, промежуточных соединений (таблица 4.8). Причиной того является интенсивная диффузия и высокая концентрация дефектов. Типичным для механически активированных фазовых превращений является образование твердых растворов, что, согласно [115], характерно для большинства сплавов на основе алюминия, меди, железа и никеля.

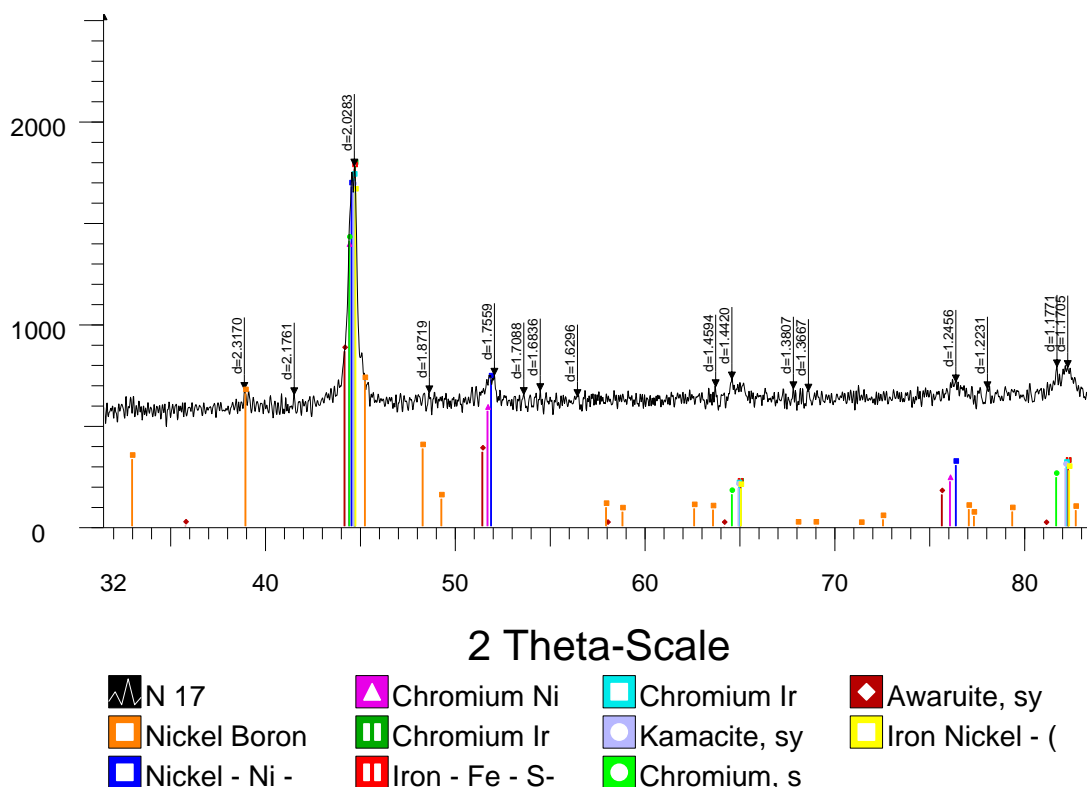


Рисунок 4.8 – Рентгенограмма порошковой композиции после механоактивации, длительностью 20 мин

Таким образом, основной причиной образования фаз при механоактивации является пластическая деформация частиц исходного компонента под воздействием мелющего тела (шара), приводящая к их разрушению и привариванию к вновь образующейся поверхности. В результате поверхность контакта с реагентом быстро увеличивается и образуется составная комбинация частиц. При столкновении «шар-частица (или группа сжатых частиц)-шар» или «шар-частица-стена» диссипация энергии пластической деформации приводит к кратковременному ($\sim 10^{-4}$ с) локальному адиабатическому нагреву, за которым следует относительно медленное ($\sim 10^{-2}$ - 10^{-1} с) охлаждение до температуры окружающей среды за счет теплопроводности [116, 117]. Во время удара происходят сложные и малоизученные процессы химического взаимодействия, диффузии, образования фаз и структур с экзотермическими эффектами.

С увеличением механического напряжения происходит постепенный переход от релаксации за счет тепловых процессов к трансформации, связанной с накоплением кристаллических структурных дефектов, разрушением и химическими взаимодействиями. При этом механизм инициирования химических реакций может быть различным. В ситуациях, когда могут происходить экзотермические реакции, термические факторы могут оказывать значительное влияние.

Таблица 4.8 – Фазовый состав композиции, подвергнутой механическому легированию в течение 20 мин

Название соединения	Формула	Угол 2-Theta	d, Ангстрем	Интенсивность, число	Интенсивность, %
Борид никеля	NiB	38.836	2.317	679	38.5
ХромНикель	Cr _{0.1} Ni _{0.9}	41.463	2.1761	653	37.1
ХромЖелезо	CrFe ₄	44.506	2.0341	1763	100
Железо	Fe	44.657	2.0275	1790	101.5
ХромЖелезо	Cr _{0.053} Fe _{0.947}	48.599	1.8719	663	37.6
Камасит, син.	Fe _{10.8} Ni	52.041	1.7559	750	42.5
Хром, син.	Cr	53.587	1.7088	654	37.1
Аваруит, син.	FeNi ₃	53.915	1.6992	651	36.9
ЖелезоНикель	Fe _{0.7} Ni _{0.3}	54.455	1.6836	674	38.2
Хром	Cr	56.42	1.6296	644	36.5
Исовит ферриан, син.	Cr _{15.58} Fe _{7.42} C ₆	63.715	1.4594	693	39.3
Когенита, син.	Fe ₃ C	64.105	1.4515	649	36.8
НикельКремний	Ni _{0.92} Si _{0.08}	64.579	1.442	731	41.5
ХромКремний	Cr ₅ Si ₃	67.82	1.3807	683	38.7
КремнийНикель	Ni ₁₇ Si ₃	68.183	1.3743	684	38.8
НикельКремний	Ni ₃ Si	68.613	1.3667	671	38.1
КремнийХром	Cr _{9.1} Si _{0.9}	76.404	1.2456	717	40.7
КремнийНикель	Ni _{3.04} Si _{0.96}	78.068	1.2231	683	38.7
НикельБорКремний	Ni ₇₅ Si ₂₄ B _{0.04}	81.745	1.1771	792	44.9
ЖелезоКремний	Fe _{0.905} Si _{0.095}	82.307	1.1705	788	44.7

В таких системах механоактивация может происходить как путем постепенного взаимодействия реагентов (когда доля конечного продукта синтеза постепенно увеличивается со временем), так и в режиме горения (СВС) - при достижении определенного времени, в зависимости от состава и условий помола, быстрая и почти полная реакция (как при СВС) может происходить практически одновременно во всем объеме реактора. Когда она происходит - она может протекать в обоих случаях [118]. Как хорошо известно [119], кинетика этого процесса включает образование и рост новых фаз и предполагает массоперенос на атомном уровне. Например, известны концепции деформации и диффузионного смешения при механоактивации [120, 121]. Первая преобладает на начальном этапе, когда новые поверхности контактируют в результате сдвиговой деформации. Диффузия играет решающую роль в фазообразовании. Ускорение диффузии при механической активации обусловлено образованием неравновесных дефектов при пластической деформации и тепловыми эффектами. Локальный нагрев, связанный с образованием промежуточных жидких фаз в ходе экзотермических реакций, может вносить значительный вклад.

Ускоренная диффузия и высокая концентрация дефектов приводят к образованию промежуточных соединений, а также стабильных, метастабильных фаз, таких как пересыщенные твердые растворы. Выявлено, что при механоактивации с продолжительностью от 1 до 20 минут формируются композиции, включающие промежуточные фазы, интерметаллиды ($\text{Fe}_{10.8}\text{Ni}$, CrFe_4 и др.), карбиды (Fe_3C , $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$ и др.), бориды ($\text{Ni}_{75}\text{Si}_{24}\text{B}_{0.04}$ и др.) и силициды ($\text{Ni}_{17}\text{Si}_3$, Cr_5Si_3), что указывает на сложность и многостадийность процесса в исследованной системе. Увеличение продолжительности стадии измельчения и более тонкое диспергирование компонентов при обработке в планетарной мельнице активизируют механохимические реакции, приближающие систему к термодинамически стабильному состоянию.

4.2 Дифференциально-термический анализ наплавочного порошка

Для определения температуры плавления самофлюсующегося наплавочного сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C и представления физико-химических процессов в нем проводили дифференциальный термический анализ (рисунок 4.9).

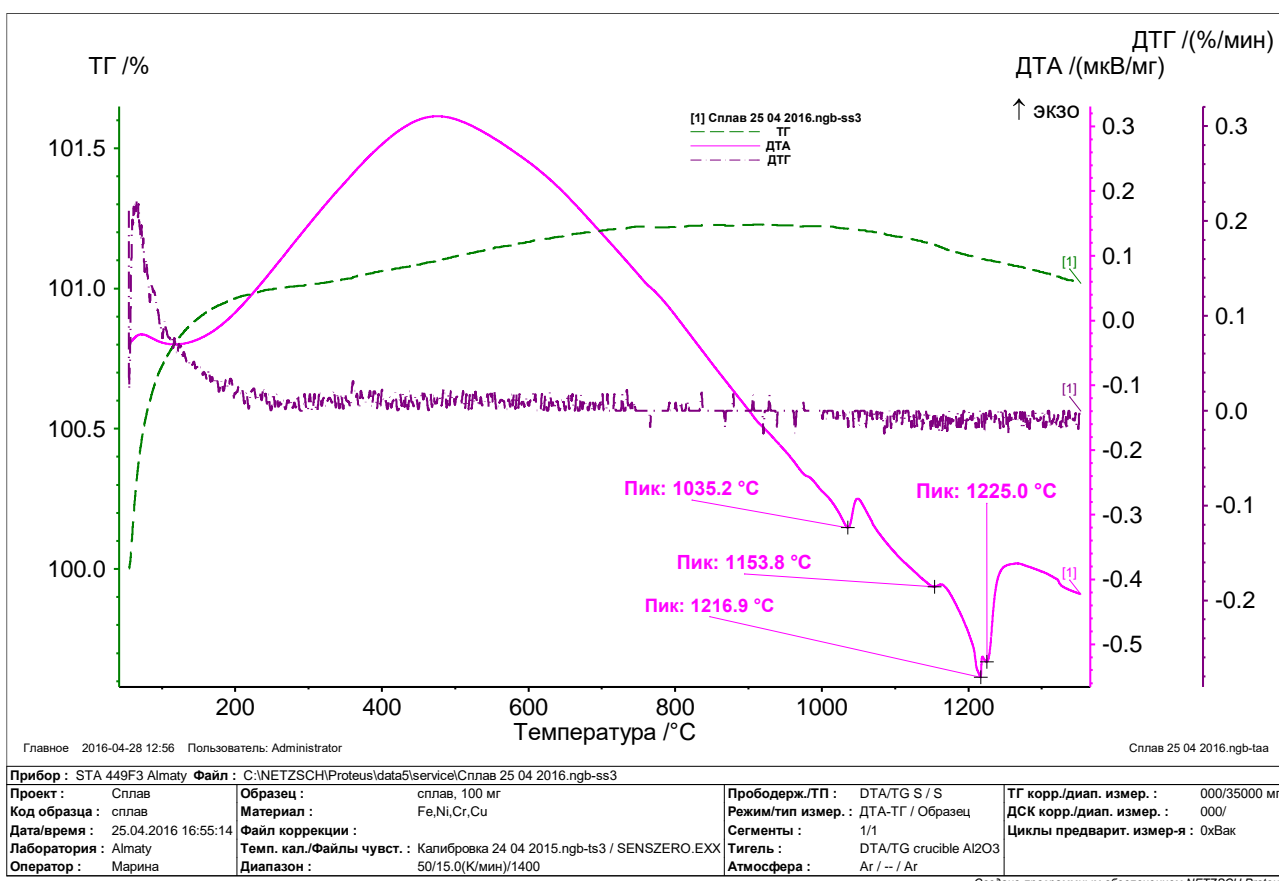


Рисунок 4.9 – Дифференциально-термический анализ наплавочного сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C

По количеству пиков на ДТА-кривой можно судить о количестве фаз, подвергшихся расплавлению до температуры нагрева. Процесс плавления требует больших затрат энергии с полным изменением структуры сплава, плавно протекающим во времени и демонстрирующим непрерывное прохождение через несколько стадий, характеризующихся различными состояниями системы.

При отборе проб через указанные промежутки времени агломераты всегда оставались твердыми. Однако данные термического анализа конечного продукта показывают, что плавление началось при температуре 1035.2 °C, а кривая ДТА показывает четыре пика (1153.8, 1216.9, 1225.0 °C), что свидетельствует о неоднородной фазовой структуре. Если фазовые превращения исходных компонентов могут сосуществовать, образуется неравновесная промежуточная жидкая фаза [122] ($Ni_{3.04}Si_{0.96}$ - $T_{пл} \sim 1165$ °C, $Cr_{9.1}Si_{0.9}$ - $T_{пл} \sim 1680 \pm 20$ °C, $Ni_{0.98}C_{0.02}$ - $T_{пл} \sim 1057 \pm 20$ °C, $Ni_{75}Si_{24}V_{0.04}$ и $Fe_{0.905}Si_{0.095}$ - $T_{пл} \sim 1410$ °C), их образование объясняется высокими локальными температурами и давлениями, возникающими в месте контакта при столкновении частиц и мелющих тел. Таким образом, полученные данные о температуре плавления показали годность наплавочного сплава для газопламенной наплавки по сравнению с прототипом ПГ-Ж14, у которого температура плавления составляет 1100 °C.

Эти данные дают приблизительное представление о степени фазового превращения сплава при механической активации. При распылении механоактивированных композиционных порошков в покрытиях необходимо учитывать тепловые эффекты экзотермических реакций и при правильном проведении процесса оказывать положительное влияние на их формирование и свойства. Это один из факторов, делающих перспективным применение механоактивированной технологии для производства термореактивных порошков для газотермических покрытий.

4.3 Морфологические особенности порошковой композиции в зависимости от продолжительности механоактивации

При обработке порошковой смеси в планетарной мельнице процессы дробления частиц и сварки осколков происходят параллельно, вызывая образование гранулированной композиции. Первый процесс определяется скоростью накопления кристаллических структурных дефектов вследствие пластической деформации частиц и фактором масштаба. Чем чаще измельчительное тело воздействует на заготовку, тем выше вероятность разрушения частиц.

Процессы спекания и гранулирования за счет адгезии происходят параллельно с разрушением частиц. Адгезия частиц происходит в основном за счет ван-дер-ваальсовых и электростатических сил взаимодействия и проявляется главным образом при контакте свежей поверхности. Ударное воздействие дробилки вызывает «сварку» агломерированной композиции, которая включает в себя интердиффузию и химические взаимодействия между компонентами. В результате многократного дробления и «сварки» исходные компоненты или продукты их взаимодействия объединяются и образуют гранулированный состав, равномерно рассеянный между собой. Природа обрабатываемого материала и энергоёмкость режима обработки являются сложными факторами, определяющими процесс [123].

Изменение размера частиц и морфологии обработанного состава отражает сложные физико-химические процессы, происходящие при механоактивации.

4.3.1 Изучение гранулометрического и химического составов смеси порошков

В работе использовался ситовой анализ, по результатам которого строилась кривая распределения частиц по размерам (рисунок 5.1) в зависимости от времени механоактивации. Следует отметить, что выбор оптимальных параметров технологического режима процесса механоактивации производили исходя из размеров частиц механически активированной порошковой композиции.

Из полученных данных видно, что шихта после обработки в течение 1 мин представляет собой механическую смесь порошков со средней дисперсностью ~78 мкм, которая постепенно идет к уменьшению и к 20 мин составляет <10-160 мкм. Процесс измельчения имеет ступенчатый характер.

Оптимальным временем механоактивации наплавочного порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C следует установить 20 мин, объясняя это тем, что дальнейшее механическое воздействие интенсивно уменьшает размер частиц до наноразмеров, что нежелательно в качестве сплава для обработки поверхности при конгломерации из-за возможности загрязнения поверхности частиц.

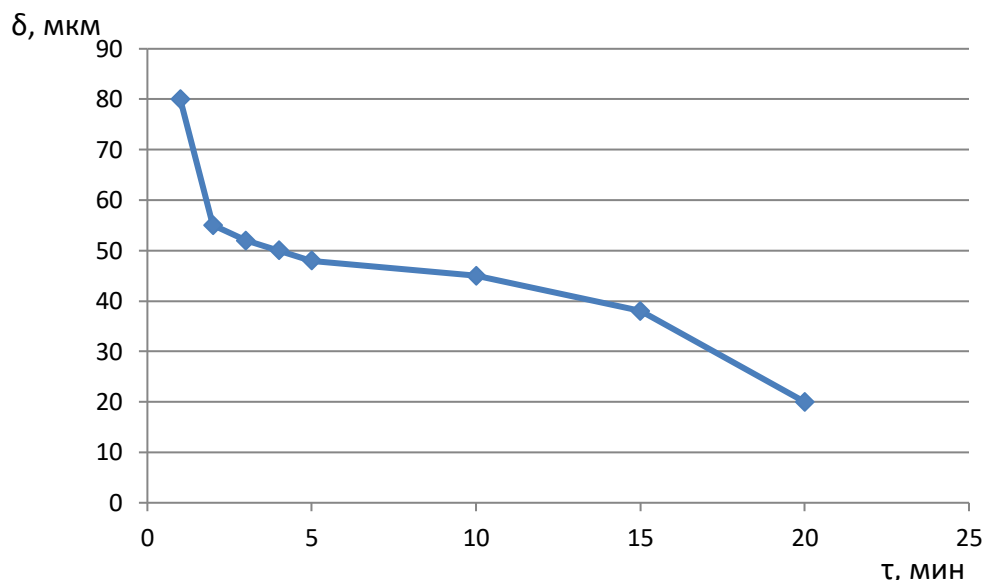


Рисунок 4.10 – Изменение дисперсности (δ) мкм порошка в зависимости от времени механоактивации

Для определения изменений химического состава смеси порошков в зависимости от продолжительности процесса механоактивации проводили полуколичественный волно-дисперсионный спектроскопический (ВДС) анализ, результаты которых приведены на рисунке 4.11.

