

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЖИДОВИЧ АЛЕКСАНДРА ОЛЕГОВНА

СВС-ЭКСТРУЗИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКИ

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Столин А.М.

Черноголовка – 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1. Общая характеристика наплавочных материалов	14
1.2. Наплавочные твердые сплавы	20
1.3. Подходы в изготовлении электродов для износостойкой наплавки	25
1.3.1. Виды традиционных электродов, применяемых для износостойкой наплавки	25
1.3.2. Применение СВС для получения тугоплавких наплавочных материалов	27
1.3.3. СВС-экструзия наплавочных электродов.....	30
Выводы по первой главе и постановка задач	34
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	36
2.1. Характеристика объектов исследования. Выбор состава исходной шихты	36
2.2. Оборудование	41
2.3. Методика приготовления шихтовых заготовок	42
2.3.1. Методика приготовления шихты	42
2.3.2. Методика холодного прессования	43
2.4. Методика измерения характеристик горения	43
2.5. Методика проведения времяразрешающей рентгеновской дифракции	45
2.6. Методика изучения формуемости материала	46
2.7. Методика проведения процесса СВС-экструзии	47
2.8. Методика проведения электродуговой наплавки	48
2.9. Методики исследования экспериментальных образцов	49
2.9.1. Приготовление шлифов.....	49
2.9.2. Методика проведения рентгенофазового анализа.....	50
2.9.3. Методика исследования микроструктуры.....	51
2.9.4. Методика измерения микротвердости.....	51

2.10. Методика гидростатического взвешивания	51
2.11. Методика исследования электропроводности	52
2.12. Методика проведения трибологических исследований.....	53
Выводы по второй главе.....	54
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ НАПЛАВОЧНЫХ	
ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА МЕТОДОМ СВС-	
ЭКСТРУЗИИ.....	
3.1. Изучение особенностей синтеза и формования наплавочного материала Ti+2V+0,9Co	56
3.1.1. Исследование характеристик горения	56
3.1.2. Динамическая рентгенография.....	59
3.1.3. Формуемость	61
3.2. Исследование процесса получения электродов методом СВС-экструзии	65
3.2.1. Моделирование процесса СВС-экструзии	65
3.2.2. СВС-экструзия электродов	72
3.3. Характеристика СВС-электродов, полученных по установленным режимам СВС-экструзии.....	77
Выводы по третьей главе	80
ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ СВС-ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ	
ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ Ст3 МЕТОДОМ	
ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКИ.....	
4.1. Исследование покрытий, нанесенных СВС-электродами Ti+2V+0,9Co	83
4.2. Исследование покрытий, нанесенных СВС-электродами Ti+1,7V+0,6Fe	87
Выводы по четвертой главе	90
ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОДУГОВАЯ НАПЛАВКА ПОКРЫТИЙ СВС-	
ЭЛЕКТРОДАМИ НА СТАЛЬ 45	
	91

5.1. Изучение фазового состава и структуры покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+2V+0,9Co$	92
5.2. Изучение фазового состава и структуры покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+1,7V+0,6Fe$	99
5.3. Изучение фазового состава и структуры покрытий, наплавленных промышленными электродами Т-620	102
5.4. Изучение трибологических характеристик наплавленных покрытий	108
Выводы по пятой главе.....	117
ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	119
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	121
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день актуальной и важнейшей проблемой является интенсивный износ и выход из строя различных деталей машиностроительной и сельскохозяйственной техники, и как следствие, целого комплекса оборудования, что существенно сказывается на производительности и себестоимости выпускаемой продукции. Интерес к технологиям восстановления и упрочнения деталей машин и двигателей постоянно возрастает. Согласно анализу литературы и патентных исследований, до 40% потребностей в запасных частях можно удовлетворить за счет повышения эксплуатационного ресурса при восстановлении изношенных деталей, которые выходят из строя в результате износа поверхностного слоя. Важное преимущество восстановления – малая металлоемкость: для восстановления необходимо в 20-30 раз меньше металла, чем для изготовления новых запасных частей. Доля восстанавливаемых деталей в общем объеме потребления запасных частей достигает в развитых странах 30-35%.

Для увеличения ресурса рабочего инструмента широко используются методы электроискрового легирования (ЭИЛ) для нанесения покрытий толщиной от 10 мкм до 100 мкм и электродуговой наплавки (ЭДН) для нанесения покрытий от 1 мм до 3 мм. Эти методы применяются для упрочнения поверхности режущего и штампового инструмента (сверл, фрез, ножей, медицинского инструмента и др.) из углеродистых, легированных, быстрорежущих сталей. К главным достоинствам метода ЭИЛ можно отнести малый расход упрочняющего электрода, возможность многократного упрочнения поверхности инструмента и отсутствие какой-либо обработки инструмента после его упрочнения. Однако покрытия, наносимые данным методом, имеют предел толщины и после его достижения продолжение обработки может привести к разупрочнению поверхностного слоя и

уменьшению размеров детали. Этому недостатка лишен метод наплавки. ЭДН, как наиболее простой и доступный метод защиты деталей и восстановления их после износа, применяется давно, и получила широкое распространение в промышленности и в быту.

В настоящее время широко востребованы электроды для нанесения покрытий толщиной от 1 мм до 3 мм методом ЭДН. Традиционно для наплавочных электродов используются стеллиты, сормаиты и многие другие материалы, значительно уступающие по свойствам твердым сплавам марок ВК и ТК. Применяются также порошковые электроды и проволоки, заполненные шихтой различного состава. Такие электроды имеют существенные недостатки по сравнению с компактными: сложность в изготовлении, высокая удельная энергия, требующаяся для наплавки. Как правило, электроды и присадочные стержни для наплавки из твердых сплавов получают, используя методы традиционной порошковой металлургии. Технология получения длинномерных компактных электродов требует проведения большого количества технологических операций, практически сложна, энергозатратна и длительна по времени.