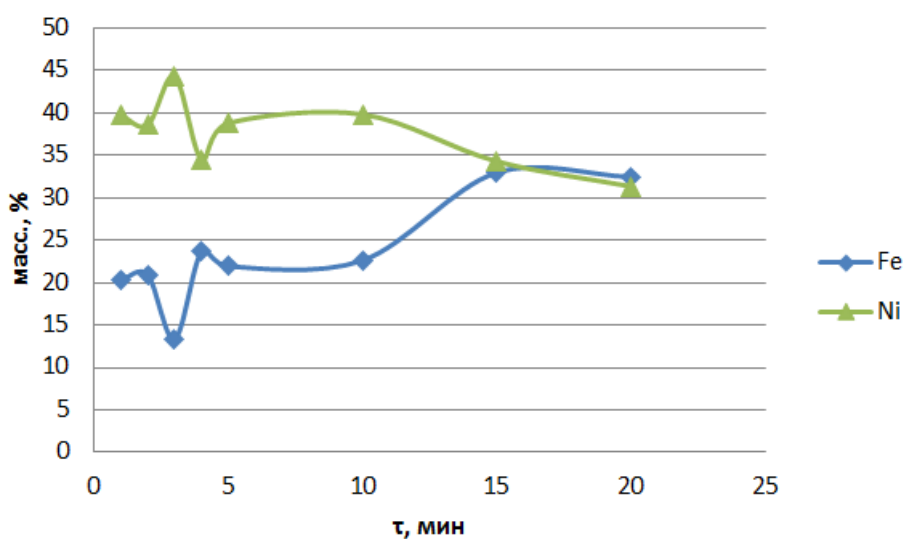


Рисунок 4.11 – Изменение содержания железа и никеля в зависимости от продолжительности процесса механоактивации

Судя по изменениям содержания железа, происходит увеличение количества железа на поверхности частиц за счет истирания стальными мелющими шарами. Как представлено в работах, сильная пластическая деформация сплава вследствие механоактивации вызывает растворение легирующих элементов в решетке α -Fe. Как упоминалось выше, механоактивация характеризуется очень высоким значением коэффициента диффузии атомов (ионов) компонентов в твердой фазе. В отличие от диффузии, обусловленной обычным градиентом концентрации компонентов, она носит специальное название «напряженно-атомное смешение» или «баллистическая диффузия». Необратимые изменения формы и размеров твердого тела вследствие пластической деформации неизбежно влекут за собой относительное перемещение атомов в этом объеме. При этом часто преобладают эстафетные механизмы миграции структурных дефектов [124].

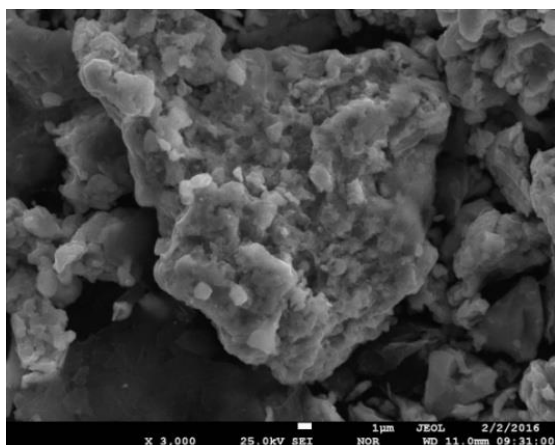
При разрушении частиц остальных элементов происходит обволакивание ими поверхности, что и выглядит как уменьшение содержания Ni. Как видно из приведенного выше анализа, эти условия наиболее полно достигаются в случае непрерывного образования «свежей» поверхности, которое происходит при разрушении (диспергировании) частиц. Углерод в шихту смесей при механоактивации вводится, в основном, для взаимодействия с кислородом и последующего образования CO, т.е., создания восстановительной атмосферы, защищающей металлы от окисления. Именно поэтому количество углерода в составе порошка уменьшается по мере увеличения времени обработки.

Основными условиями проведения процесса механоактивации являются высокочастотное энергетическое воздействие на обрабатываемый состав, массоперенос, возможность осуществления взаимодействия между компонентами по недиффузионной кинетике. Из литературных данных [125], для активизации процесса механоактивации к образцу необходимо подводить оптимальную дозу энергии - не менее 150-170 кДж/г. При уменьшении дозы энергии механоактивация не может быть проведена. В этом случае легирующие элементы смешиваются неравномерно без перестройки кристаллической решетки. Повышение дозы энергии более 170 кДж/г энергетически невыгодно и может быть причиной потери получаемого продукта – порошок может воспламениться при выгрузке из-за высокой удельной поверхностной энергии. Таким образом, доза энергии, использованная для данного способа получения наплавочного порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C, является определяющим параметром для сокращения времени механоактивации.

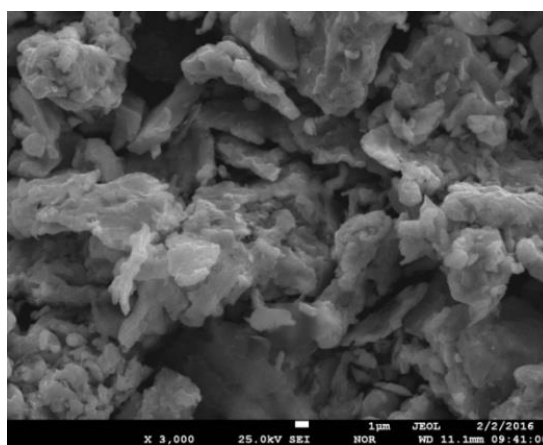
4.3.2 Морфологические особенности порошковой композиции

Образцы наплавочных порошков после механоактивации изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Данным исследованием установлены основные закономерности формирования гранулометрического состава при механической активации шихты исследуемого сплава: как видно из СЭМ фотографий, первоначальная

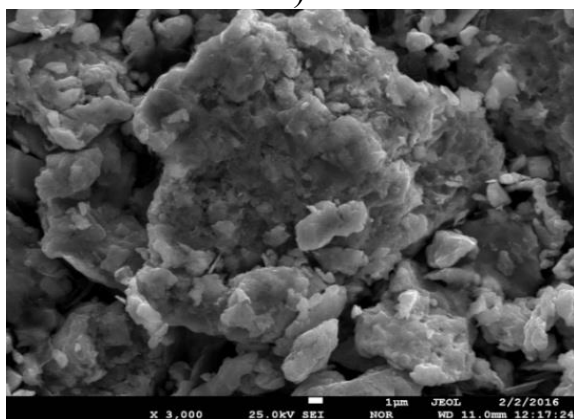
фрагментарная форма порошка меняется на пластинчатую на начальных этапах обработки длительностью 1-4минуты (рисунок 4.12, а-г).



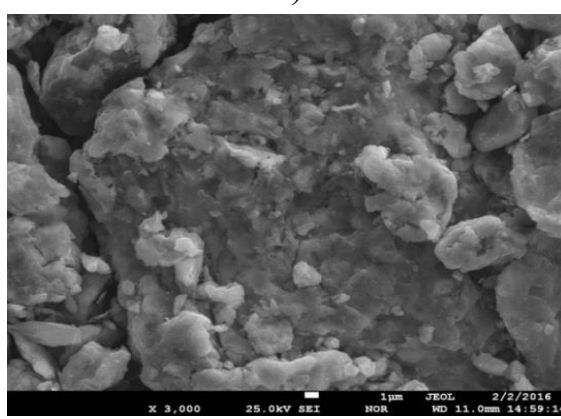
а)



б)



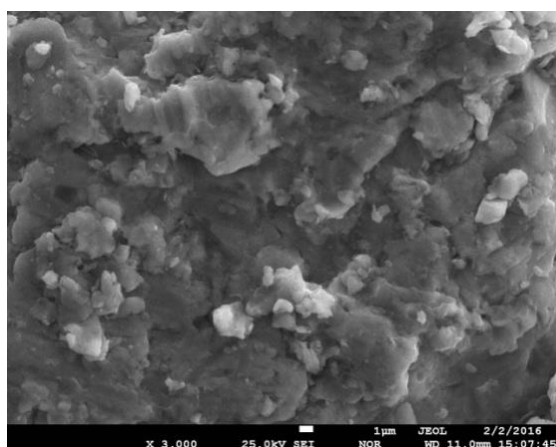
в)



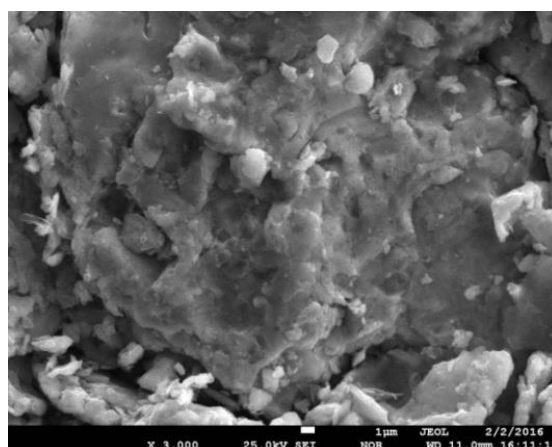
г)

Продолжительность активации: а) 1 мин; б) 2 мин; в) 3 мин; г) 4 мин.

Рисунок 4.12 – Изменение морфологии наплавочного сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации (×3000)

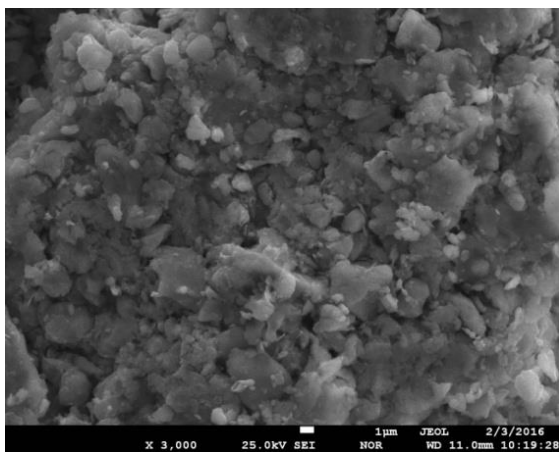


а)

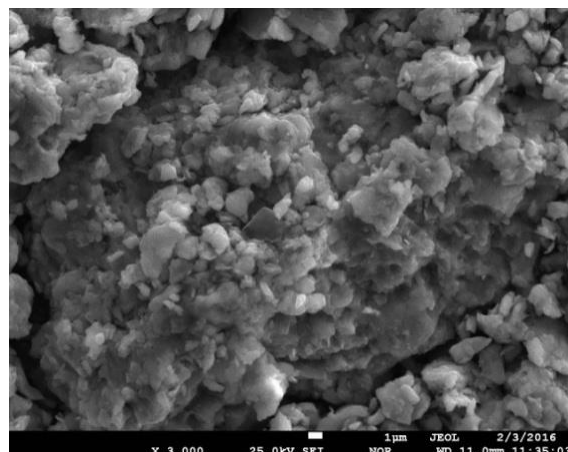


б)

Рисунок 4.13 – Изменение морфологии наплавочного сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации (×3000), 1 лист



в)



г)

Продолжительность активации: а) 5 мин; б) 10 мин; в) 15 мин; г) 20 мин.

Рисунок 4.13 - 2 лист

Дальнейшая обработка полирует материал пластин и формирует ультратонкие частицы размером около 20 мкм, которые агломерируются и свариваются вместе, образуя гранулометрический состав с почти равноосной, сферической формой частиц (рисунок 4.13, а-г).

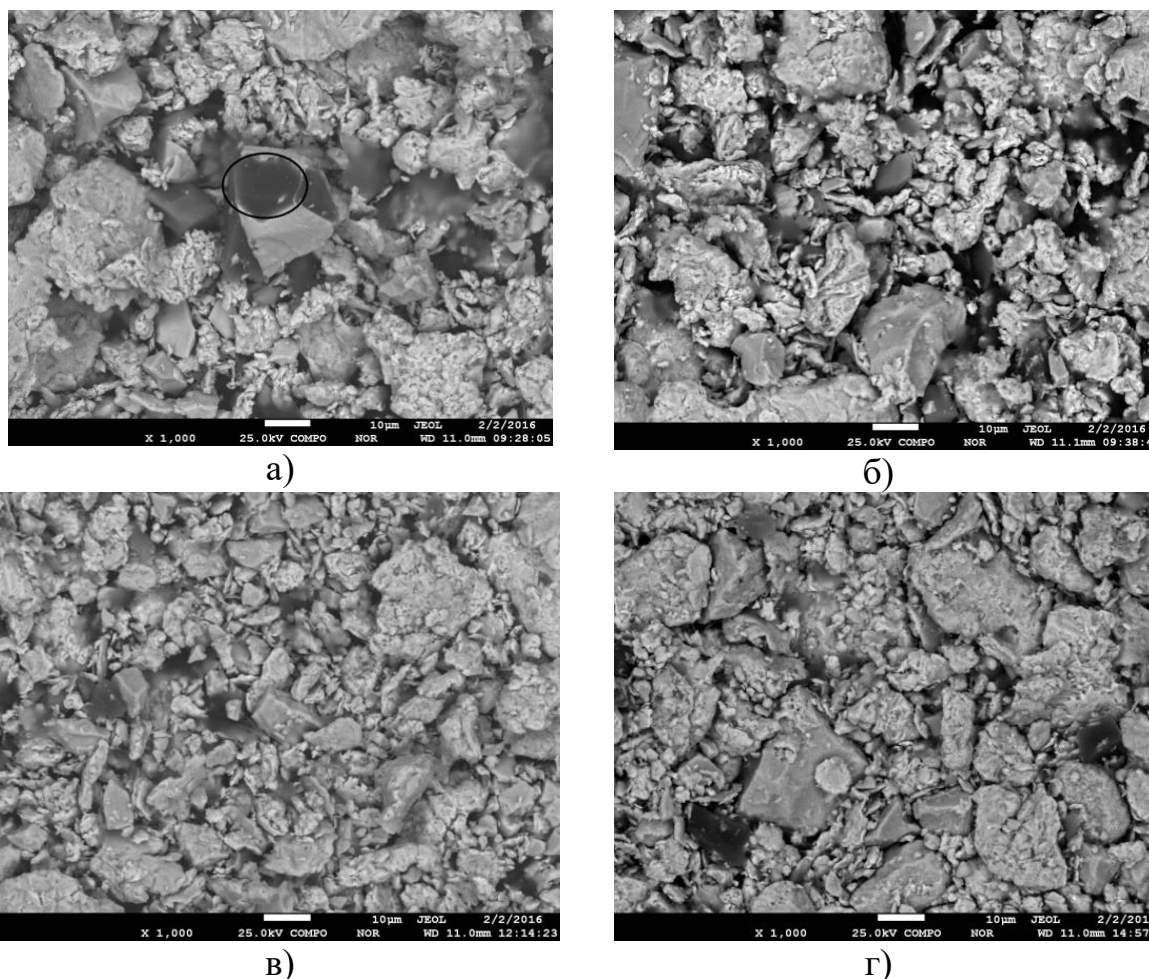
После 15-20 минут обработки в планетарной мельнице наступает динамическое равновесие между процессами разрушения и сварки композитных частиц. Дальнейшая обработка не приводит к существенному изменению формы или размера частиц.

О стабилизации этих показателей после обработки более 15 минут косвенно свидетельствует постоянное значение объемной массы композиции (рисунок 4.13, в). Таким образом, основным механизмом роста гранулы является «приваривание» к ней мелких фрагментов, которые, как правило, имеют хлопьевидную форму. Сопровождается это развитием «коллективных» гранул. В последних довольно крупная составная частица образуется путем сваривания нескольких гранул, но каждая гранула сохраняет свою собственную текстуру (рисунок 4.13, г). Размер этих частиц примерно в 2-3 раза превышает средний размер гранул.

Массовая доля или объемная доля достигает 5%. В обычном процессе механоактивации коллективная грануляция происходит в процессе последующей обработки ($\tau \sim 15$ мин).

Стоит отметить, что основной особенностью контраста РЭМ в режиме обратно рассеянных электронов является известный факт, что частицы с более высокими атомными номерами светятся ярче, чем те, которые составляют общий фон. Т.е. чем выше атомный номер элемента, тем светлее изображение. В режиме регистрации характеристического излучения элемента плотность белых точек на изображениях пропорциональна концентрации данного элемента.

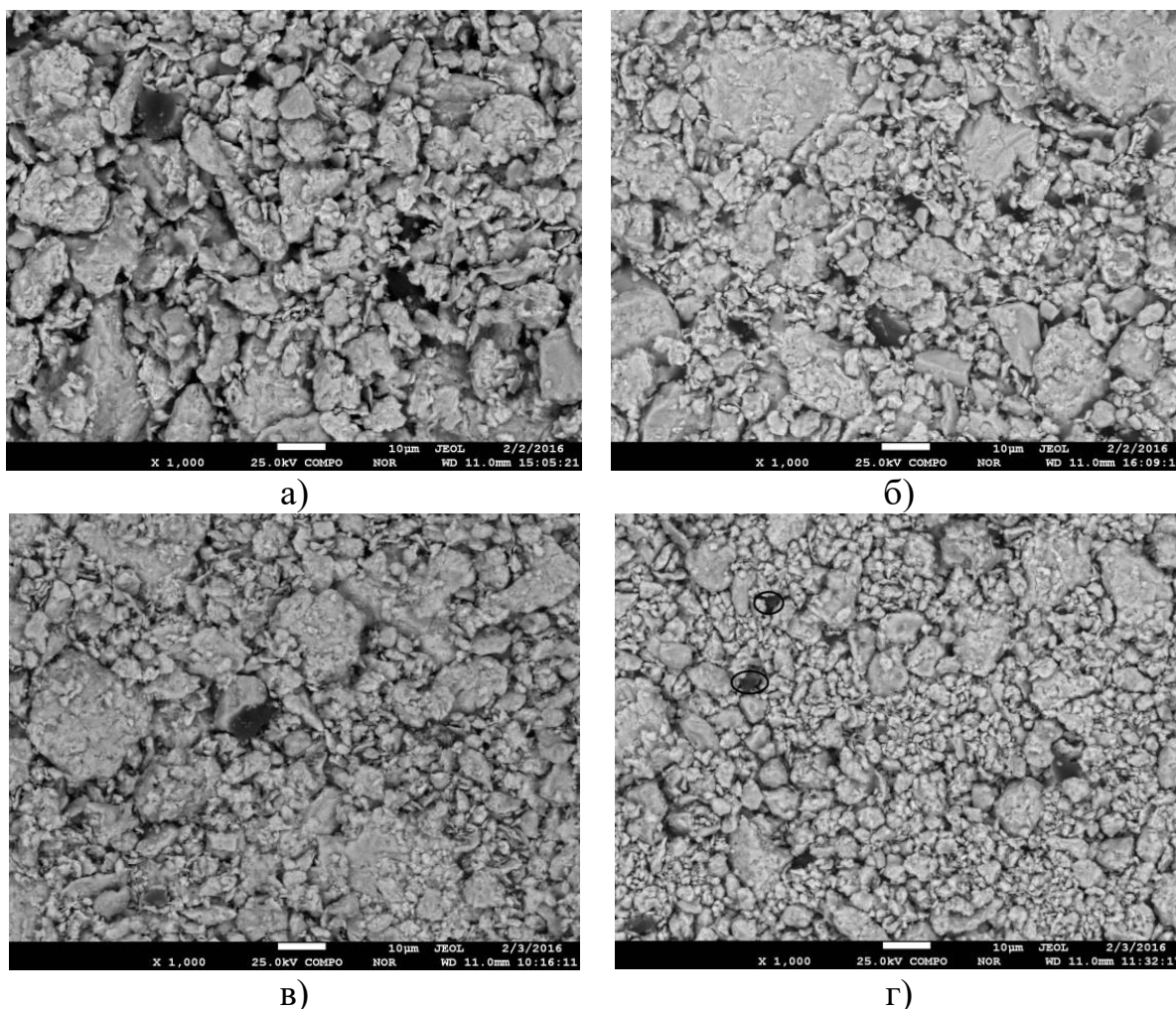
Анализ результатов показывает, что при длительности обработки ≈ 20 мин, средний размер частиц после механоактивации композиционного порошка составляет ~ 10 - 20 мкм с дальнейшим интенсивным измельчением частиц порошка (рисунок 4.13, а-г). А также шихта легче гранулируется, а получаемые гранулированные композиции характеризуются большим средним размером частиц и повышенной однородностью.



Продолжительность активации: а) 1 мин; б) 2 мин; в) 3 мин; г) 4 мин.

Рисунок 4.14 – Морфология наплавочного сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации, длительностью 1-4 мин ($\times 1000$)

Также сопоставление морфологии порошков после помола длительностью 1-20 мин (рисунки 4.14 и 4.15, увеличение $\times 1000$) показывает, что микроструктура порошкового сплава представляет собой агломераты, состоящие из мелких слоистых образований. Основное различие морфологии порошков состоит в том, что с увеличением времени механоактивации агломераты становятся более округлыми и их распределение по размерам приближается к оптимальному.



Продолжительность активации: а) 5 мин; б) 10 мин; в) 15 мин; г) 20 мин.

Рисунок 4.15 – Морфология наплавочного сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации, длительностью 5-20 мин ($\times 1000$)

Таким образом, в ходе изучения порошковой композиции подтверждается, что установленное время механоактивации 20 мин достаточно для того, чтобы произошло полное равномерное распределение элементов в объеме порошка.

4.3.3 Распределение элементов в объеме порошка

Для исследования влияния длительности механоактивации на распределение элементов по объему частицы была проведена серия экспериментов, в которой порошковая композиция 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C обрабатывалась в планетарной мельнице в атмосфере воздуха в течение 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 мин.

Ниже на рисунках 4.16-4.23 представлены результаты исследований распределения элементов в объеме частицы порошковой композиции 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C в зависимости от времени механоактивации, проведенные с использованием сканирующего электронного микроскопа.

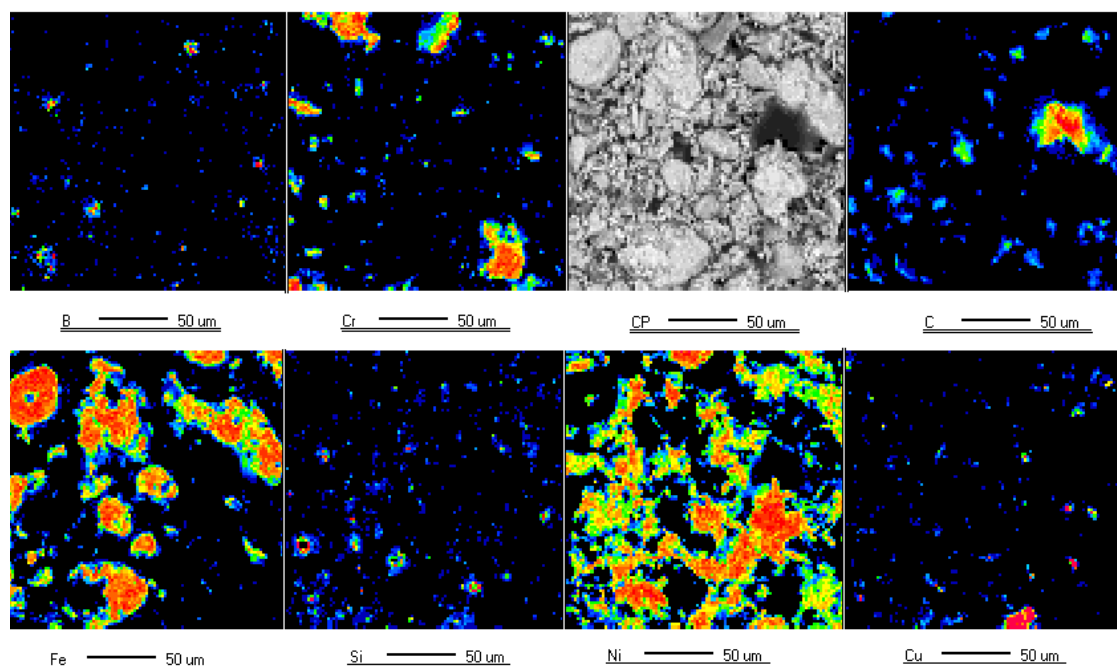


Рисунок 4.16– Распределение элементов в объеме порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации, длительностью 1 мин

Из рисунка 4.16 видно, что распределение компонентов в объеме порошковой смеси 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после 1 мин механоактивации, композиция представляет собой механическую смесь порошков элементов Fe, Ni, Cr, Cu, Si, B, C, которые неравномерно распределены по объему порошка. После 2 мин МА (рисунок 4.17) также происходит значительное измельчение легирующих элементов и частичное равномерное распределение элементов по объему порошковой композиции. Следует отметить, что никель уже после 2 минут механоактивации равномерно распределен по объему порошка.

На рисунке 4.18 показан график распределения элементов по частице порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после 3 минут механоактивации, из которого видно, что участки порошка, обогащенные хромом, обеднены железом и наоборот. Никель и кремний распределены практически равномерно, но присутствуют участки, в которых есть «всплеск» содержания кремния.

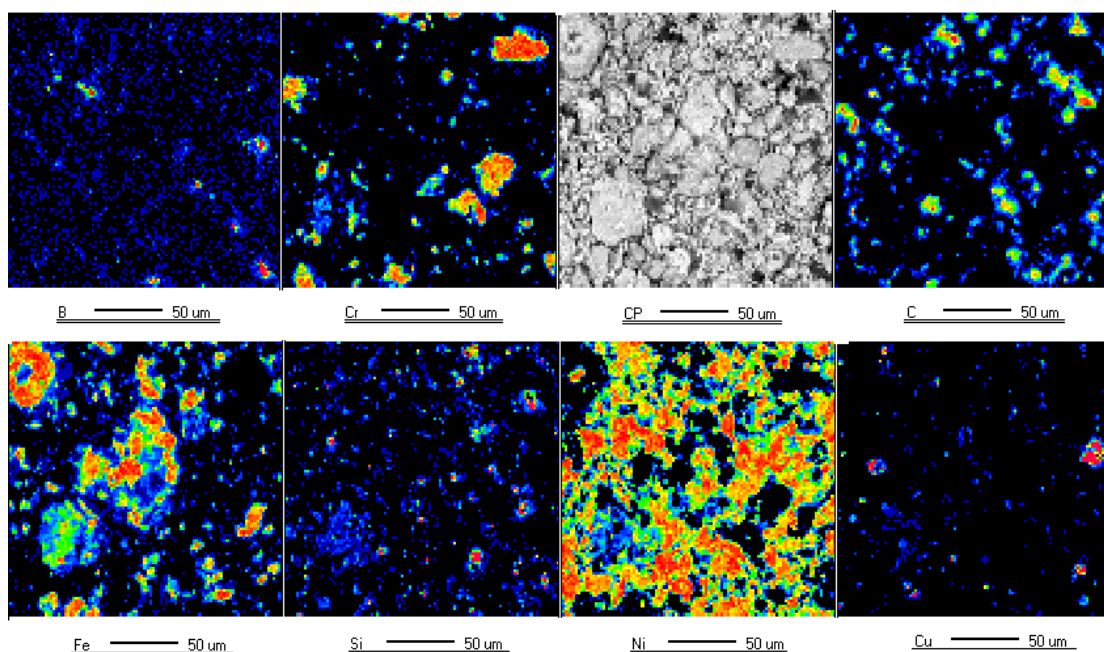


Рисунок 4.17 – Распределение элементов в объеме порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации, длительностью 2 мин

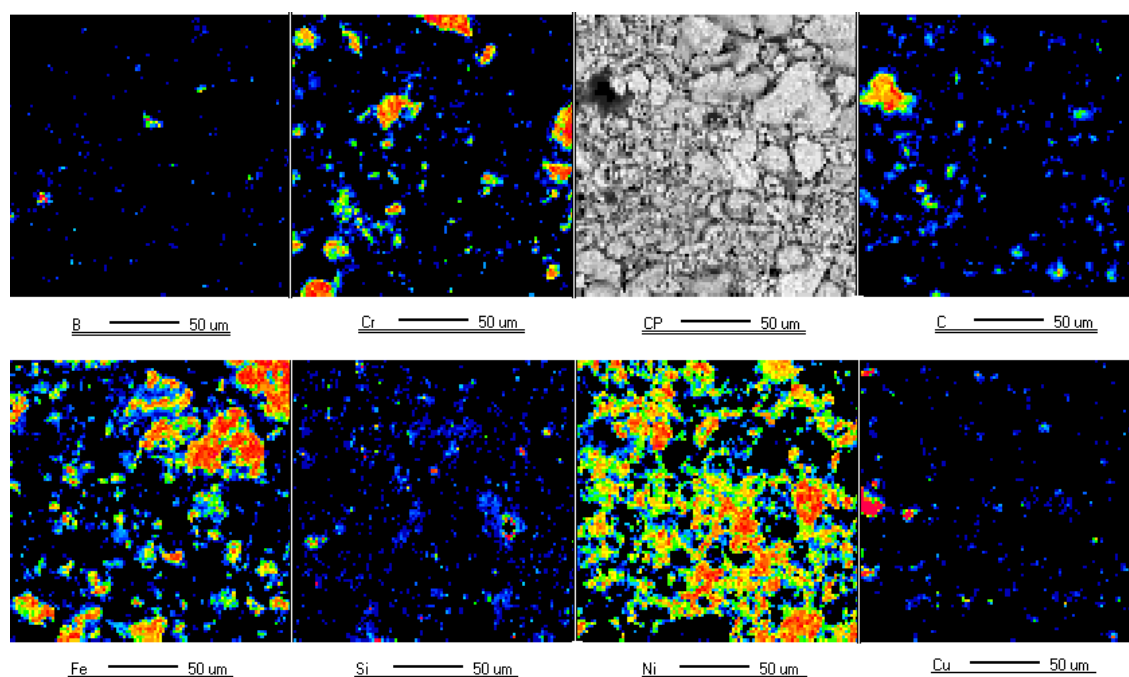


Рисунок 4.18 – Распределение элементов в объеме порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации, длительностью 3 мин

Внимательное изучение частиц порошка показало, что они представляют собой «слоеный пирог» с неравномерным распределением элементов на частицах (рисунок 4.19), существуют зоны, которые обогащены хромом, а в других его содержание очень низкое. Предполагается, что никель находится

внутри частицы в виде включений. В данном состоянии никель и хром могут давать довольно интенсивные пики на рентгенограммах.

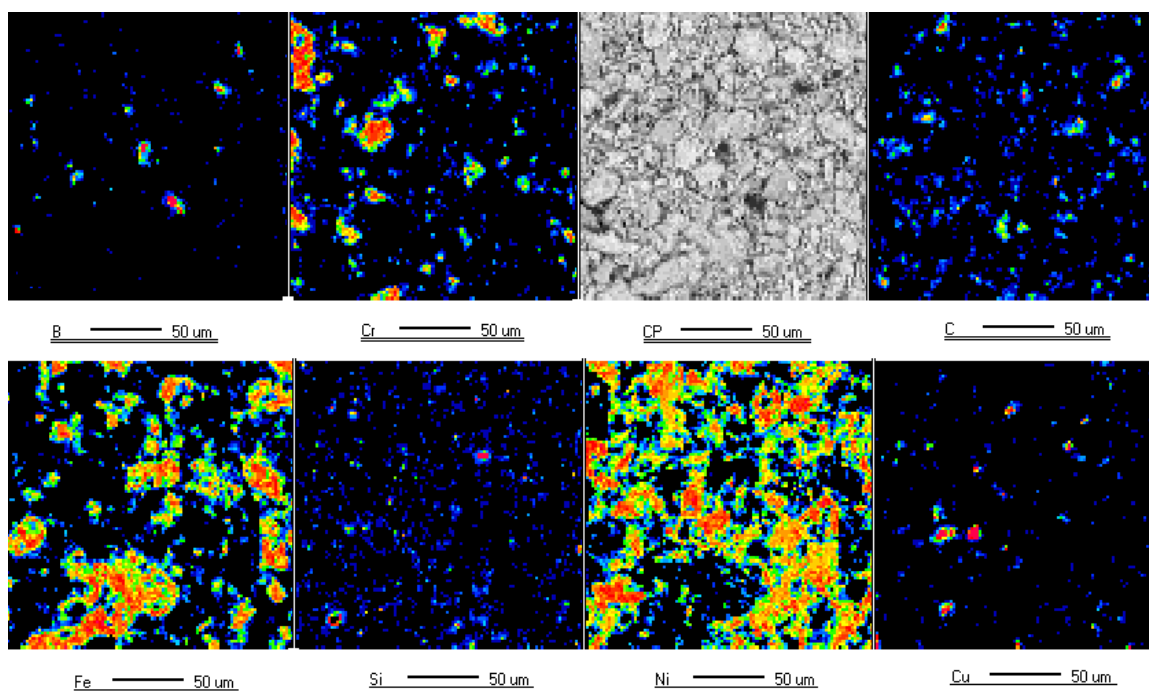


Рисунок 4.19 – Распределение элементов в объеме порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации, длительностью 4 мин

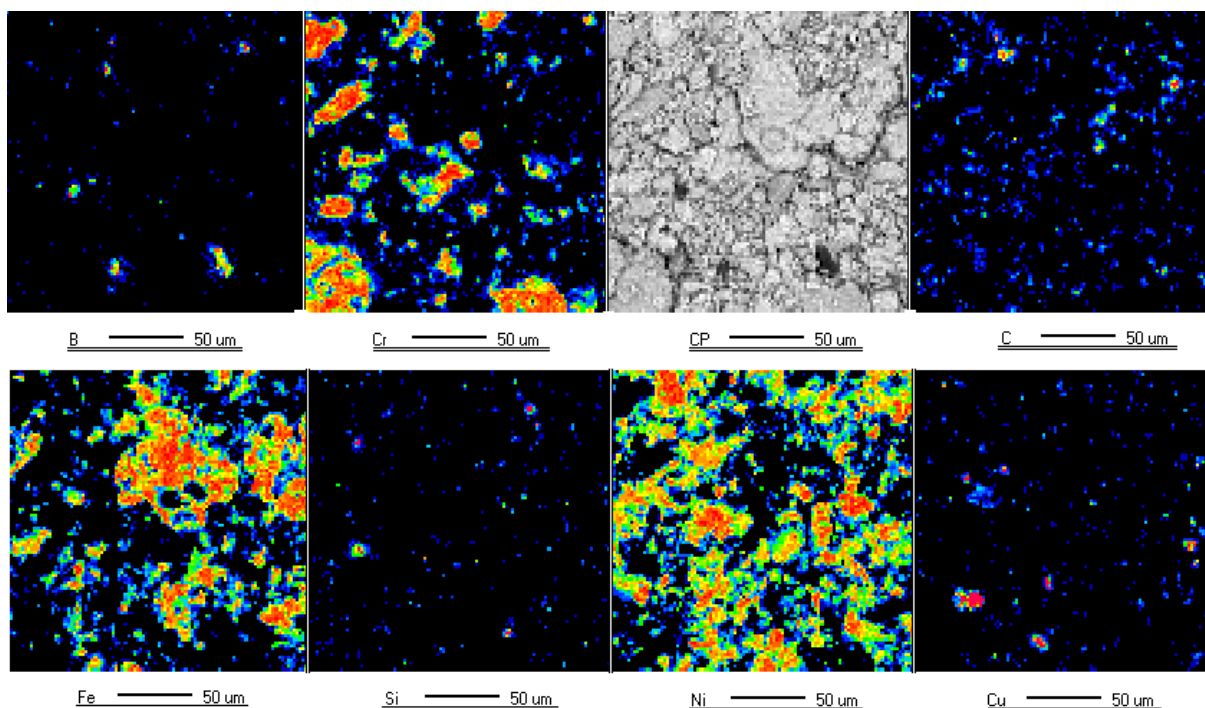


Рисунок 4.20 – Распределение элементов в объеме порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации, длительностью 5 мин

В настоящее время обсуждаются два возможных механизма диффузии при механоактивации. Это межузловая диффузия в момент ударного механического воздействия и диффузия по дефектам решетки (дислокации, вакансии, границы зерен и т.д.). Столкновения между сферами, порошками и стенками реактора повышают температуру порошка и способствуют дальнейшей диффузии [126].