К числу материалов, обладающих высоким комплексом прочностных и триботехнических свойств, могут быть отнесены новые керамические и металлокерамические материалы, полученные с использованием технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), которая позволяет значительно снизить энергозатраты и упростить процесс получения электродных материалов. Область использования СВС-электродов из металлокерамических и керамических материалов очень обширна: нанесение коррозионно-, жаро- и износостойких покрытий, восстановление изношенных деталей и др. Работы по получению электродов из этих материалов методами СВС-экструзии и СВС-прессования проводились параллельно в ИСМАН (А.М. Столин, В.В. Подлесов, П.М. Бажин), в НИТУ МИСиС (Е.А. Левашов, А.Е. Кудряшов), в Белорусском национальном техническом университете (Л.С. Богинский, В.В. Саранцев). Полученные

такими методами электроды в настоящее время используются в основном для нанесения покрытий методом ЭИЛ. Современным способом получения компактных наплавочных литых электродов является метод СВС-металлургии (В.И. Юхвид, С.Л. Силяков). Однако, его следует отнести к жидкофазным технологиям, он применим лишь для термитных смесей. Известен другой способ применения СВС для получения наплавочных трубчатых электродов, заполненных шихтой, синтезированной из предварительно механоактивированных порошковых компонентов (А.А. Ситников, А.В. Собачкин).

Перспективным методом прямого получения компактных СВС-электродов для наплавки является наукоемкий метод СВС-экструзии, разработанный в ИСМАН. Этот метод сочетает в одной установке и в одной технологической стадии синтез материала в режиме СВС и получение из него изделия путем экструзии горячих продуктов реакции через формующую матрицу. Весь процесс занимает десятки секунд. Таким образом, сокращается число операций, снижается время получения готового изделия, значительно снижаются энергозатраты, поскольку используется энергия химического превращения, и упрощается оборудование. Метод СВС-экструзии открывает принципиально новый подход к организации технологического процесса получения новых электродов из широкой гаммы металлокерамических материалов.

Исследований, посвященных изучению особенностей формирования структуры и свойств покрытий при электродуговой наплавке композиционными материалами, полученными с применением СВС-экструзии недостаточно. Однако имеющиеся данные дают основание считать, что СВС-экструзия является прорывным технологическим процессом для получения электродов из новых многофункциональных керамических и металлокерамических материалов. Разработка и внедрение конкурентоспособных электродов, полученных методом СВС-экструзии, позволит осуществить постепенный отказ от закупки импортных запасных

частей и инструмента ввиду замены их на отечественные, упрочненные и восстановленные с помощью электродуговой наплавки.

Вышеизложенное и обусловило актуальность темы настоящей работы, посвященной исследованию возможностей метода СВС-экструзии для получения наплавочных электродов из тугоплавких соединений твердосплавных материалов.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением при поддержке РФФИ в рамках проекта 19-38-90048 Аспиранты «СВС-экструзия электродов из тугоплавких материалов и их применение для получения защитных покрытий методом электродуговой наплавки».

Цель и задачи работы

Цель работы – исследование процессов СВС-экструзии и электродуговой наплавки для получения тугоплавких наплавочных электродов с упрочняющими частицами диборида титана и их применение для создания защитных покрытий.

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

- определить оптимальное соотношение компонентов Ti:B:Co в исходной порошковой смеси, разработать технологические режимы получения наплавочных электродов методом СВС-экструзии из материала, синтезируемого из смеси выбранного состава;

- изучить закономерности формирования фазового состава, химических и структурных превращений в выбранной системе в различных газовых средах (в атмосфере воздуха и инертной среде) при СВС методами рентгенографии;

- провести материаловедческие исследования полученных электродных материалов методами рентгенофазового, микрорентгеноспектрального анализов, сканирующей и оптической микроскопии с компьютерной обработкой микроструктуры, изучить их физико-механические характеристики;

- исследовать процесс нанесения защитных покрытий на сталь методом электродуговой наплавки СВС-электродами на основе системы Ti-B-Co, изучить структуру, фазовый состав и эксплуатационные характеристики наплавленных покрытий и сравнить с аналогичными процессами наплавки СВС-электродами системы Ti-B-Fe;

- установить рациональные режимы наплавки СВС-электродами покрытий на сталь долот (сталь 45), провести материаловедческие исследования и определить эксплуатационные характеристики наплавленных покрытий.

Научная новизна. В работе впервые:

- исследованы закономерности фазо-, структурообразования материала на основе диборида титана, полученного из смеси состава $Ti+2B+0,9Co$ в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено, что в результате СВС при охлаждении в материале образуется τ -фаза – двойной борид $Ti_3Co_{20}B_6$;

- экспериментально определены закономерности формуемости материала в зависимости от времени задержки. Установлено, что с увеличением времени задержки степень деформации в условиях свободного СВС-сжатия монотонно снижается;

- проведены численные исследования влияния технологических параметров, таких как время задержки и температура горения на длину получаемых методом СВС-экструзии электродов и определены рациональные режимы их получения;

- экспериментально показана возможность получения компактных электродов из смеси состава $Ti+2B+0,9Co$ методом СВС-экструзии длиной 150 мм с однородной структурой по всему объему;

- изучены закономерности формирования покрытий при электродуговой наплавке СВС-электродами на стальную подложку в атмосфере аргона. Установлено, что для микроструктуры наплавленных слоев характерно зональное строение, формируется переходная зона,

упрочняющие частицы диборида титана при наплавке переносятся в покрытие, а на равномерность их распределения оказывает влияние режим наплавки (сила сварочного тока).