Увеличение времени механоактивации до 5 мин приводит к дальнейшему интенсивному измельчению и растворению хрома, но в частице все еще большая неоднородность в распределении хрома (рисунок 4.20).

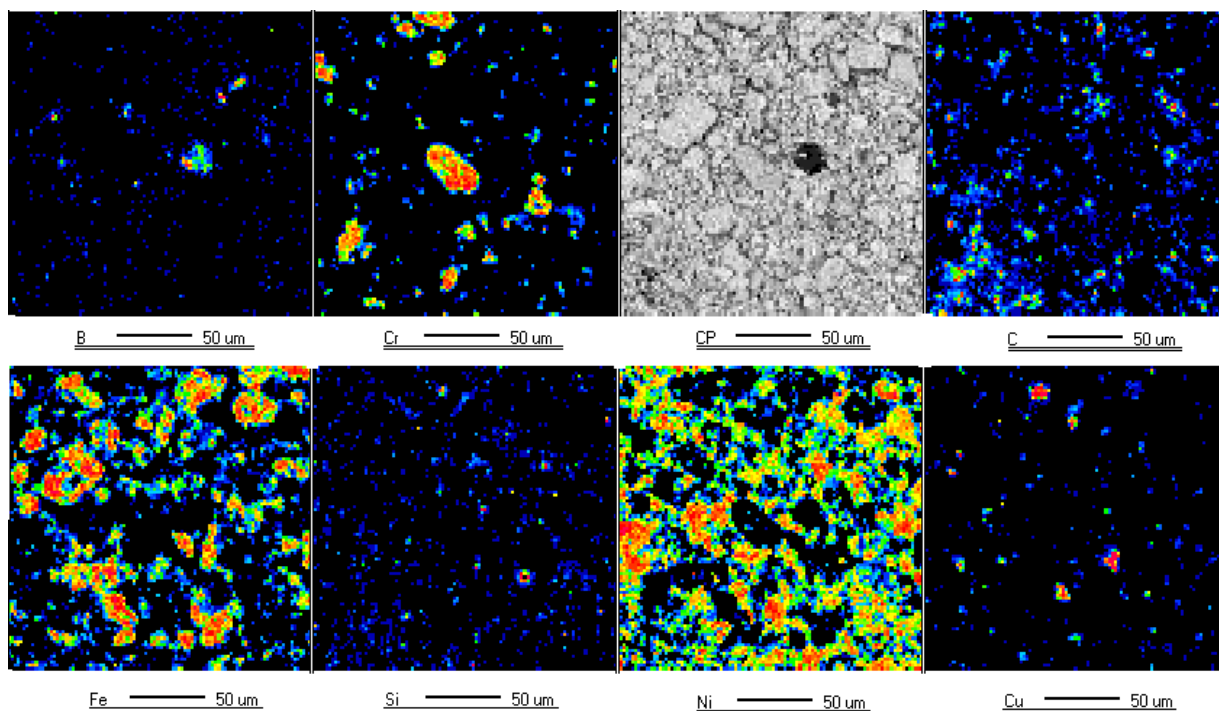


Рисунок 4.21 – Распределение элементов в объеме порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации, длительностью 10 мин

Изображение распределения элементов по частице порошка после 10 мин механоактивации (рисунок 4.21) показывает, что с увеличением времени процесса происходит выравнивание распределения элементов по объему порошка, т.е. распределение становится более равномерным, но, стоит отметить, что все еще присутствуют «всплески» с резким изменением содержания хрома и железа.

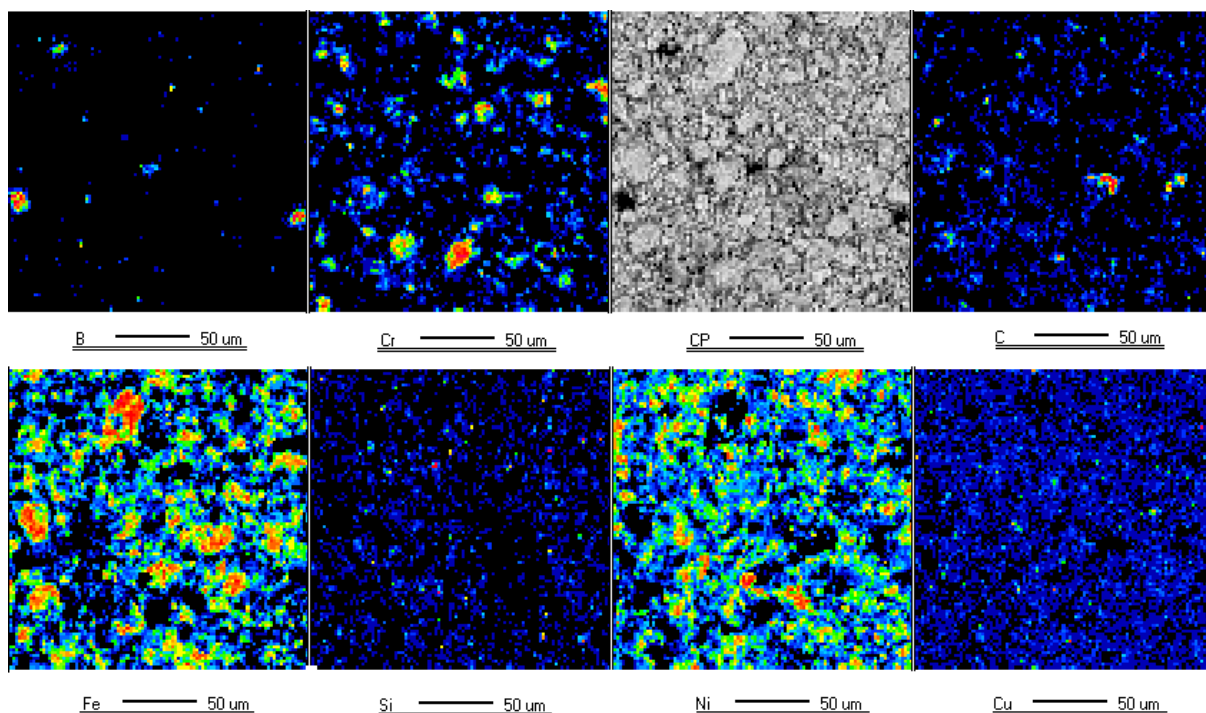


Рисунок 4.22 – Распределение элементов в объеме порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации, длительностью 15 мин

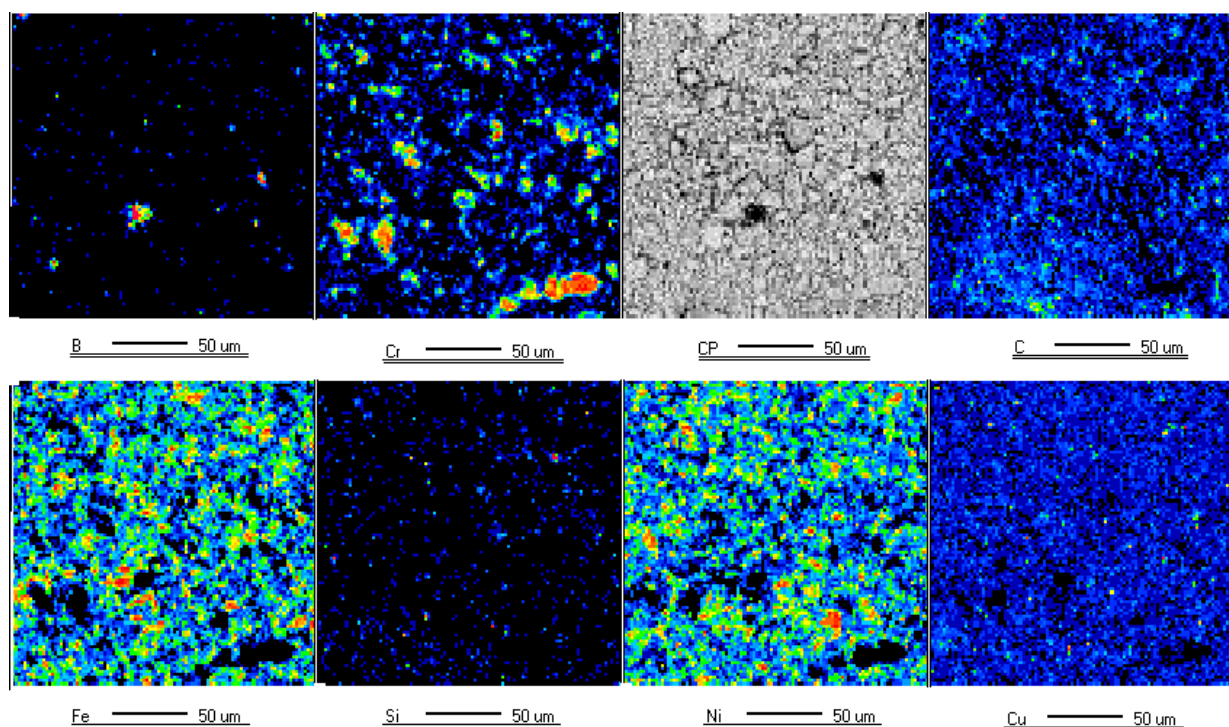


Рисунок 4.23 – Распределение элементов в объеме порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C после механоактивации, длительностью 20 мин

На рисунках 4.22 и 4.23 показано распределение компонентов в объеме порошка сплава после 15 и 20 минут механоактивации, соответственно. Из

приведенных изображений видно, что после 15 минут механического воздействия в порошке нет областей, в которых преобладает тот или иной элемент. Все элементы достаточно равномерно распределены по объему порошка, размер частиц порошка достигает дисперсности, которая в среднем составляет ~10-160 мкм.

Выводы по 4 разделу

Анализ проведенных исследований позволяет установить общие закономерности формирования фазового состава, структуры механохимически активированного сплава, заключающиеся в следующем:

1 При изучении фазовых превращений в порошковой композиции 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C, определили, что после 1 мин механоактивации образуются многочисленные новые фазы и к 20 мин сплав получается многофазным, включающий промежуточные фазы, интерметаллиды, карбиды, бориды.

2 Дифференциальный термический анализ наплавочного порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C подтвердил результаты термодинамического моделирования: температура ванны горелки обеспечивает полное расплавление композиции, которая составляет ~1400 °С.

3 Изучение гранулометрического состава в зависимости от продолжительности механоактивации в интервале времени 1-20 мин позволило установить оптимальное время процесса – 20 мин, при котором размер частиц составляет ~10-160 мкм.

4 Результаты исследования распределения элементов в объеме порошковой смеси 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C в зависимости от продолжительности времени механоактивации подтвердили выбранное оптимальное время процесса, т.к. в течение 20 мин все элементы распределены по объему порошковой смеси в почти полной мере равномерно.

5 АПРОБАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО САМОФЛЮСУЮЩЕГОСЯ ПОРОШКОВОГО НАПЛАВОЧНОГО СПЛАВА 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C МЕТОДОМ ГАЗОПОРШКОВОЙ НАПЛАВКИ

Для апробации многокомпонентного самофлюсующегося порошкового наплавочного сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C методом газопорошкового напыления проведено комплексное исследование процесса, основанное на использовании различных методов, приборов и оборудования. Для этого использовались металлографический, электронно-микроскопический, рентгенофазовый и другие методы для анализа состава, структуры и физико-механических свойств полученных покрытий.

5.1 Физико-химические свойства покрытия

Выполнен комплекс экспериментальных исследований покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C, полученного газопламенным напылением в оптимальных режимах процесса приведенных в разделе 2. Для изучения свойств покрытия проведены структурный анализ и механические испытания [127].

Структура и фазовый состав наплавочного сплава, в отличие от сталей, определяется не только его химическим составом, но и зависит от их способа наплавки, типа наплавленного металла, режима наплавки, условий кристаллизации сварочной ванны.

Для исследования микроструктуры покрытия, получены микроснимки оптического и сканирующего электронного микроскопов, которые представлены на рисунках 5.1, 5.2.

Из рисунка 5.1, где изображены типичные фотографии, полученные с помощью оптического микроскопа при увеличениях $\times 250$ (а), $\times 500$ (б) и $\times 1000$ (в), видно, как в результате наплавки сплав приобрел структуру смеси, состоящей из кристаллов разных типов, и характеризуется перитектическим строением. Смесь, полученная в результате перитектического превращения, характеризуется тем, что более ранняя отделенная фаза окружена более поздней отделенной фазой [128]. Дальнейшие исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа подтверждают предположения, результаты которых приведены на рисунке 5.2.

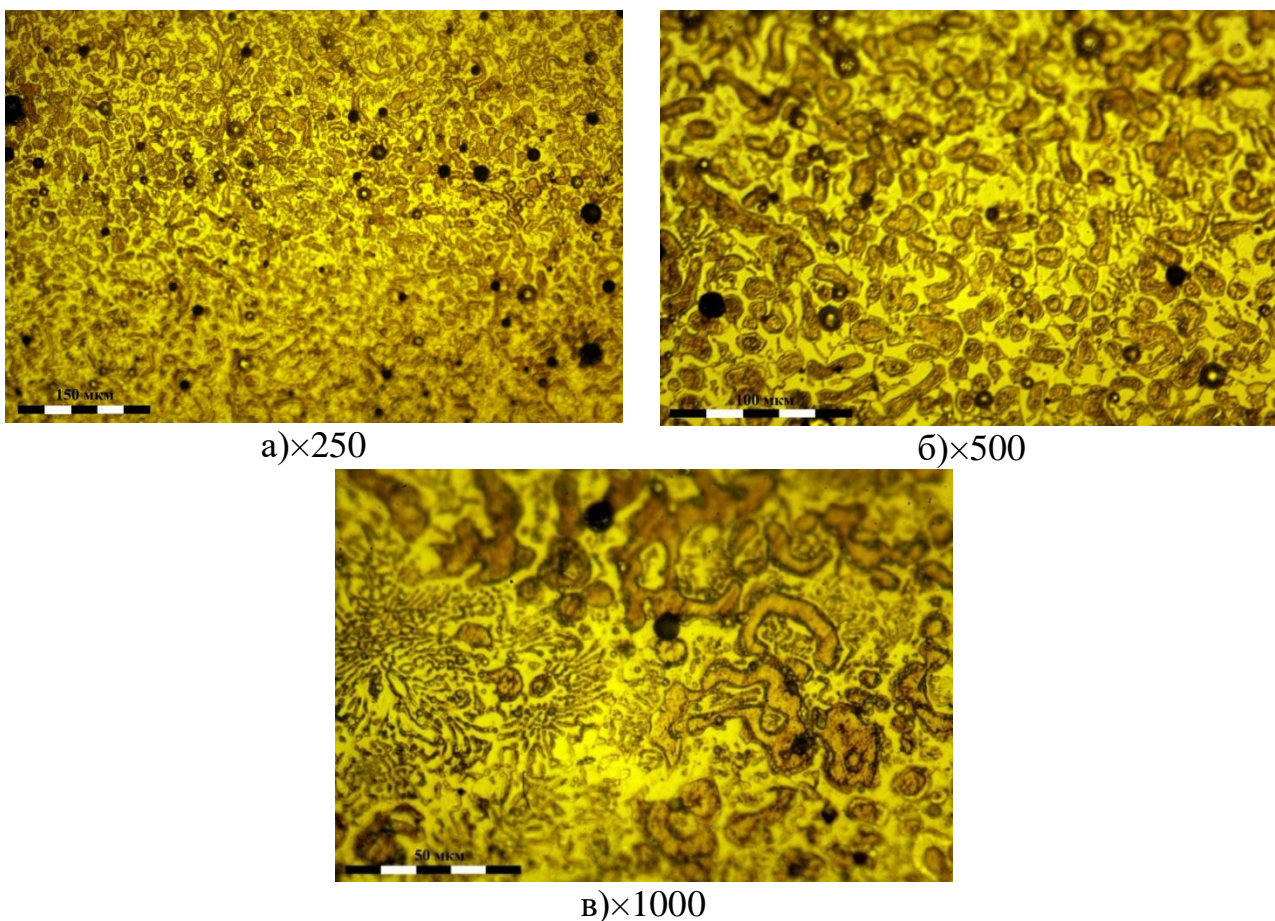


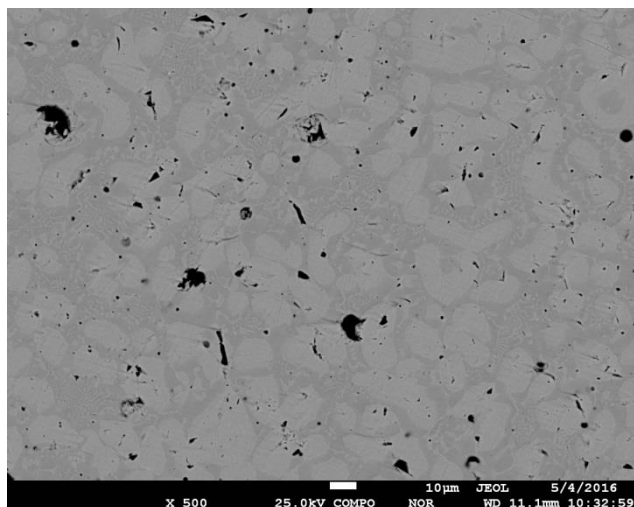
Рисунок 5.1 – Микроструктура поверхности покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C

На рисунке 5.2 (а, б, в) представлены изображения СЭМ с микроструктурами наплавленного покрытия, полученные при увеличениях 500 (а), 1000 (б) и 2000 (в). Видны светлые зерна, размером около 200 мкм, оконтурованные темными оторочками. Исходя из литературных данных, предполагаем, что светлая фаза – мартенсит, а темная оторочка - феррит с частичными включениями ледебурита, образование которого объясняется с содержанием Cr >10% [129].