Практическая значимость результатов:

- определены рациональные технологические режимы СВС-экструзии для получения наплавочных СВС-электродов из материалов системы Ti-B-Co исходного состава $Ti+2B+0,9Co$;

- методом электродуговой наплавки с использованием полученных СВС-электродов $Ti+2B+0,9Co$ и $Ti+1,7B+0,6Fe$ на стальные подложки нанесены защитные покрытия толщиной 2-3,5 мм. Определены рациональные режимы наплавки;

- установлено, что наплавка СВС-электродами приводит к повышению микротвердости рабочей поверхности деталей в 2-3 раза, износостойкости – в 3 и более раз, снижению коэффициента трения в 4-5 раз по сравнению со стальной поверхностью;

- разработан новый способ получения электродов на основе композиционного материала системы Ti-B-Co (получен Патент РФ на изобретение № 2779580 от 09.09.2022);

- установлено, что наплавка по разработанным режимам СВС-электродами $Ti+2B+0,9Co$ на рабочие поверхности зубьев ковшей экскаваторов увеличивает их ресурс в 2,6 раза по сравнению с деталями, используемыми серийно.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- исследования фазообразования материала состава $Ti+2B+0,9Co$ в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза;

- изучения влияния времени задержки на формуемость, фазо- и структурообразование синтезируемого материала в условиях свободного СВС-сжатия;

- численных исследований, направленных на установление рациональных режимов прямого получения СВС-электродов по известным математическим моделям СВС-экструзии длинномерных образцов;
- исследования микроструктуры и физико-механических свойств полученных СВС-электродов;
- исследований особенностей формирования наплавленного слоя на стальных подложках при электродуговой наплавке в защитной атмосфере аргона СВС-электродами исходного состава $Ti+2B+0,9Co$ и $Ti+1,7B+0,6Fe$;
- определения рациональных режимов электродуговой наплавки защитных покрытий СВС-электродами состава $Ti+2B+0,9Co$ и $Ti+1,7B+0,6Fe$ на Сталь 45;
- эксплуатационных исследований покрытий, полученных электродуговой наплавкой в атмосфере аргона металлокерамическими СВС-электродами на стали 45 и зубьях малогабаритных ковшей.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа Жидович А.О. «СВС-экструзия электродов из тугоплавких материалов на основе диборида титана и их применение для получения защитных покрытий методом электродуговой наплавки» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества». А именно формуле паспорта диссертации, т.к. в работе рассматриваются вопросы материалообразующего процесса. В частности, рассматривается самораспространяющийся высокотемпературный синтез в сочетании с высокотемпературным сдвиговым деформированием продуктов синтеза, способы влияния на механизмы физико-химических превращений, а также на процессы фазо- и структурообразования путем введения кобальта, приводящего к образованию новых фаз и синтезу материала, представляющего практическую ценность.

Диссертационная работа также соответствует областям исследования паспорта специальности:

- пункт 1 «...механизмы химического превращения, ...экспериментальные методы исследования химической структуры...»;
- пункт 1 «...поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях - в условиях статического и динамического сжатия...»;
- пункт 5 «...процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения».

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на XVII Всероссийской с международным участием школе – семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, г. Черноголовка. 16-18 октября 2019 г.; X и XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, г. Москва, 2020 г. и 2021 г.; Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы XII XIII Международной научно-инновационной молодежной конференции, г. Тамбов, 20-22 мая 2020 г. и 11-12 ноября 2021 г.; Всероссийской научно-технической конференции «Современные достижения в области создания перспективных легких сплавов и покрытий для авиационной и космической техники», г. Москва. 16 апреля 2021 г.; Всероссийской школе молодых ученых «Научные школы большой химической физики», г. Черноголовка, 29 ноября - 3 декабря 2021 г.; V Международной конференции «Новые материалы и технологии в условиях Арктики», г. Якутск, 14-18 июня 2022 г.

В обществе с ограниченной ответственностью «АГРОГАЗСТРОЙ» Орловской области были внедрены результаты научно-исследовательских работ по разработке и нанесению СВС-электродами $Ti+2B+0,9Co$ наплавочных защитных покрытий на рабочие поверхности зубьев ковшей

малогабаритных экскаваторов компании Hitachi. Получен акт о внедрении научно-исследовательских работ.

Обоснование и достоверность

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена значительным количеством экспериментальных данных, применением современных взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик при исследовании микроструктуры и физико-механических свойств полученных материалов и изделий на их основе, а также практическим использованием полученных результатов эксплуатационных исследований покрытий, сформированных ЭДН в атмосфере аргона металлокерамическими СВС-электродами на Стали 45 и зубьях малогабаритных ковшей.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе 5 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, базы данных РИНЦ, Web of Science (в т.ч. Q1), 7 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных, проведен большой экспериментальный ряд исследований и обработка полученных данных, осуществлены численные исследования по известным математическим моделям. Автор активно участвовал в постановке задач исследования, формулировке выводов и написании статей. Результаты работ представлялись лично автором на научно-практических конференциях с международным участием.

Структура и объем работы

Работа содержит введение, 5 глав, выводы, список литературы и приложение. Общий объем работы составляет 139 страниц, включая 60 рисунков, 9 таблиц и библиографию из 118 наименований.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общая характеристика наплавочных материалов

Неисправность любой детали можно определить, как потерю ее способности выполнять свои функции. Есть четыре основные причины выхода деталей из строя: деформация, износ, коррозия и разрушение. Износ деталей и компонентов машин является одной из главных проблем, с которыми сталкивается промышленность в нашем мире. Согласно статистическим данным на него приходится 55 % всех деталей, вышедших из строя. При этом на абразивный износ приходится 20 % [1-4].

Формирование защитных покрытий на поверхностях деталей и механизмов, которые работают в тяжелых условиях, является эффективным методом увеличения их срока эксплуатации [4-6]. Дуговая наплавка является наиболее простым методом создания защитного слоя на поверхностях деталей различного назначения, восстановления их геометрических размеров. Также одно из основных преимуществ наплавки – это возможность нанесения износостойкого покрытия на основной металл любого состава. Отсутствие ограничений по типу стали для наплавляемых изделий позволяет снизить себестоимость производства и упростить технологию изготовления изделий. В промышленности электродуговая наплавка (ЭДН) играет большую роль, поскольку способна обеспечить эффективную защиту от коррозии, термического удара и истирания. Эффективность наплавки может зависеть от выбора наплавочного материала и его химического состава для конкретных инженерных применений [6-8]. Большое внимание уделяется разработке электродов, отвечающих высоким требованиям, предъявляемым к характеристикам наплавленной поверхности деталей различного назначения. Это в свою очередь позволяет в большем числе случаев отдавать предпочтение наиболее легко осуществимой в техническом плане электродуговой наплавке, при этом не теряя в качестве и уровне свойств покрытия.

Стойкость наплавленного материала против абразивного изнашивания определяется твердостью, структурным состоянием и степенью легирования основы, а также составом, количеством и твердостью упрочняющей фазы [9-13]. Из механических свойств наиболее часто при оценке износостойкости материалов используется их исходная твердость [14].

Износостойкие материалы, как правило, обладают гетерогенной композиционной структурой. Такая структура представлена матрицей и содержащимися в ее объеме упрочняющими (армирующими) фазами [15]. Благодаря сочетанию мягкой матрицы и твердых упрочняющих фаз обеспечивается надежное закрепление и удерживание последних в структуре материала и увеличивается сопротивление выкрашиванию твердых включений в результате воздействия абразива и ударов.

В качестве упрочняющих фаз применяются соединения, имеющие, как правило, высокую температуру плавления и твердость. Некоторые из них приведены в таблице 1. Наиболее твердыми упрочняющими фазами являются бориды. В ряду нитриды – карбиды – бориды твердость фаз возрастает.

Таблица 1 – Типы и свойства различных твердых фаз [16]

Соединение	Микротвердость, ГПа	Температура плавления, °С
TiB ₂	34,8	3139
ZrB ₂	21,9	3313
VB	22,8	2250
NbB	21,9	2280
Cr ₃ B ₂	21,0	2200
TiC	32,0	3100
Cr ₂₃ C ₆	16,0	1550
Cr ₇ C ₃	16,0	1665
Mo ₂ C	14,9	2410
W ₂ C	30,0	2730
TiN	20,1	2930
WC	17,0	2700
NbN	17,0	2400
Ta ₂ N	12,2	2050
Cr ₂ N	15,7	1650
CrN	10,9	1500

Среди представленных в таблице 1 соединений выделяются диборид и карбид титана, сочетающие высокую твердость и температуру плавления. При этом наиболее высокими физико-механическими свойствами обладает диборид титана TiB_2 : температура плавления $T_{пл} = 3193$ °С, микротвердость $H_v = 34,8$ ГПа, модуль упругости $E = 540$ ГПа. Высокие механические свойства диборида титана обусловлены его высокой жесткостью решетки, максимальной среди боридов IV - VI групп периодической системы элементов [17-19]. Диборид титана широко используется как компонент материалов, предназначенных для получения изделий методами порошковой металлургии, формирования высокоизносостойких покрытий методами плазменного напыления, электроискрового легирования, лазерной наплавки и т.д [19-21].

Чаще всего для создания наплавленных покрытий на деталях машин и механизмов применяются порошковые или покрытые электроды на основе никеля [22-24], кобальта [25, 24] и железа [1, 3, 25-35]. Никель, кобальт и железо выполняют роль связки, в то время как другие добавки обеспечивают необходимые физико-механические и эксплуатационные свойства покрытия. В качестве упрочняющих фаз преимущественно используются карбиды, бориды и карбобориды вольфрама, хрома, титана или ниобия, в меньшей степени – нитриды.

Сплавы на основе никеля и кобальта противостоят большинству видов износа, сохраняя эксплуатационные свойства при высоких температурах. Наиболее широкое распространение получили сплавы для наплавки на основе железа, поскольку они относительно недороги и просты в использовании. Различие микроструктур и составов наплавки на основе железа обеспечивают различные эксплуатационные свойства.

Для износостойкой наплавки широко распространены упрочняющими фазами, оказывающими сопротивление абразивному изнашиванию, являются карбиды. Износостойкость таких материалов определяется рядом факторов: химическим составом и

кристаллографическим строением карбидов, их свойствами, морфологией, количеством и характером распределения в структуре в наплавленном слое.

Широко распространенным подходом получения на сталях покрытий, стойких к абразивному износу, является введение карбидообразующих элементов в наплавочные материалы с последующим их расплавлением, взаимодействием и образованием специальных карбидов. При таком отдельном введении легирующих элементов их распределение между упрочняющей фазой и матрицей сплава зависит от многих факторов, регулировать которые очень трудно, а во многих случаях невозможно. Карбидная фаза, распределяясь преимущественно по границам зерен закристаллизовавшегося металла, может привести к охрупчиванию, снижению износостойкости и ударной вязкости наплавленного металла [34, 36, 37]. Использование химически активных карбидообразующих элементов приводит к их недопустимым потерям вследствие интенсивного окисления или перехода в шлак [38]. Например, коэффициент перехода Ti в наплавленный металл при дуговой наплавке не превышает 0,2 - 0,3.

Таким образом, основным легирующим элементом в наплавочных материалах является углерод, содержание которого может достигать 4 % [14, 39-42]. Среди остальных элементов наибольшее применение для легирования нашли хром и марганец, в многие сплавы также дополнительно вводят вольфрам, ванадий, бор и никель. Реже сплавы легируют титаном, молибденом, кремнием и кобальтом. Карбидообразующие элементы образуют в сталях специальные карбиды, содержание которых в структуре материала может достигать 50 %. Вольфрам и молибден образуют карбиды типа Me_6C , ванадий – типа MeC , хром – типа $Me_{23}C_6$. Часть атомов металла (Me) в указанных карбидах составляют железо и другие элементы [39, 40, 43].

Выпуск наплавочных материалов для ручной дуговой наплавки регламентирует ГОСТ 10051-75, согласно которому существуют 4 основные марки электродов, предназначенных для наплавки защитных покрытий на

детали, работающие в условиях преимущественно абразивного изнашивания. Их состав приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Электроды для наплавки защитных покрытий на детали, работающие в условиях преимущественно абразивного изнашивания

Типы	Марки	C	Si	Mn	Cr	Ti	B	S не более	P не более	HRC _э Без ТО после наплавки
Э-80Х4С	13KH/ЛИВТ	0,70- 0,90	1,0- 1,5	0,5- 1,0	3,5- 4,2	–	–	0,035	0,040	57,0-63,0
Э- 320Х23С2ГТР	T-620	2,9- 3,5	2,0- 2,5	1,0- 1,5	22,0- 24,0	0,5- 1,5	0,5- 1,5	0,035	0,040	56,0-63,0
Э-320Х23С2ГР	T-590	2,9- 3,5	2,0- 2,5	1,0- 1,5	22,0- 27,0	–	0,5- 1,5	0,035	0,040	58,0-64,0
Э- 350Х26Г2Р2СТ	X-5	2,9- 3,5	0,6- 1,2	1,5- 2,5	23,0- 29,0	0,2- 0,4	1,8- 2,5	0,035	0,040	41,5-51,5

Наиболее широко в промышленности РФ используются покрытые электроды системы легирования Fe-Cr-C-B, обеспечивающие получение в структуре наплавленного металла значительного количества упрочняющей фазы в виде карбоборидов и боридов [44, 45], например, электроды T-590, T-620. Структура металла, наплавленного электродами T-590, состоит из ледебурита и остаточного аустенита, первичных карбидов Me_7C_3 и боридов $Cr_2(B,C)$ [46].