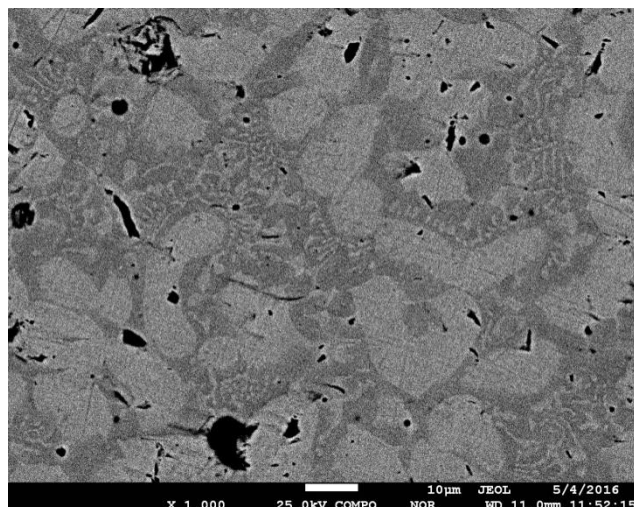
Также в микроструктуре сплава наблюдаются крупные зерна, которые состоят из ультрамелкозернистых субзерен. Полиэдрические зёрна феррита – твёрдый раствор углерода в α -железе и распавшийся аустенит, т.е. мартенсит – предположительно, смесь феррита с карбидами и боридами. Фазы, образующиеся в основном внутри и на границах зерен, частично укрупняются до 1 мкм, образуя блочную структуру.

Микрографический анализ методом СЭМ показывает, что покрытие 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C имеет субмикро-/микроструктуру. Основу покрытия составляет феррит-аустенит/мартенсит, с включениями ледебурита. Легирующие элементы дисперсны и равномерно распределены в сплаве. Фазы, стабилизирующие и упрочняющие основу с сильно развитыми границами зерен и субзерен,

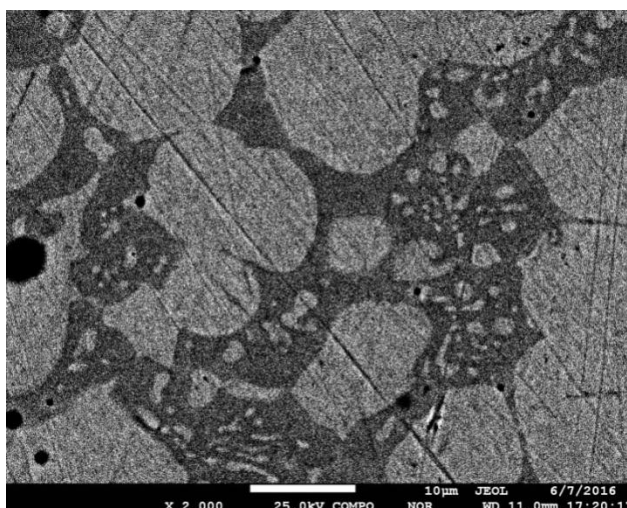
представляют собой ультрадисперсные включения карбидов, боридов, интерметаллических соединений и оксидов, синтезированных при изготовлении порошка и напылении покрытия (рисунок 5.3).



а) ×500



б) ×1000



в) ×2000

Рисунок 5.2 –Микроструктура покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C (СЭМ)

MAP 1

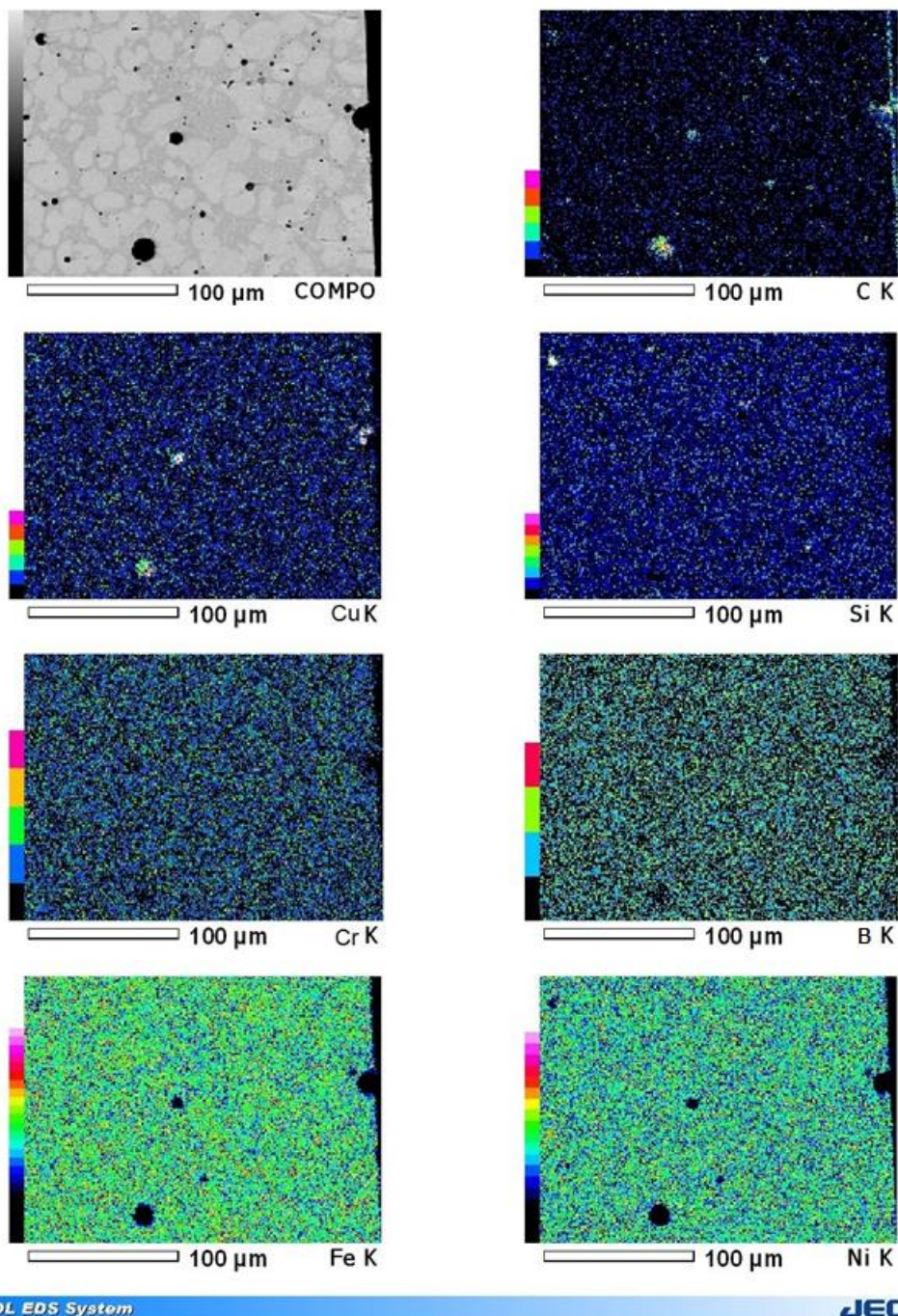
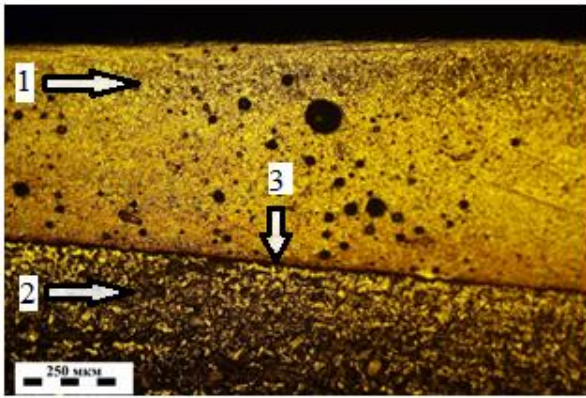
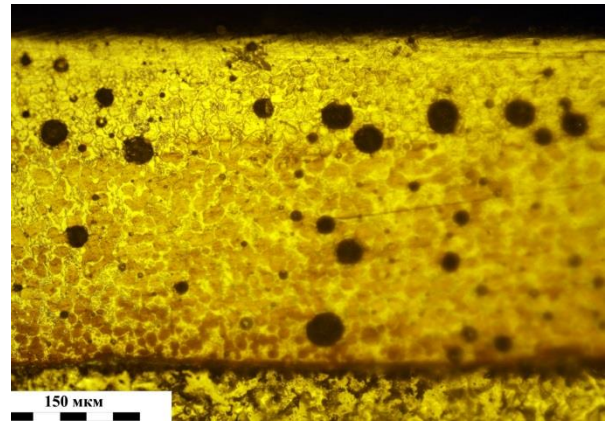


Рисунок 5.3 – Распределение элементов на поверхности покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C (СЭМ)

При изучении границы покрытия с подложкой металлографическим и сканирующим электронным микроскопами (рисунки 5.4, 5.5), покрытие характеризуется качественной сцепляемостью с поверхностью основного металла, которое подтверждается ниже результатами исследования адгезионной прочности по сравнению с прототипом ПГ-Ж14 (рисунок 5.6).



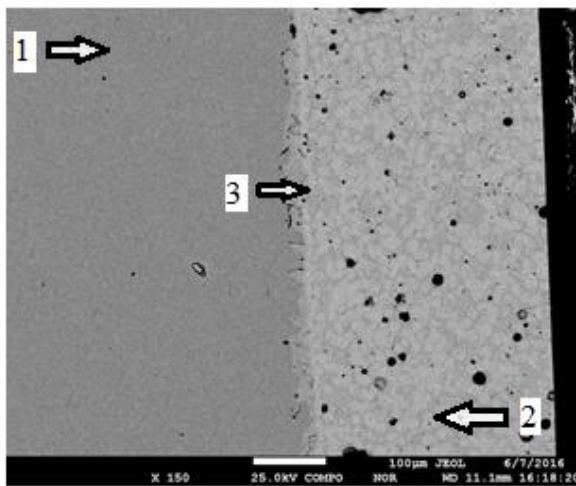
а) $\times 100$



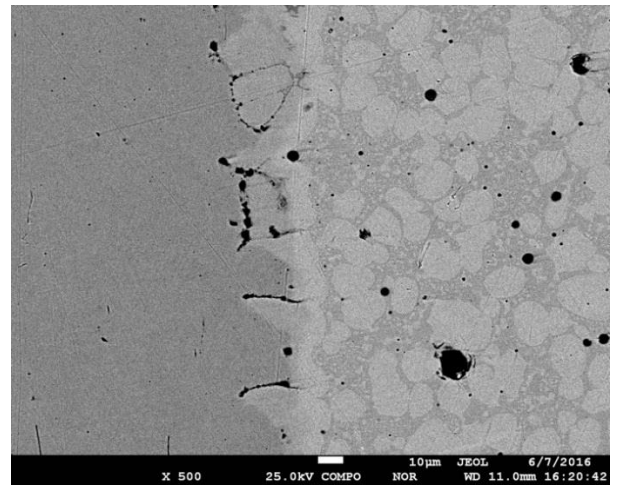
б) $\times 250$

1 – покрытие; 2 – основа; 3 – диффузионный слой

Рисунок 1 – Микроструктура покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C по сечению



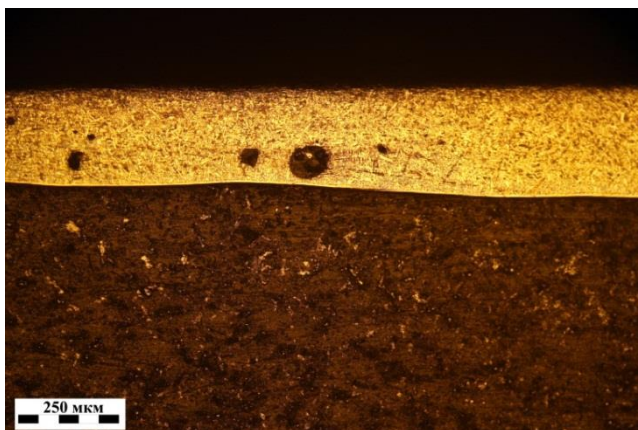
$\times 150$



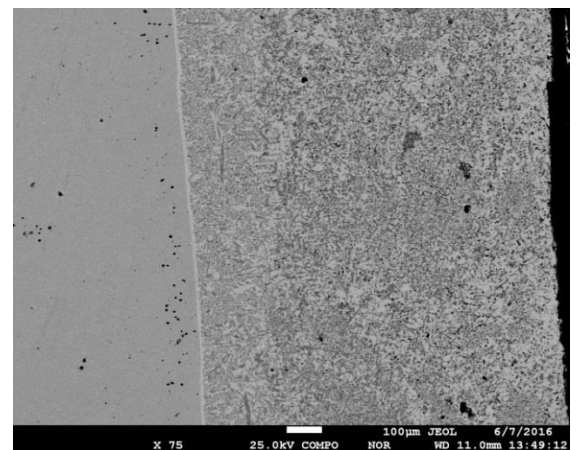
б) $\times 500$

1 – основа; 2 – покрытие; 3 – диффузионный слой

Рисунок 5.5 - Микроструктура покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C по сечению (СЭМ)



а) $\times 100$



б) $\times 250$

Рисунок 5.6 – Микроструктура покрытия прототипа ПГ-Ж14 по сечению

Предполагается, что сцепляемость покрытия с подложкой происходит за счет оплавления поверхности при предварительном нагревании. При этом успевают сформироваться диффузионный слой за счет процесса газопламенного напыления. Слой на границе покрытия характеризуется дисперсным и равномерным распределением элементов – железа, хрома и углерода и т.д., что подтверждают результат *map*-картирования, который представлен на рисунке 5.7.