Введение бора в систему Fe-Cr-C оказывает положительное влияние на износостойкость наплавленного материала: микроструктура измельчается, в матрице формируются бориды и карбобориды меньшего размера по сравнению с первичными карбидами, выделяющимися при наплавке материала, не содержащего бор; абразивный износ уменьшается в 1,6 раза [32].

В последние годы большое внимание исследователей направлено на разработку новых составов наплавочных материалов, путем дополнительного легирования систем Fe-Cr-C и Fe-Cr-C-B с целью увеличения сопротивления наплавленного слоя абразивному изнашиванию.

В работе [1] наплавку проводили электродами систем Fe-Cr-C, Fe-C-V, дополнительно легированными Mo, Ti, W, V с целью повышения эксплуатационных характеристик покрытия (в первую очередь износостойкости) за счет выделения большего количества упрочняющих фаз. В микроструктуре покрытий были получены карбиды различной морфологии, распределенные в наплавленном слое. Их содержание было максимальным у поверхности и минимальным в области, близкой к границе сплавления. Авторы установили, что наилучшей износостойкостью обладает материал, содержащий большее количество карбидообразующих элементов. К такому же выводу пришли авторы [30], которые в результате металлургической реакции при наплавке получили в покрытии карбиды TiC, VC и силицид молибдена Mo₂Si.

Заэвтектический сплав системы Fe-Cr-C, дополнительно легированный Nb рассматривался в [28]. Введение ниобия приводит к формированию в наплавленном слое карбида NbC и измельчению первичных карбидов (Fe,Cr)₇C₃, что в свою очередь приводит к повышению износостойкости наплавленного материала.

Авторами [31] были получены покрытия, наплавленные материалом на основе высоколегированной системы Fe – (Cr, Mo, W) – (C, V). Им удалось получить наплавленный слой, обладающий повышенной твердостью 900...1100 HV, и в котором содержание упрочняющих фаз (сложных карбоборидов) превышало 65 %. Также было показано, что наплавка в защитной атмосфере позволяет увеличить износостойкость наплавленного материала на 6 - 9 %.

Более высокими эксплуатационными свойствами обладают комплексно-легированные сплавы, получаемые путем введения в сварочную ванну гранул и микропорошков тугоплавких соединений [34, 47-52]. Такой способ легирования позволяет регулировать формирование структуры матрицы сплава и значительно увеличить количество упрочняющей фазы в наплавленном металле. Отмечается [51], что переход титана в наплавленный

металл при легировании керамического флюса карбидом титана увеличивается на целый порядок по сравнению с отдельным введением во флюс ферротитана и графита. Установлено [34], что введение в покрытие электродов порошка TiC вместо порошков титана и графита увеличивает количество карбидной фазы в наплавленном металле в 1,7 раза, при этом его твердость возрастает на 25 %, а износостойкость в 3 раза. Введение в покрытие электрода тугоплавкого карбида титана WC позволяет снизить скорость износа наплавленного слоя в 9 раз [29]. В то же время на количество и распределение упрочняющей фазы в наплавленном металле значительное влияние оказывает не только способ ввода карбидов, но и технология наплавки [52].

Преимущества прямого введения тугоплавких частиц в наплавочный материал, а именно в покрытие электродов для дуговой наплавки отмечены и в работах [53, 54]. Также рассмотрено влияние гранулометрического состава порошков тугоплавких соединений на переход упрочняющих фаз в наплавленный слой. В покрытие опытных электродов ЮК-12 и ЮК-14 вводились порошки диборида титана и диборида хрома со средним размером частиц 30 - 35 мкм и 60 - 70 мкм. Установлено, что диборид хрома CrB₂ (T_{пл} = 2090 °C) практически полностью растворяется при наплавке вне зависимости от фракции используемого порошка. В то же время диборид титана TiB₂ (T_{пл} = 3139 °C) подвергается лишь частичному растворению и при наплавке электродами, содержащими в покрытии порошок с размером частиц 60 - 70 мкм, практически не растворяется. Увеличению количества упрочняющей фазы в наплавленных слоях способствует увеличение содержания в покрытиях электродов порошковой смеси TiB₂ и CrB₂ с 30 % до 45 %.

1.2. Наплавочные твердые сплавы

В современной технике твердые сплавы имеют большое значение. Они характеризуются, прежде всего, значительной твердостью – 55 - 94 HRC, которая сохраняется и при повышенных температурах. Твердые сплавы не

поддаются отпуску и не могут быть смягчены термической обработкой. В то же время они обладают малой пластичностью и отличаются хрупкостью, поэтому довольно плохо сопротивляются ударным нагрузкам [55-57].

Основой всех твердых сплавов являются прочные тугоплавкие карбиды металлов, не разлагающиеся и не растворяющиеся при высоких температурах. Такие соединения обеспечивают высокие качества наплавленного слоя с особыми физическими, механическими и антифрикционными свойствами. Особенно важны для твердых сплавов карбиды вольфрама, титана и хрома. Карбиды металлов слишком хрупки и часто тугоплавки, поэтому для образования твердого сплава зерна карбидов связывают подходящим металлом. Металлическая матрица таких соединений должна по возможности проявлять лишь слабое взаимодействие с тугоплавкой фазой, хорошо смачивать ее и быть способной образовывать твердые растворы с металлом обрабатываемой детали. В качестве связки используются железо, никель, кобальт. В свою очередь тугоплавкие фаза должна быть твердой и износостойкой и обладать достаточно высокой химической инертностью к матрице.