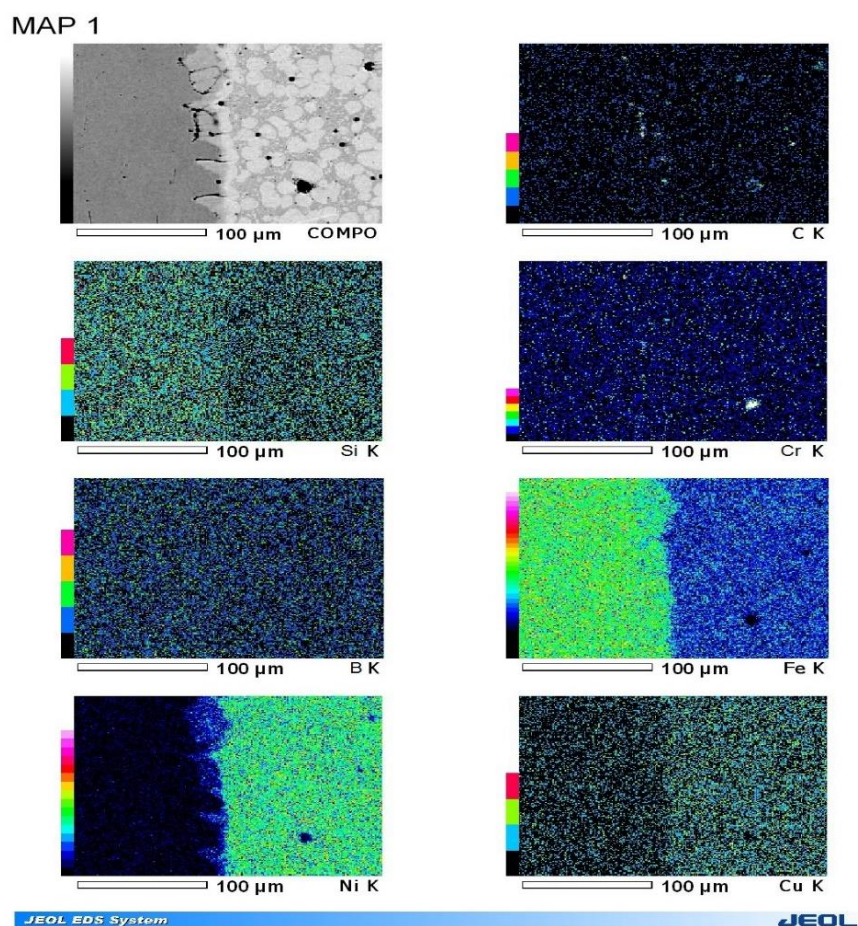
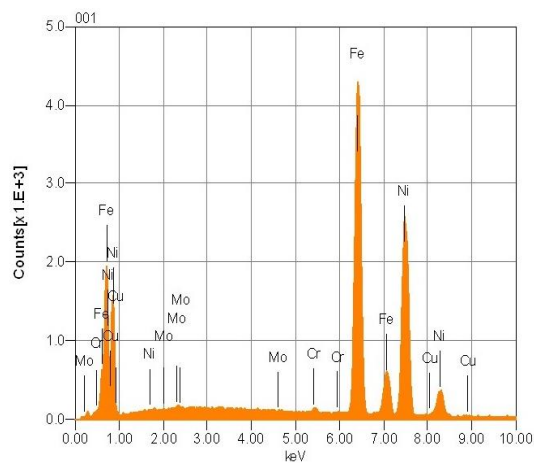
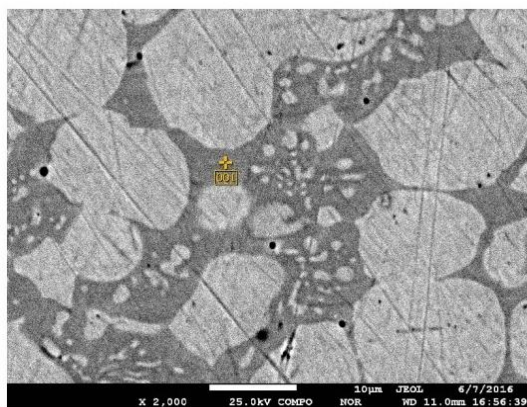


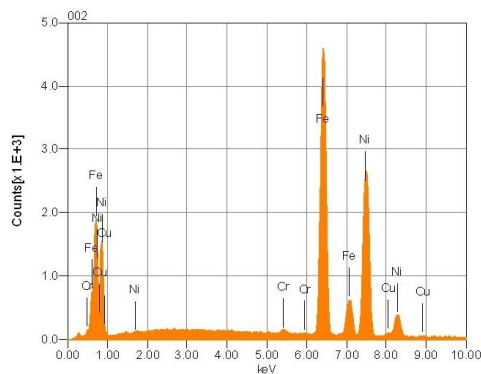
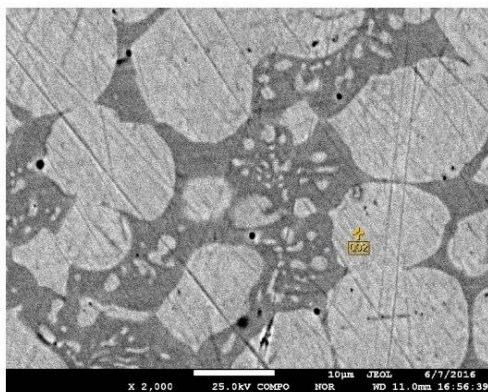
Рисунок 5.7 – Распределение элементов в области границы покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C с подложкой (СЭМ)

Для определения содержания элементов в разных областях наплавленного покрытия был проведен ЭДС-анализ на трех точках, результаты которых иллюстрированы на рисунках 5.8-5.10.



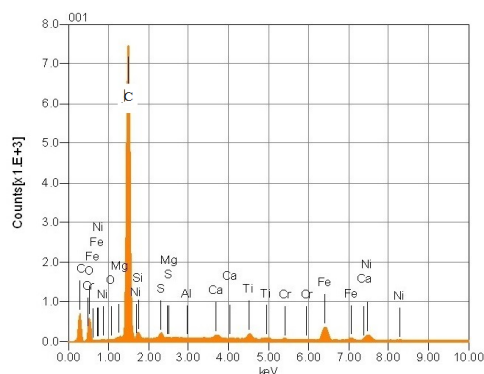
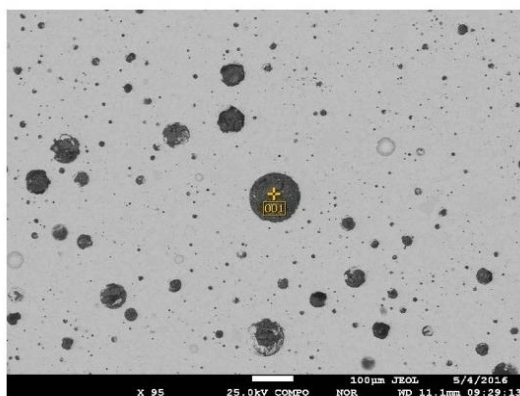
Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
Cr*	0.27	0.30	0.66	15107	0.0024287	K
Fe	51.02	52.38	0.85	2076691	0.4305072	K
Ni	46.79	45.69	1.45	1215554	0.3426508	K
Cu*	1.60	1.45	1.80	36920	0.0114127	K
Mo*	0.31	0.19	1.22	11033	0.0014125	L
Total	100.00	100.00				

Рисунок 5.8 – Точечный химический состав покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C в области № 1



Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
Cr*	0.38	0.42	0.66	22051	0.0035452	K
Fe	50.21	51.53	0.85	2170722	0.4500002	K
Ni	46.90	45.79	1.44	1293827	0.3647151	K
Cu*	2.51	2.27	1.80	61414	0.0189845	K
Total	100.00	100.00				

Рисунок 5.9 – Точечный химический состав покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C в области № 2



Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	39.39	55.60	0.99	90565	0.0048931	K
O	21.90	23.21	1.66	107793	0.0265938	K
Mg*	0.10	0.07	0.33	5441	0.0002454	K
B	27.06	17.01	0.29	1897736	0.0835235	K
Si	1.12	0.68	0.42	59047	0.0027785	K
S	0.81	0.43	0.32	49674	0.0030546	K
Ca*	0.44	0.19	0.42	29497	0.0021698	K
Ti	1.17	0.41	0.52	61882	0.0050232	K
Cr*	0.35	0.11	0.69	15567	0.0015375	K
Fe	4.94	1.50	0.85	172548	0.0219748	K
Ni	2.72	0.79	1.26	69599	0.0120527	K
Total	100.00	100.00				

Рисунок 5.10 – Точечный химический состав покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C в области № 3

С помощью результатов ВДС-анализа подтвердили вышеприведенное предположение о том, что основой покрытия является феррито-мартенситная с включениями ледебурита. При этом следует отметить, что наплавленный сплав имеет мелкозернистую структуру, а пограничные области зерен и сами зерна не загрязнены различными примесями и неметаллическими включениями.

5.2 Результаты исследований механических свойств

Исследование механических свойств износостойкого покрытия проводилось путем измерения твердости, адгезионной прочности наплавленного покрытия.

Твердость покрытия по Виккерсу определялась на шлифе образца с размером толщины покрытия 2 мм по 4-7 измерениям диагонали отпечатка, представленного на рисунке 5.11. Полученные значения твердости наплавленного покрытия приведены на рисунке 5.12, где показано значение твердости на стальной подложке, в диффузионной зоне и на поверхности исследуемого сплава.



Рисунок 5.11 - Размер отпечатка на шлифе образца

Линии, приведенные на графике (рисунок 5.12) показывают, что твердость имеет тенденцию увеличиваться вблизи центра образца, но ее наклон меньше стандартного отклонения, поэтому тенденция не является сильно выраженной. Следует отметить, что твердость металлической подложки уменьшается по направлению к центру образца, это вероятно, из-за тепловых эффектов, создаваемых твердым слоем, и из-за диффузионных процессов на границе покрытие - подложка. Эта тенденция к снижению также не интенсивная.

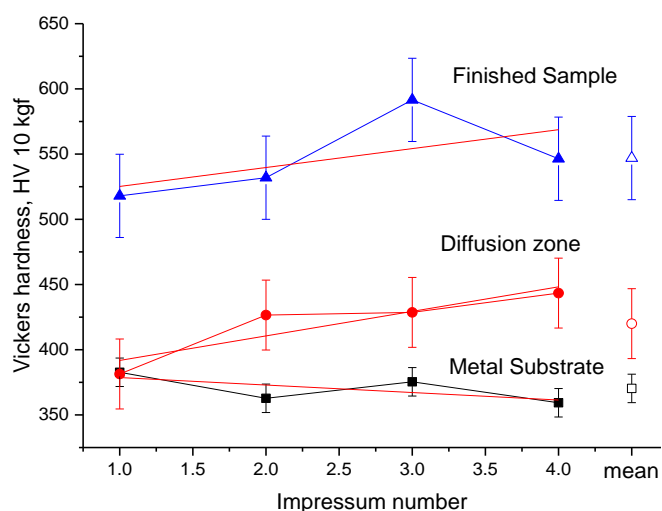


Рисунок 5.12 – Твердость наплавленного износостойкого покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C

Результаты механических испытаний на отрыв покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C приведены в таблице.

Среднее значение предела прочности на отрыв из пяти проведенных испытаний составляет 50,66 МПа, что указывает на высокую сцепляемость наплавленного слоя с основным металлом.

Таблица 5.1 – Результаты механических испытаний на отрыв покрытия 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C

Диаметр штифта, мм	Площадь сечения штифта, мм ²	Максимальная нагрузка, кгс	Предел прочности МПа
5,10	20,42	960	47,01
5,16	20,90	1010	52,68
5,24	21,56	1300	60,30
4,92	19,00	860	45,26
5,02	19,78	950	48,03

Таким образом высокие показатели механических свойств указывают на применимость исследуемого многокомпонентного наплавочного порошкового сплава на основе железа для восстановления деталей подверженных высоким силовым и ударным нагрузкам при атмосферном воздухе за счет самофлюсования бором и кремнием, что показывает отсутствие пор.

5.3 Технологическая схема получения покрытия из самофлюсующегося наплавочного порошкового материала 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C

Суммируя данные исследований приведенных выше, составлена технологическая схема получения покрытия из самофлюсующегося наплавочного порошкового материала 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C, которая приведена на рисунке 5.13.

Разработанная технологическая схема включает следующие операции:

- подготовка шихты, состоящая из порошков следующих элементов в соотношениях, %: Fe –40, Ni – 30, Cr – 16, Cu –5, Si –5, B – 3, C – 1,0;
- механоактивация в планетарной мельнице со скоростью вращения мешалки 1500 об/мин, время обработки – 20 мин;
- конгломерирование механически легированной порошковой композиции с размером частиц 10-20 мкм с последующей термообработкой при температуре 600 °С, длительностью 30 мин;
- измельчение конгломерата в планетарной мельнице в течение 2 мин;
- газопламенное напыление наплавочного порошка с размером частиц 40-160 мкм.

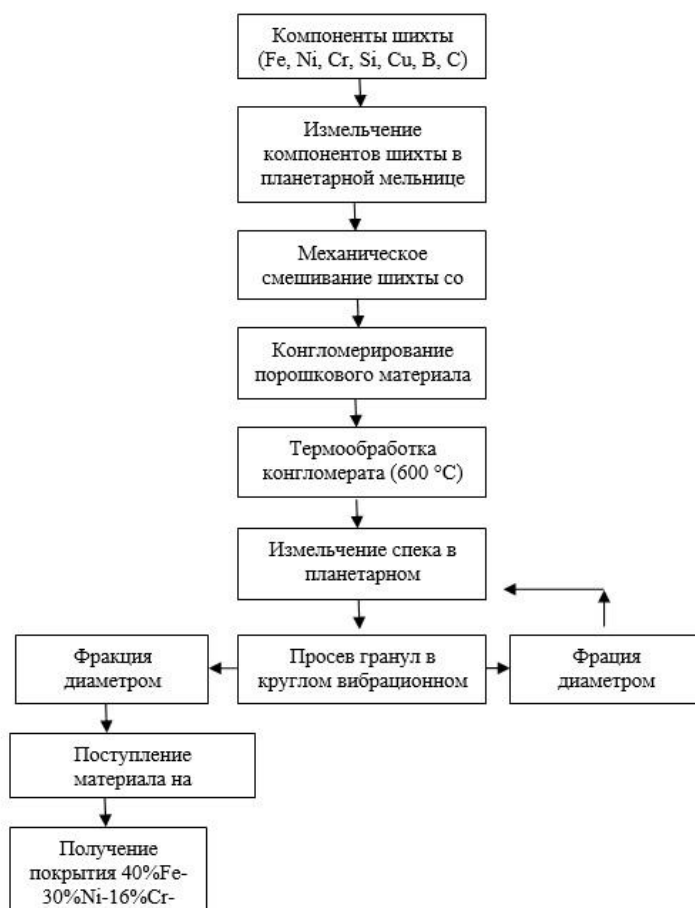


Рисунок 5.13 – Технологическая схема получения покрытия из самофлюсующегося наплавочного порошкового материала 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C

Выводы по 5 разделу

Проведенные исследования позволили установить общие закономерности формирования структуры и механических свойств покрытия, полученного газопламенным напылением, заключающиеся в следующем:

1. Металлографический и микроскопический анализы позволили определить субмикро-/микроструктурную структуру покрытия. *map*-картирование установило, что распределение элементов по объему покрытия и на границе наплавки с подложкой равномерное.

2. Результаты исследований механических свойств покрытия установили значение предела прочности на отрыв, составляющее 50,66 МПа и твердость - 546,96 HV.

3. На основе результатов проведенных исследований разработана технологическая схема получения покрытия из самофлюсующегося наплавочного порошкового материала 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Рассчитаны политермические разрезы фазовой диаграммы системы 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C для определения температур эвтектики, фазовых превращений и массовых и объемных долей фаз (α , Cr_2B , β_1 , β_2 , C , M_2B , Fe_8Si_2C , γ , M_7C_3 , L) в исследуемом сплаве. Результаты исследований политермических разрезов обоснован выбор состава самофлюсующегося наплавочного сплава, в котором все компоненты полностью растворяются в жидкой фазе при ~ 1200 °С. Построена зависимость массовой доли твердых фаз от температуры в сплаве 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C в процессе неравновесной и равновесной кристаллизации. Показано, что сплав данной группы заканчивает неравновесную кристаллизацию примерно при температуре 920 °С с образованием фаз $L + \beta_2 + FeB + C + M_2B$.

2 Установлены оптимальные время – 20 мин и доза энергии – не менее 150-170 кДж/г, процесса механоактивации, при котором размер частиц порошковой смеси составляет ~ 10 -160 мкм и элементы в объеме порошковой композиции распределены равномерно. Для укрупнения размера частиц до 60-140 мкм предложено применение метода конгломерирования с использованием в качестве связующего вещества - 5% жидкое стекло.

3 Установлены общие закономерности формирования фазового состава, структуры порошкового сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при механоактивации. При изучении фазовых превращений в порошковой композиции, определили, что после 1 мин механоактивации образуются фазы и к 20 мин сплав сохраняется многофазным, включающим промежуточные фазы, интерметаллиды, карбиды, бориды. Дифференциально-термический анализ наплавочного порошка 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C подтвердил результаты термодинамического моделирования: температура ванны горелки обеспечивает полное расплавление композиции, которая составляет ~ 1400 °С.

4 Установлены общие закономерности морфологических изменений порошкового сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C при механоактивации. Изучение гранулометрического состава в зависимости от продолжительности механоактивации в интервале времени 1-20 мин позволило установить оптимальное время процесса – 20 мин, при котором размер частиц составляет ~ 10 -160 мкм. Результаты исследования распределения элементов в объеме порошковой смеси в зависимости от продолжительности механоактивации подтвердили выбранное оптимальное время процесса, т.к. в течение 20 мин все элементы распределены по объему порошковой смеси в полной мере равномерно.

5 Установлены общие закономерности формирования структуры и механических свойств покрытия, полученного газопламенным напылением. С помощью металлографического и микроскопического анализов определена феррито-аустенитная с включениями ледебурита мелкозернистая структура

покрытия. *tap*-картирование установило, что распределение элементов по объему покрытия и границы наплавки с подложкой равномерное. Результаты исследований механических свойств покрытия установили значение предела прочности на отрыв, составляющее 50,66 МПа и твердость - 546,96 НV.

6 Разработана технологическая схема получения покрытия из самофлюсующегося наплавочного порошкового сплава 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C, показывающая возможность применения метода механоактивации при получении наплавочных материалов для газотермического напыления.

Полученные результаты являются важными для развития фундаментальных и прикладных представлений физико-химических и структурных превращений в многокомпонентной системе на основе железа при механоактивации в получении наплавочного сплава для газотермического напыления.

Оценка полноты решения поставленных задач. Итогом проведенных исследований являются новые результаты, составляющие физико-химические основы нового самофлюсующегося наплавочного сплава на основе железа для восстановления деталей подверженных высоким и силовым нагрузкам. Исследована возможность применения метода механоактивации для получения наплавочного сплава. Определен оптимальный состав самофлюсующегося наплавочного сплава на основе железа с изучением физико-химических превращений методом термодинамического моделирования. Определены оптимальные технологические параметры процесса механоактивации для получения самофлюсующегося порошкового наплавочного сплава на основе железа для газопламенного напыления. Изучены структурные и физико-химические превращения в многокомпонентной порошковой композиции на основе железа в зависимости от технологических параметров механоактивации. Проведено апробирование самофлюсующегося порошкового наплавочного сплава на основе железа методом газопламенного напыления с исследованием физико-химических, структурных особенностей и механических свойств. Разработана технология получения самофлюсующегося порошкового наплавочного материала на основе железа для восстановления деталей, подверженных высоким силовым и ударным нагрузкам методом механоактивации.

Поставленные задачи исследования решены полностью.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов. Совокупность результатов проведенных теоретических и экспериментальных исследований будет способствовать разработке новых перспективных наплавочных сплавов на основе железа, обладающих высоким уровнем эксплуатационных характеристик и предназначенных для применения в ремонтном производстве машиностроительной отрасли методом механоактивации. Полученный самофлюсующийся наплавочный сплав 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C прошел опытно-экспериментальное апробирование и подтверждается актом о проведении экспериментальных

испытаний результатов научно-исследовательской работы. Показано, что использование нового самофлюсующегося наплавочного порошкового сплава обеспечивает пробег грузового вагона на два и более плановых ремонта. Это указывает на годность разработанного наплавочного порошкового материала на основе железа для ремонта деталей железнодорожного транспорта, в частности автосцепных устройств, методом газопламенного напыления.

Выше перечисленные данные подтверждены в акте (Приложение А).

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Проведенные исследования в области поставленных задач обеспечивают получение нового самофлюсующегося наплавочного порошкового материала 40%Fe-30%Ni-16%Cr-5%Cu-5%Si-3%B-1%C для газотермического напыления. Разработанный технологический процесс, позволяющий применять механоактивацию, имеет технологическое преимущество перед существующими технологиями на базе традиционного металлургического способа. Разработанный новый состав порошка и использованный способ механоактивации позволяет получать в дальнейшем покрытие с твердостью 546,96 HV, которое превосходит прототип и имеет высокий потенциал применимости.

Результаты исследования обладают новизной, практической ценностью, значительно дополняют существующие представления о механизме механоактивации многокомпонентных порошков и могут быть использованы для решения подобных задач. Проведенный обзор научно-технической литературы позволяют сделать вывод о том, что работа соответствует современному научно-техническому уровню. Основные результаты исследований опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ККСОН, а также статья в журнале с ненулевым импакт-фактором (входящем в базу данных Scopus) (Приложения Б, В).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Рябцев И.А., Сенченков И.К. Теория и практика наплавочных работ. - К.: «Екотехнология», 2013. - 400 с.
- 2 Криворогова А.С., Ильиных Н.И., Ильиных С.А., Гельчинский Б.Р. Теоретическое и экспериментальное исследование самофлюсующихся материалов на основе никеля // Расплавы. - 2020. - № 1. - С. 87–97.
- 3 Simunovic K., Saric T., Simunovic G. Different Approaches to the Investigation and Testing of the Ni-Based Self-Fluxing Alloy Coatings - A Review. Part 1: General Facts, Wear and Corrosion Investigations // Tribology Transactions. - 2014. - Vol. 57, Iss. 6. – P. 955-979.
- 4 Zimogliadova T.A., Bataev A.A., Lazurenko D.V., Bataev I.A., Bataev V.A., Golkovskii M.G. and others. Structural characterization of layers fabricated by non-vacuum electron beam cladding of Ni-Cr-Si-B self-fluxing alloy with additions of niobium and boron // Materials today communications. - 2022. - Vol. 33. - P. 1-10.
- 5 Хасуй А. Наплавка и напыление // пер. с яп. В.Н.Попова; под ред. В.С. Степина, Н.Г. Шестеркина. – М.: Машиностроение. - 1985. – 240 с.
- 6 Корнилов И.И. Железные сплавы. Том 2. Твердые растворы железа. – М.-Ленинград: Издательство АН СССР, 1951. – 223 с.
- 7 Евдокимов Ю.А., Браун Э.Д., Корнев В.И. Проблема триботехники на железнодорожном транспорте. Методы решения // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2000. - № 3. – С. 19-21.
- 8 Цветкова Г.В. Структурно-фазовые превращения в объеме наплавочных материалов как способ повышения износостойкости деталей: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09. – Санкт-Петербург, 2010. – 209 с. – Инв. № 04201100701.
- 9 ГОСТ 28377-89 Порошки для газотермического напыления и наплавки. Типы. – М.: Стандартинформ, 2008. – 8 с.
- 10 Dong X.Y., Luo X.T., Zhang S.L. et al. A Novel Strategy for Depositing Dense Self-fluxing Alloy Coatings with Sufficiently Bonded Splats by One-Step Atmospheric Plasma Spraying // J Therm Spray Tech. 29 (2020). – P. 173–184. <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00943-4>.
- 11 Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий: монография. - Могилев: Белорус.-Рос.ун-т, 2013. – 215 с.
- 12 Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств механически легированных материалов: монография. – Могилев: Белорус.-Рос. ун-т, 2016. – 420 с.
- 13 Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46, № 1–2. – P. 1–184.
- 14 Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 306 с.
- 15 Benjamin J.S. Fundamentals of mechanical alloying // Materials Science Forum. – 1992. – Vol. 88–90. – P. 1–18.

- 16 Патент 2038406 Российская Федерация. Смесь для нанесения покрытий / Тютюрев В.В., Горячев О.Н. - опубл. 27.06.1995 г. – 3 с.
- 17 ГОСТ 21.448-75. Порошки из сплавов для наплавки. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1975. – 15 с.
- 18 ТУ 19-4206-139-86. Наплавочный сплав ПГ-Ж14. Технические условия.
- 19 Макаров А.В. Наноструктурирующая фрикционная обработка углеродистых и низколегированных сталей // В кн. Перспективные материалы: учебное пособие / под ред. Д.Л. Мерсона. Тольятти: ТГУ. – 2011. – Т. IV.- 434 с.
- 20 Зенин Б.С., Овечкин Б.Б. Современные технологии модифицирования поверхности и нанесения покрытий: учебное пособие. Томск: ТПУ. – 2008. – 75 с.
- 21 Афанасьев В.К. и др. Наплавочные сплавы: Учебное пособие. - Кемерово: КузГТУ. – 2005. – 243 с.
- 22 Киффер Р., Шварцкопф П. Твёрдые сплавы - М.: Metallurg-издат, 1957. – 664 с.
- 23 Киффер Р., Бенезовский Ф. Твёрдые материалы. - М.: Metallurgiya, 1968. - 384 с.
- 24 ГОСТ 21448-75. Порошки из сплавов для наплавки. Технические условия. – 14 с.
- 25 Крагельский И.В. Трение и износ. – М.: Машиностроение, 1968. – 480 с.
- 26 Любарецкий И.М., Палатник Л.С. Металлофизика трения. - М.: Metallurgiya, 1976. - 176 с.
- 27 Будинаки К. Дж. Трибология. Исследования и приложения. Опыт США и СНГ. - М.: Машиностроение, 1993. - 412 с.
- 28 G. Sam, M. Kosak. Progress in joining of advanced materials // International Materials Reviews. – 1998. – Vol. 43, Iss. 1. – P. 1-44.
- 29 P.L. Hurricks. Some aspects of the metallurgy and wear resistance of surface coatings // Wear. – December 1972. – Vol.22, Iss. 3. - P. 291-320.
- 30 B. Huang, Ch. Zhang, G. Zhang, H. Liao. Wear and corrosion resistant performance of thermal-sprayed Fe-based amorphous coatings: A review // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 377. – P. 124896. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124896>.
- 31 P. Novak and etc. Solutions of Critical Raw Materials Issues Regarding Iron-Based Alloys // Materials. – 2021. – 14 (4). – P. 899. <https://doi.org/10.3390/ma14040899>.
- 32 Денисова Н.Е., Шорин В.А., Гонтарь И.Н., Волчихина Н.И., Шорина Н.С. Триботехническое материаловедение и триботехнология: учеб. пособие. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. – 248 с.
- 33 I.V. Kragelsky, V.V. Alisin. Tribology: lubrication, friction, and wear. - London: Professional Engineering Pub. Moscow: Mir Publishers, 2001. – 948 p.
- 34 Simunovic K., Havrlisan S., Saric T., Vukelic D. Modeling and Optimization in Investigating Thermally Sprayed Ni-Based Self-Fluxing Alloy Coatings: A Review // Materials. – 2020. – 13 (20). – P. 4584. <https://doi.org/10.3390/ma13204584>.

35 G. Xu, M. Kutsuna, Z. Liu, H. Zhang. Characteristics of Ni-based coating layer formed by laser and plasma cladding processes // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 417. – P. 63-72.

36 G. Xu, M. Kutsuna, Z. Liu. CO₂ laser cladding and plasma cladding of Ni-based alloy powder on the SUS316LN stainless steel // *JSME International Journal: C*. – 2006. – Vol. 49, Is. 2. – P. 370-378.

37 Gómez-del Río T. et al. Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – Vol. 204, Is. 1-3. – P. 304-312.

38 Колмакова Т.Г. Газопорошковая наплавка направляющих аппаратов центробежных насосов // *Сборник материалов региональной научно-практической конференции молодых учёных «Перспективы развития АПК в работах молодых ученых»*. Тюмень, 2014. – С. 219-221.

39 Банных О.А. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. – *Металлургия*, 1986. – 440 с.

40 Lemire R.J., Berner U., Musikas C., Palmer D.A., Taylor P., Tochiyama O., Perrone J. *Chemical Thermodynamics of Iron, Part I*. - Boulogne-Billancourt (France): OECD, Chemical Thermodynamics (OECD, TDB-NEA), 2013(Vol. 13a). – 1126 p.

41 Lemire R.J., Palmer D.A., Taylor P., Schlenz H., Ragoussi M.-E. *Chemical Thermodynamics of Iron, Part II*. - Boulogne-Billancourt (France): OECD, Chemical Thermodynamics (OECD, TDB-NEA), 2020, Vol. 13b. - 921 p.

42 Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф., Маркова Л.В. Порошковые материалы на основе железа. – Минск: Тонпик, 2004. – 228 с.

43 Ильиных Н.И., Куликова Т.В., Моисеев Г.К. Состав и равновесные характеристики металлических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 237 с.

44 Kaufman L., Cohen M. The martensitic transformation in the iron-nickel system // *JOM*. – 1956. – Т. 8, №. 10. – С. 1393-1401. <https://doi.org/10.1007/BF03377892>.

45 Yang C.W., Williams D.B., Goldstein J.I. A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (< 400 C) // *Journal of phase equilibria*. – 1996. – Т. 17, №6. – С. 522-531.

46 Van Der Woude F. et al. Phase diagram of the order-disorder transition in Ni₃Fe // *Acta Metallurgica*. – 1981. – Т. 29, №7. – С. 1255-1262.

47 Silman G. I. Compilative Fe–Ni phase diagram with author’s correction // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2012. – Т. 54, №3. – С. 105-112.

48 Xiong W. et al. Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe-Cr system // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2010. – Т. 35, № 2. – С. 125-152.

49 Jacob A., Povoden-Karadeniz E., Kozeschnik E. Revised thermodynamic description of the Fe-Cr system based on an improved sublattice model of the σ phase // *Calphad*. – 2018. – Т. 60. – С. 16-28.

- 50 Ohnuma I. et al. Experimental and thermodynamic studies of the Fe–Si binary system // *ISIJ international*. – 2012. – Т. 52, №. 4. – С. 540-548.
- 51 Kubaschewski O. Iron-Binary phase diagrams. – Springer Science & Business Media, 2013. – 185 p.
- 52 Rix W. Über Eisensilicide: Züchtung von β -FeSi₂-Einkristallen durch chemischen Transport, strukturelle und physikalische Charakterisierung. – 2001. – 118 p.
- 53 Il'Inskii A. et al. Structural properties of liquid Fe–Si alloys // *Journal of non-crystalline solids*. – 2002. – Т. 306, №1. – С. 90-98.
- 54 Angus H. T. Cast iron: physical and engineering properties. – Elsevier, 2013. – 554 p.
- 55 Stepovich M. A. Features of structural changes due to the formation of the boride crystal structure in steels // *Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2011. - Vol. 5, № 2. – P. 298-304.
- 56 Kraposhin V. S. et al. Arrangement of collective B12 atoms in the crystal structure of γ -Fe and effect of boron on the hardenability of steel // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2018. – Т. 60, №1. – С. 63-71.
- 57 Ghali S. N. et al. Influence of boron additions on mechanical properties of carbon steel // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. – 2012. – Т. 11, №. 10. – С. 995-999.
- 58 Mazur A., Gasik M. M., Mazur V. I. Thermal analysis of eutectic reactions of white cast irons // *Scandinavian journal of metallurgy*. – 2005. – Т. 34, №. 4. – С. 245-249.
- 59 Давыдов С. Диаграмма состояния сплавов системы «железо–карбид ϵ -Fe₂C». – Litres, 2021. – 276 p.
- 60 Kondrat'ev S.Yu., Kraposhin V.S., Anastasiadi G.P., Talis A.L. Experimental observation and crystallographic description of M7C₃ carbide transformation in Fe–Cr–Ni–C HP type alloy // *Acta Materialia*. - Volume 100, November 2015. – P. 275-281.
- 61 Chen Q., Jin Z. The Fe-Cu system: A thermodynamic evaluation // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1995. – Т. 26, №. 2. – С. 417-426.
- 62 Turchanin M. A., Agraval P. G., Nikolaenko I. V. Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system // *Journal of phase equilibria*. – 2003. – Т. 24, №. 4. – С. 307-319.
- 63 Fauchais P., Montavon G. & Bertrand G. From Powders to Thermally Sprayed Coatings // *J Therm Spray Tech*. – 2010. - № 19. - P. 56–80. <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9435-x>.
- 64 L. Pawlowski. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. - John Wiley & Sons, 2008. – 656 p.
- 65 H. Herman. Powders for Thermal Spray Technology // *KONA Powder and Particle Journal*. – 1991. – Vol. 9. – P. 187-199.

66 Fauchais P., Montavon G. & Bertrand G. From Powders to Thermally Sprayed Coatings. // J Therm Spray Tech. – 2010. – 19. – P. 56–80. <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9435-x>.

67 Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46, № 1–2. – P. 1–184.

68 Zhang D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling // Progress in Materials Science. – 2004. – Vol. 49, № 3–4. – P. 537–560.

69 Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых тел // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203–216.

70 Бутягин П.Ю. Физические и химические пути релаксации упругой энергии в твердых телах. Механохимические реакции в неорганической химии / П.Ю. Бутягин // Механохимический синтез в неорганической химии: сб. науч. тр. – Новосибирск, 1991. – С. 32–52.

71 Г.Ф. Ловшенко, Ф.Г. Ловшенко. Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов. – Могилев: Беларус.-Рос.ун-т, 2005. – 276 с.

72 Г.Ф. Ловшенко, Ф.Г. Ловшенко, Б.Б. Хина. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов: монография. – Могилев: Беларус.-Рос.ун-т, 2008. – 679 с.: ил.

73 Ф.Г. Ловшенко. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы. – М.: Гомель: Энергоатомиздат, 2004. – 350 с.

74 Ф.Г. Ловшенко. Нанокоспозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения. – Гродно: ГрГУ, 2006. – 403 с.

75 С. В. Авдейчик и др. Трибохимические технологии функциональных композиционных материалов. Ч. 1: Модельные представления. - Гродно: ГГАУ, 2007. – 320 с.

76 С.В. Авдейчик и др. Трибохимические технологии функциональных композиционных материалов. Ч. 2: Технология и опыт применения. – Гродно: ГГАУ, 2008. – 399 с.

77 Ф.Г. Ловшенко. 50 лет порошковой металлургии в Беларуси. История, достижения, перспективы. – Минск: ГНПО порошковой металлургии, 2010. – 632 с.

78 Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys / Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2014. – С. 218.

79 H. Hu, Q. Chen, Zh. Yin, P. Zhang, J. Zou, H. Che. Study on the kinetics of thermal decomposition of mechanically activated pyrites // Thermochimica Acta. - 1 July 2002. – Vol. 389, Iss. 1–2. – P. 79–83.

80 G. Mucsi. A review on mechanical activation and mechanical alloying in stirred media mill // Chemical Engineering Research and Design. - 2019. – Vol. 148. – P. 460–474.

81 Benjamin J.S. Fundamentals of mechanical alloying // Materials Science Forum. – 1992. – Vol. 88–90. – P. 1–18.

82 R. B. Schwarz, C.C. Koch. Formation of amorphous by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics // *App. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 49, № 3. – P. 146–148.

83 К.Б. Герасимов. Образование и разложение фаз при механическом сплавлении // *Механохимический синтез в неорганической химии: сб. науч. тр.* – Новосибирск, 1991. – С. 205 – 214 с.

84 П.А. Витязь, Ф.Г. Ловшенко, В.А. Старенченко. Роль неравновесных дефектов деформационной природы в формировании структуры сплавов при механическом легировании // *Материалы, технологии, инструменты.* – 1996. – № 4. – С. 88–91.

85 Л. Х. Балдаев, В. Н. Борисов, В. А. Вахалин. Газотермическое напыление. – М.: Общество с ограниченной ответственностью «Старая Басманная», 2015. – 540 с. – ISBN 978-5-906470-45-4. – EDN VTSNCV.

86 Коробов Ю.С., Панов В.И., Разиков Н.М. Анализ свойств газотермических покрытий: в 2 ч. – Основные методы и материалы газотермического напыления. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. - Ч. 1. - 80 с. ISBN 978-5-7996-1966-4 (ч. 1).

87 Siegmann S., Abert C. 100 years of thermal spraying: About the inventor Max Ulrich Schoop // *Surf. Coat. Technol.* 2013. - № 220.- P. 3–13.

88 Руководство для инженеров фирмы «Термал-Спрей-Тек». Практические применения газотермических технологий нанесения защитных покрытий. - М.: «Термал-Спрей-Тек», 2009. - 70 с.

89 Joseph R. Davis. *Handbook of Thermal Spray Technology.* - ASM International, 1 янв. 2004 г. – 338 p.

90 <https://thermocalc.com/> (Дата обращения 02.12.2022 г.)

91 Г.Ф. Ловшенко, З.М. Ловшенко, А.И. Хабибуллин. Высокоэффективный аппарат для реакционного механического легирования металлических систем // *Вестн. Белорус.-Рос.ун-та.* – 2007. –№ 4. – С. 72-80.