Наплавочные твердые сплавы подразделяют на стеллиты, стеллитоподобные, зернообразные и электродные [3, 58]

Стеллиты – литые сплавы кобальта, хрома, вольфрама, никеля и углерода. Стеллитоподобные (сормайт №1 и №2) – хромоникелевые сплавы на железной основе, по свойствам и структуре близкие к стеллитам, но имеющие иной химический состав. Стеллитоподобные сплавы обладают меньшей коррозионной стойкостью, чем стеллиты, поскольку содержат большое количество железа.

Слои, образующиеся при наплавке сплавов, имеют структуру карбидного класса и обладают высокими механическими и эксплуатационными свойствами. При этом формирующиеся непосредственно на поверхности детали в процессе наплавки рабочие слои могут быть разбавлены материалом обрабатываемой детали, либо представлять собой

металл объекта наплавки, легированный, модифицированный или дисперсно-упрочненный компонентами наплавочного твердого сплава.

Микроструктура наплавленных стеллитами слоев приведена на рисунке 1 и представлена типичными для закристаллизованного расплава первичными дендритами [25, 26].

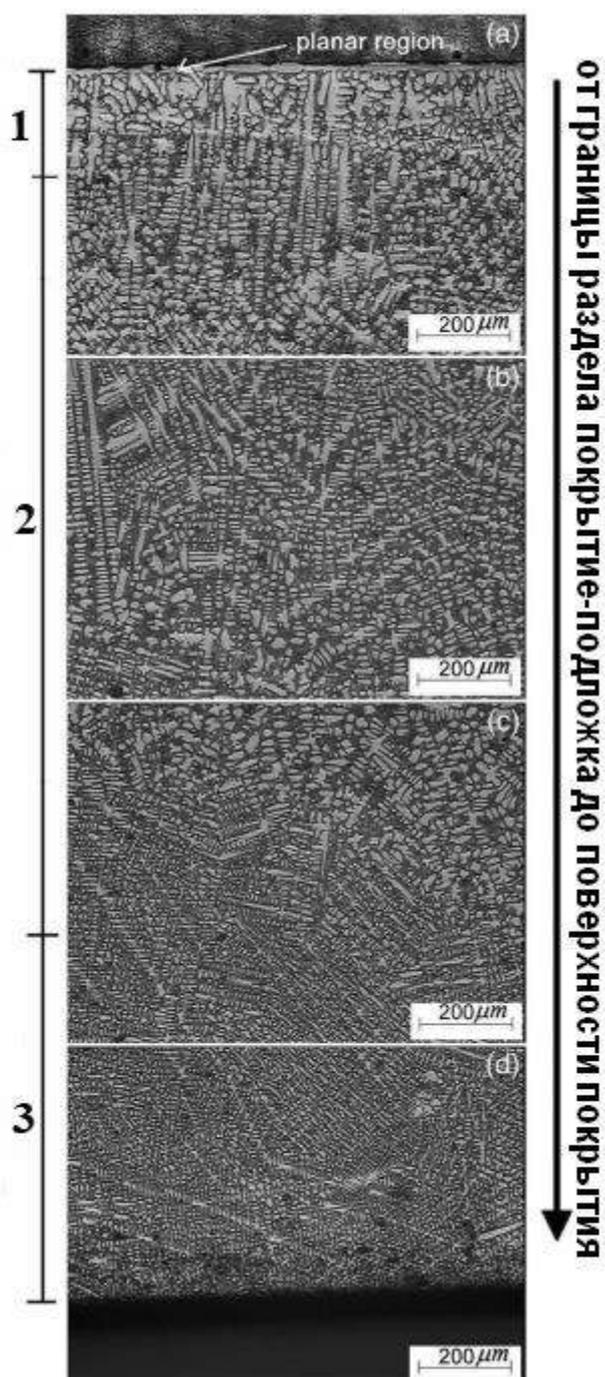


Рисунок 1 – Микроструктура покрытий, наплавленных Стеллитом 12 [25]: 1 – зона разбавления, 2 – переходная зона, 3 – мелкодисперсная зона

В междендритном пространстве формируется пластинчатая эвтектика, представляющая собой α - или γ -Co и карбидные фазы Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ и Mo_xC_y . В направлении от материала подложки к поверхности наблюдается измельчение структурных составляющих, что в свою очередь приводит к увеличению твердости поверхностных слоев. Поскольку подложка и наплавляемые материал имеют различный состав, в результате наплавки материал электрода разбавляется. Наибольшее разбавление отмечено вблизи подложки. В случае наплавки в несколько слоев также не удастся получить в наплавке материал электрода, но степень его разбавления снижается и твердость возрастает.

Зернообразные наплавочные сплавы (вокар, сталинит) являются смесью различных металлов (марганец, вольфрам, хром, железо и др.) с углеродсодержащими веществами (нефтяной кокс, сахар, патока). Их применяют в виде шихты, наплавляемой на поверхность детали электрической дугой, возбуждаемой между угольным электродом и основным металлом. Электродные сплавы служат для изготовления электродов с износостойкими покрытиями, применяемых при наплавке быстроизнашивающихся деталей. Зернообразные и электродные сплавы имеют способность глубоко проникать в основной металл вследствие глубокого взаимного перемешивания. Состав литых и зернообразных наплавочных твердых сплавов представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Состав литых и зернообразных наплавочных твердых сплавов [57]

Сплав	Содержание, масс. %								Твердость HRC
	C	Cr	Mn	Si	Ni	W	Co	Fe	
Стеллит:									
ВК-2	1,8-2,5	27-33	1,0	1-2	До 2	13-17	47-53	До 2	45-47
ВК-3	1-1,5	28-32	–	2,5	До 2	4-5	58-62	До 2	40-43
Сормайт:									
№1	2,5-3,3	25-31	1,5	2,8-4,2	3-5	–	–	Ост.	49-54
№2	1,5-2,0	13-17	1,0	1,5-2,2	1,3-2,2	–	–	Ост.	39-45
Сталинит	8-10	16-20	13-17	До 3	–	–	–	Ост.	–
Вокар	9-10	–	–	До 3	–	85-87	–	До 2	–

К наплавочным твердым сплавам в общем случае также можно отнести материалы на основе тугоплавких металлоподобных соединений. Потребление электродов из таких материалов непрерывно расширяется в связи с возрастающими потребностями новой техники и машиностроения. Химический состав электродов может быть любым.