92 Белобородова Т.Г., Панова А.А., Анасова Т.А., Заиков Г.Е., Панов А.К. Разработка конструкции двухроторного смесителя и методика расчета его основных параметров // *Энциклопедия Инженера-Химика.* – 2011. - № 1. – С. 13-21.

93 Порошки для газотермического напыления. Составы и рекомендации по выбору. – Киев: ИЭС им. Е.О. Патона, 1990. – 41 с.

94 Пат. 27499 РК. Наплавочный сплав для газотермического нанесения и способ его получения / Бейсембетов И.К., Кенжалиев Б.К., Сулейменов Э.Н., Миронов В.Г., Шилов Г.Т.; опубл. 15.10.2013, Бюл. № 10. – 7 с.

95 Пат. 1276 РК. Горелка для порошковой наплавки / Иминов М.У., Стручков В.В., Игнатенко В.А., Миронов В.Г.; опубл. 15.09.1994, Бюл. № 3. – 3 с.

96 ГОСТ 5583-78 (ИСО 2046-73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2005. – 12 с.

97 ГОСТ 20448-90 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. – М.: Стандартиформ, 2005. – 12 с.

98 ГОСТ 1050-88 Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. - М.: Стандартиформ, 2008. – 12 с.

99 Рид С.Лж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии – М.: Техносфера, 2008. -232 с.

100 Золоторевский В.С. Механические испытания материалов. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.

101 Kapsalamova F.R., Krasikov S.A. Thermodynamic Estimation of the Phase Transformations of the Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C System // Russian Metallurgy (Metally). – 2021.- № 8. - P. 1004–1009.

102 Samoiloва O.V., Trofimov E.A., and Geraskin V.I. Study of the formation process of chromium carbides from components of the Cu–Cr–C melt // Vestn. Ural Gos. Univ. Ser. Metallurgiya. – 2017. - №17 (3). – P. 13–20.

103 Jain D., Isheim D., Hunter A. H., and Seidman D.N. Multicomponent high-strength low-alloy steel precipitation-strengthened by sub-nanometric Cu precipitates and M₂C carbides // Metall. Mater. Trans. A. – 2016. - №47 (3872). – P. 3860–3872. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3569-5>.

104 Pawar S., Jha A. K. and Mukhopadhyay G. Int. J. Refr. Effect of different carbides on the wear resistance of Fe-based hardfacing alloys // Met. Hard Mater. - 2019. – №78. – P. 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014>.

105 Dreizin E.L. and Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // J. Mater. Sci. – 2017. –№ 52. – P. 11789–11809.

106 Azabou M., Gharsallah H. Ibn, Escoda L., Suñol J.J., Kolsi A.W. and Khitouni M. Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu–Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere // Powder Technol. - 2012. – Vol. 224. – P. 338–344.

107 Mao H., Chen H.-L., Q. Chen, “TCHEA1: a thermodynamic database not limited for “high entropy” alloys”// J. Phase Equilib. Diff. - 2017. - № 38.- P. 353–368.

108 Gordienko S.P. Thermodynamic Characteristics of Iron Subgroup Borides. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 2002. - № 41. – P. 169–172. <https://doi.org/10.1023/A:1019839111434>.

109 Kapsalamova F.R., Krasikov S.A., Zhuravlev V.V. Phase Transformations in a Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C Composition during Mechanochemical Alloying // Russian Metallurgy (Metally). - 2021. - №8. - P. 930–936.

110 P. Butyagin. Mechanochemical synthesis: mechanical and chemical factors // J. Mater. Synth. Proces. – 2000. - №8 (3/4). - P. 205–211.

111 F. Otto, A. Dlouhý, K.G. Pradeep, M.Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, E.P. George. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures // Acta Materialia. - 2016.- Vol. 112. - P. 40-52.

112 Ф.Р. Капсаламова, Б.К. Кенжалиев, В.Г. Миронов, Г.Т. Шилов. Распределение элементов в объеме порошка системы Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C в

зависимости от времени механохимического легирования // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. - № 2 (297). - С. 64-68.

113 Soni P.R. Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications. – Cambridge Int Science Publishing, 2000. – 151 p.

114 Ma Mingliang. Effect of material characteristics on the ignition of the combustion reactions induced by ball milling // Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – Vol. 116. – P. 124–127.

115 Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Теоретический анализ условий получения наноразмерных систем в механохимических реакторах // Журнал физической химии. - 2005. - Т. 79, № 4. - С. 651-661.

116 Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Локальный разогрев и пластическая деформация порошковой композиции упругим лобовым ударом при механическом легировании в вибромельнице // Перспективные технологии, материалы и системы: сб. науч. тр. – Могилев, 2005. – С. 184–192.

117 Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Локальный разогрев и пластическая деформация порошковой композиции скользящим ударом при механическом легировании в вибромельнице // Перспективные технологии, материалы и системы: сб. науч. тр. – Могилев, 2005. – С. 193–200.

118 Скаков Ю.А. Высокэнергетическая пластическая деформация, диффузия и механохимический синтез // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 4. – С. 3–12.

119 Арсенюк В.В. Влияние дефектов кристаллической структуры на подвижность атомов в металлах при ударном сжатии // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001. – Т. 23, № 7. – С. 927–937.

120 Bowden F.P., Thomas F.H. The surface temperature of sliding solids // Proceedings of the royal society A: Mathematical, physical and engineering sciences. – 1954.- Vol. 223, Iss. 1152. – P. 29-40.

121 Fox P.G. Mechanically initiated chemical reactions in solids // Journal of Materials Science. –1975. - Vol.10. – P. 340–360.

122 F.R. Kapsalamova, B.K. Kenzhaliyev, Vl.G. Mironov, S.A. Krasikov. Structural and Phase Transformations in Wear Resistant Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C Coatings // Journal of the Balkan Tribological Association. – 2019. – Vol. 25, № 1. – P. 95-103.

123 Разумов Н.Г. Получение порошковой высокоазотистой аустенитной стали методом механического легирования железа аустенитообразующими элементами в азотосодержащей атмосфере: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06. – Санкт-Петербург, 2014. – 159 с.

124 Littmark U. Aspects of the theoretical description of ballistic atomic mixing // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. - 1985. – Vol. 7–8, Part 2. – P. 684-693.

125 Bulgarevich S.B., Boiko M.V., Tarasova E.N., Feizova V. A., Lebedinskii K.S. Kinetics of mechanoactivation of tribochemical processes // Journal of Friction and Wear. – 2012. – Vol. 33. – P. 345–353.

126 Skakov Y.A. High-Energy Cold Plastic Deformation, Diffusion, and Mechanochemical Synthesis // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2004 (46). – P. 137–145. <https://doi.org/10.1023/B:MSAT.0000036665.13966.65>.

127 Kapsalamova F.R., Kenzhaliyev B.K., Mironov V.I.G., Krasikov S.A. Structural and Phase Transformations in Wear Resistant Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C Coatings // *Journal of the Balkan Tribological Association*. – 2019. – Vol. 25, №1. – P. 95-103.

128 Shibata H., Arai Y., Suzuki M. et al. Kinetics of peritectic reaction and transformation in Fe-C alloys // *Metall Mater Trans B*. – 2000 (31). – P. 981–991. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0074-3>.

129 Гадалов В.Н., Щеренкова И.С., Ворначева И.В., Журавлев Г.М., Абакумов А.В. Структурообразование и физико-химические свойства электрохимических диффузионных покрытий на основе хрома, используемых для восстановления валков из серого чугуна плазменной обработкой // *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. – 2016. – Т. 14, № 2. – С. 53-62.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт опытно-экспериментального испытания

КАЗХАСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҚАРАҒАНДАҢ АУТӨНІМДІК АКАДЕМИЯСЫ Төрағасының орынбасары 2009 жылғы 19 сәуір 04 мамыр бет / лист ҚАРАҒАНДАҢ АУТӨНІМДІК АКАДЕМИЯСЫ ҚАҒАЗДЫҢ ҚОҒАМДЫҚ ҚАҒАПАНЫ		Ст. Караганда-Сортировочная	04.05.2019 г	
Акт по результатам экспериментальных испытаний износостойкого наплавочного порошкового сплава разработанного АО «Казахстанско-Британский технический университет»				
<p>Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в период с 04 апреля 2012 по 31 мая 2019 гг. проведены экспериментальные испытания нового износостойкого наплавочного порошкового сплава (далее - Сплав) разработанного АО «Казахстанско-Британский технический университет» (АО «КБТУ») на базе филиала АО «Казтеміртранс» «Кушмурунское вагоноремонтное депо». В частности, 04 апреля 2012 г. была проведена работа по восстановлению и упрочнению клеймо 14, 2006 г. выпуска, автосцепного устройства № 11496 опытного вагона № 44252120.</p> <p>При этом по состоянию на 26.04.2016 г. пробег грузового вагона составил:</p>				
№	№ вагона	Пробег, км	Норма пробега, км	Осталось, км
1	44252120	141 340	160 000	18 660
<p>При этом по состоянию на 04.05.2019 г. пробег грузового вагона составил:</p>				
№	№ вагона	Пробег, км	Норма пробега, км	Осталось, км
1	44252120	139 062	160 000	20 938
<p>Место контрольного замера ст.Караганда-Сортировочная.</p> <p>Как видно из таблицы, по результатам испытаний Сплав обеспечивает пробег на два плановых ремонта и более.</p> <p>Согласно результатам комиссионного осмотра на момент исключения грузового вагона из рабочего парка на восстановленной детали автосцепного устройства задаров, расслоений, трещин и других видимых механических повреждений не обнаружено. Инструментальные замеры износа проводились по шаблону № 898 (Проверка износа малого и большого зубьев и замка автосцепки), вышеуказанная поверхность детали автосцепного устройства соответствует требованиям инструкции ЦВ-ЦЛ-408. Кроме этого, замеры показали, что поверхность детали, восстановленная порошковым методом, показала износостойкость выше, чем поверхность восстановленная традиционно – электродуговой сварки. При визуальном осмотре автосцепки № 11496 следов сварочно-наплавочных работ не выявлено.</p>				

В связи с истечением срока службы 01 февраля 2019 года платформы №44252120, данная автосцепка была переставлена на другой вагон №42266056, который был отремонтирован деповским ремонтом ВРД Караганда 04.05.2019 года

№	№ вагона	Пробег, км на 04.05.2019	Норма пробега, км	Осталось, км
1	42266056	1	160 000	159 000

Главный научный
сотрудник АО «КБТУ»

Миронов В.Г.

Докторант АО «КБТУ»

Капсаламова Ф.Р.

Заместитель директора
Карагандинского
филиала АО «Казтеміртранс»



Дюсембаев М.М.

Заместитель директора
ВРД Караганда

Әлжанов Н.Д.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Список публикаций по теме исследования

1 Капсаламова Ф.Р., Кенжалиев Б.К., Миронов В.Г., Шилов Г.Т. Распределение элементов в объеме порошка системы Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C в зависимости от времени механохимического легирования // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. - № 2 (297). - С. 64-68.

2 Kapsalamova F. Studying the Properties of a Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B Powder System after Mechanochemic alloying // Herald of the Kazakh-British Technical University. – 2017. - № 2-3 (41-42). - P. 57-63.

3 Капсаламова Ф. Оптимизация технологических режимов атритора для получения нового наплавочного материала // Промышленность Казахстана. – 2017. - № 2 (101). - С. 43-45.

4 Kapsalamova F.R., Kenzhaliyev B.K., Mironov V.I.G., Krasikov S.A. Structural and Phase Transformations in Wear Resistant Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C Coatings // Journal of the Balkan Tribological Association. – 2019. – Vol. 25, № 1. – P. 95-103.

5 Kapsalamova F.R., Krasikov S.A., Zhuravlev V.V. Phase Transformations in a Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C Composition during Mechanochemical Alloying // Russian Metallurgy (Metally). - Vol. 2021, №. 8. - P. 930–936.

6 Kapsalamova F.R., Krasikov S.A. Thermodynamic Estimation of the Phase Transformations of the Fe-Ni-Cr-Cu-Si-C System // Russian Metallurgy (Metally). - Vol. 2021, № 8. - P. 1004–1009.

7 Kapsalamova F., Kenzhaliyev B., Mironov V. Wear-Resistant Coating from Composite Powder Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C obtained by Gas-Flame Surfacing / Proceeding of the II International Scientific Conference Material Science “Nonequilibrium Phase Transformations”. - 12-15 September, 2016. - Varna, Bulgaria. - P. 41-42.

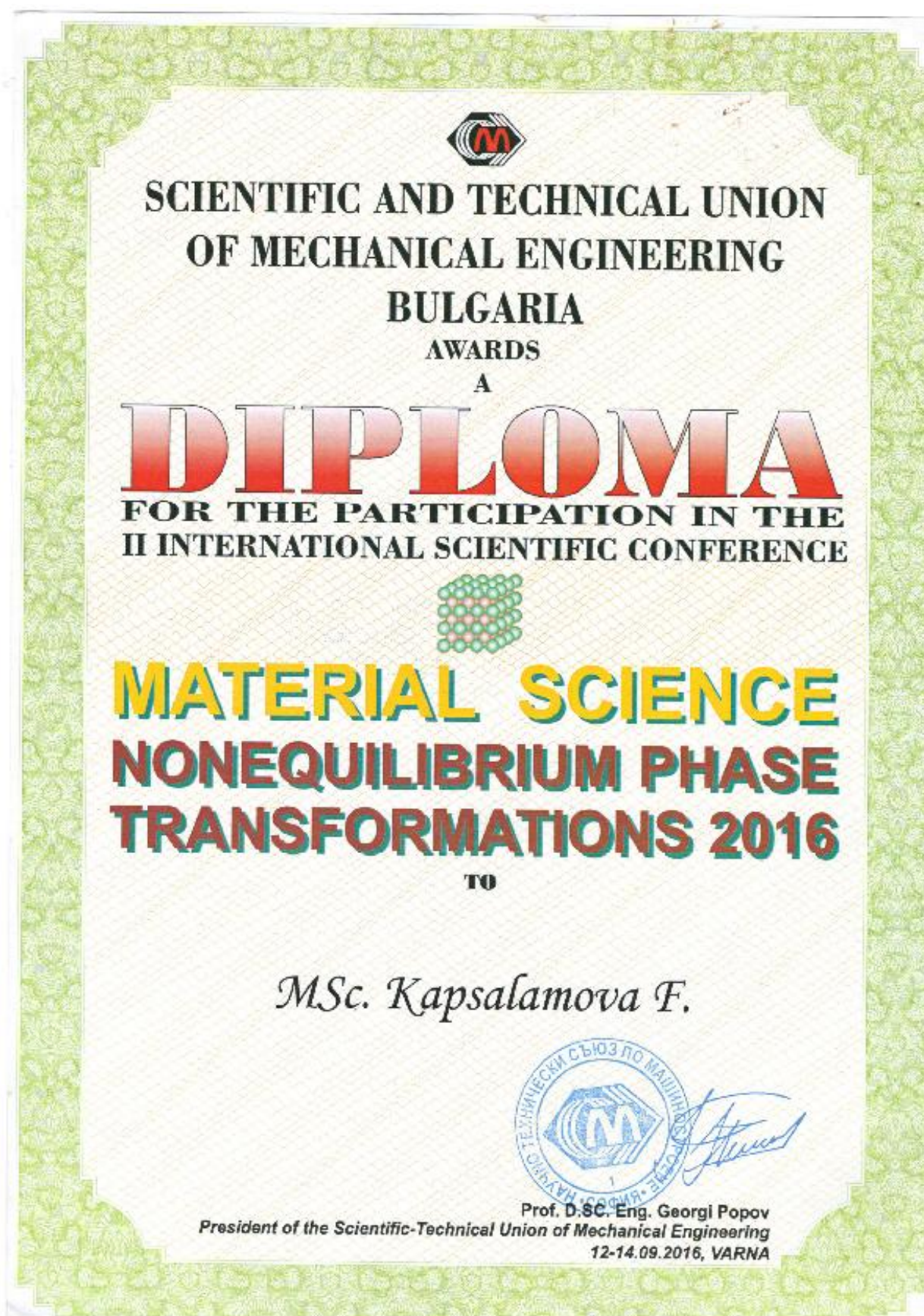
8 Kapsalamova F.R., Kenzhaliyev B.K., Mironov V.G., Shilov G.T. Application of the Mechanochemical Alloying in obtaining the Powder Alloy for Gas-Flame Spraying / XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Volume 2b Chemistry and technology of Materials and Nanomaterials. - 26-30 September, 2016. – Ekaterinburg. – P. 278.

9 Капсаламова Ф.Р., Кенжалиев Б.К., Миронов В.Г. Фазовые превращения в порошковом сплаве Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C, полученного методом механохимического легирования /Сборник трудов IV Международной научной конференции Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов (Сарсембиновские чтения). - 10-12 октября, 2016. – Алматы. - С. 54-55.

10 Kapsalamova F., Kenzhaliyev B., Mironov V. Features of Structuring Iron based Coating Obtained using Gas Flame Surfacing Method / Proceeding of the 48th International October Conference on Mining and Metallurgy. - September 28 to October 01, 2016. - Bor, Serbia. - P. 85-87.

11 Капсаламова Ф.Р., Красиков С.А. Фазовые превращения в системе Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C, протекающие при механохимическом легировании / Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых: 65-летию ИМЕТ УрО РАН посвящается «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – 6-9 октября, 2020. – Екатеринбург. - С. 373-376.

ПРИЛОЖЕНИЕ В





KAZAKH PHYSICAL SOCIETY

Second Annual Meeting of Kazakh Physical Society



CERTIFICATE

is awarded to

FARIDA KAPSALAMOVA

for successful participation in the
Second Annual Meeting of Kazakh Physical Society

President of KPS
Prof. T. A. Kozhamkulov



Vice Rector for Science and Innovations of KBTU
Prof. M. T. Gabdullin

June 6-8, 2019, Almaty