Применяются материалы типа $\text{Cr}_3\text{C}_2 + 10, 15$ или $30 \% \text{Ni}$ (соответственно ГК-10, ГК-15 и ГК-30). Для качественной наплавки сплав должен иметь гетерогенную структуру (твердый и жесткий каркас из частиц карбида хрома и равномерно распределённую между зёрнами карбида и вокруг них пластичную никелевую связку), плотность не ниже $5,8 \text{ г/см}^3$ и твердость HRA выше 79 [2, 57].

Широкое распространение получили материалы на основе карбидов титана. Они имеют высокую температуру плавления, твердость, высокую стойкость к абразивному износу и др. В настоящее время используются в основном два типа цементированных карбидов на основе титана (TiC) карбиды с железной или стальной матрицей и карбид с матрицей Ni-Cr-W. Данные карбиды имеют низкую плотность, высокую стойкость к окислению и износостойкости.

Прочность твердых сплавов определяется прочностью карбидной составляющей, связующей фазы и прочностью сцепления между ними, причем перепад величин прочностных характеристик на границе карбид – связующая фаза должен быть по возможности минимальным. При комплексном способе легирования готовым соединением карбида титана обеспечивается более высокая износостойкость и твердость сплава по сравнению с отдельным способом введения карбида титана.

1.3. Подходы в изготовлении электродов для износостойкой наплавки

1.3.1. Виды традиционных электродов, применяемых для износостойкой наплавки

При создании износостойких покрытий методом ЭДН чаще всего прибегают к наплавке покрытыми или порошковыми электродами [59].

Покрытые электроды представляют собой металлический, как правило – стальной, стержень определённого диаметра, с необходимым содержанием химических элементов, в оболочке (обмазке) из смеси компонентов, улучшающих процессы наплавки, и связующего вещества. Связкой зачастую выступает водный раствор жидкого стекла (силикат натрия, калия, калиево-натриевый, реже силикат лития) или декстрин.

В настоящее время производство покрытых наплавочных электродов включает в себя следующие основные операции: изготовление стержней из проволоки; подготовка смеси компонентов (шихты) и связующего вещества и их смешение; нанесение обмазки, сушка и прокаливание полученных электродов. Подготовка шихты заключается в дроблении с измельчением до порошкообразного состояния и просеивания компонентов будущей обмазки. Последующее смешивание сухой шихты со связующим осуществляется в заранее подобранных пропорциях компонентов. Выделяют два основных способа нанесения покрытия: обмакивание (окунание), когда партия стержней погружается в массу, а затем медленно из неё извлекаются, после чего электроды в печь для просушки; и опрессовка, при которой смесь вместе со стержнями поступает в специальный обмазочный пресс, откуда выталкивается под большим давлением. Покрытие электродов должно быть плотным, прочным, без вздутий, пор, наплывов и трещин. Для обеспечения контакта металлического стержня с изделием и закрепления в электрододержателе сварочного аппарата электроды подвергают зачистке торцов. Строение покрытых электродов схематично представлено на рисунке 2.

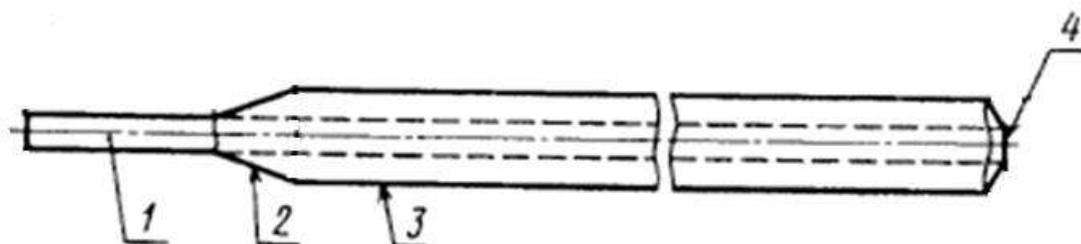


Рисунок 2 – Строение покрытых электродов [60]: 1 – стержень; 2 – участок перехода; 3 – покрытие; 4 – контактный торец без покрытия

При нанесении покрытий покрытыми электродами легирование наплавленного слоя осуществляется через составляющие электродного покрытия.

Порошковые электроды представляют собой цилиндрические трубки из сталей Ст1, Ст2, 30ХГСА, 08кп или 10 кп диаметром 3 - 8 мм с толщиной стенки 0,3 - 0,4 мм и длиной 390 - 450 мм, заполненные порошкообразным наплавочным материалом (релитом, сталинитом, карбидом вольфрама и др.), количество которого должно составлять 60 - 80 % от суммарной массы трубки и наполнителя (рисунок 3). Снаружи электрод покрывают обмазкой.

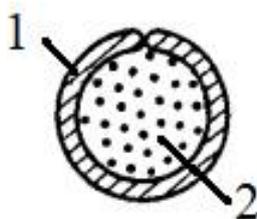


Рисунок 3 – Строение порошковых электродов [59]: 1 – металлическая оболочка; 2 – порошок-наполнитель

Трубчатая конструкция электрода обеспечивает переход большого количества легирующих элементов из порошкообразного сердечника в наплавленный металл (до 90 %). Обмазка на поверхности электрода применяется в основном для ионизации дугового промежутка. Как и в случае с покрытыми электродами порошкообразные компоненты смешаны со

связующим – жидким стеклом. Порошок, находящийся в трубке, растворяется в процессе наплавки под воздействием температуры электрической дуги. Жидкий материал доставляется в сварочную ванну.

Материалы на основе тугоплавких металлоподобных соединений получают методами традиционной порошковой металлургии. Основные операции при их производстве – приготовление смеси исходных компонентов, прессование стержней, спекание, обмазка и контроль готовых электродов. Таким образом можно изготавливать электроды из боридов и карбидов металлов IV - VI групп Периодической системы Д.И. Менделеева, а также их смесей, используя в качестве цементирующей связки металлы группы железа. Спеченные твердосплавные прутки используются в качестве присадочного материала при наплавке в среде защитных газов.

Однако применение карбидов и боридов титана в качестве упрочняющей фазы в износостойких покрытиях сталкивается со значительными трудностями. Основная из них — малая плотность этих соединений, что приводит к фракционированию в механических смесях с металлическими порошками, всплыванию и удалению в шлак при наплавке [61].

1.3.2. Применение СВС для получения тугоплавких наплавочных материалов

При получении тугоплавких неметаллических композиционных соединений с заданными свойствами широко используется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [62].

СВС – это разновидность горения, в результате которого в короткий промежуток времени образуются ценные в практическом отношении твердые вещества и материалы. Развитие работ основано на научном открытии советских ученых А.Г. Мержанова, В.М. Шкиро и И.П. Боровинской “Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций”, сделанного в 1967 году.

Сущность процесса СВС заключается в самопроизвольном распространении химической реакции в средах, способных к выделению химической энергии с образованием ценных конденсированных продуктов.

В основе метода СВС лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающая в режиме направленного горения, например:



Классическую модель горения можно описать следующим образом: после локального инициирования реакции процесс взаимодействия реагентов осуществляется в тонком слое и распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов в зоне реакции к холодным слоям исходного вещества.

Полученные с помощью СВС материалы чаще всего для наплавки применяются в измельченном до порошкового состояния виде. Авторами работ [63, 64] были получены СВС-композиты с упрочняющей фазой диборида титана, состав которых лежит в разрезе $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ тройной диаграммы состояния Ti-B-Fe (рисунок 4). В качестве исходных компонентов использовались как элементные порошки Ti , B и Fe , так и соединения FeB и FeTi , синтезированные в результате СВС материалы диспергировались для их последующей наплавки. Установлено, что сформированные покрытия обладают высокой твердостью ($H_u = 20 - 22 \text{ ГПа}$ [63], 60 HRC [64]) и износостойкостью.

Измельченный до порошкового состояния СВС-материал используют в качестве шихты для порошковых электродов. Авторами [65] применяется способ, включающий в себя смешение и предварительную механоактивацию [66] порошков углерода, титана и наплавочного порошка ПР-Н70Х7С4Р4-3. После механоактивации в полученной смеси проводится СВС-реакция, необходимая для синтеза карбида титана в никель-хромовой матрице, которая осуществляется в режиме фронтального горения. В результате реакции синтезируется требуемый композит $\text{TiC+ПР-Н70Х7С4Р4-3}$, который

вместе с наплавочным порошком засыпают в внутрь трубки (порошкового электрода). Установлено, что введение в наплавленный слой карбидов металлов с помощью порошковых электродов из СВС-материалов повышает микротвердость наплавленного слоя и его износостойкость, что позволит в 3 - 5 раз увеличить срок службы рабочих органов (в частности, стрелчатых лап культиваторов и сеялок) сельскохозяйственной техники.

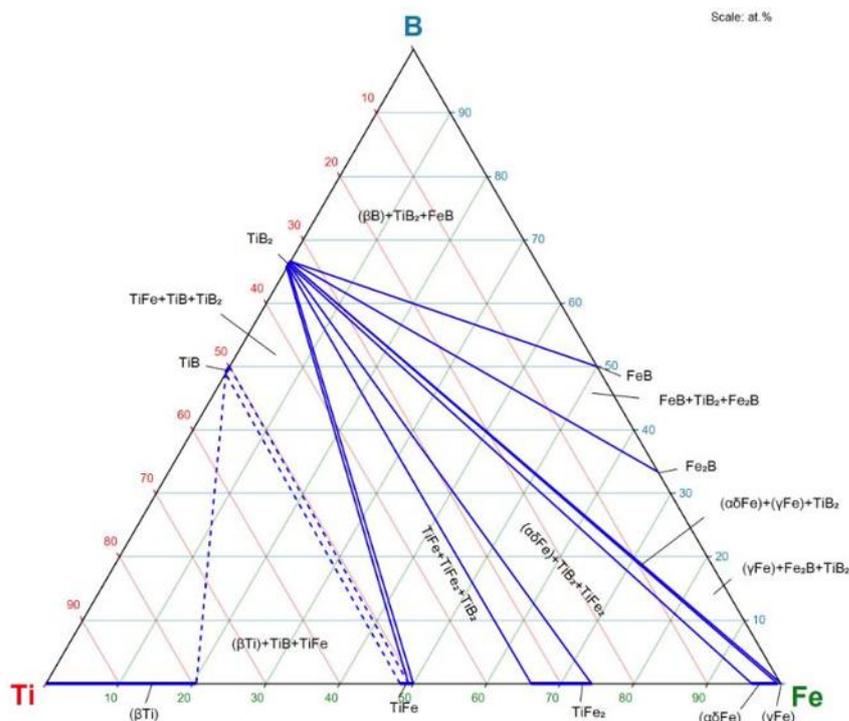


Рисунок 4 – Изотермическое сечение диаграммы состояния Ti-B-Fe при 1000 °C

Для создания покрытий методом электродуговой наплавки применяются порошковые электроды, содержащие в составе шихты реакцию смесь. При подаче таких электродов зону горения дуги под воздействием высокой температуры в шихте инициируется процесс синтеза материала в режиме СВС. При использовании порошкового электрода, содержащего смесь Ti и B_4C формируемые покрытия состоят из стальной матрицы, эвтектики Fe-TiC и равномерно распределённых армирующих

частиц TiB_2 и TiC , которые существенно различаются размерами и формой. Твердость покрытий достигает 84-85 HRA [67].

Одним из видов СВС-технологий, применяемых для создания наплавочных материалов, является СВС-металлургия. В этом случае в качестве исходных компонентов синтеза используют высокоэкзотермические смеси порошков оксидов металлов с восстановителем и неметаллом. Продуктами СВС этих смесей являются карбиды, бориды, силициды и оксиды металлов, а также композиционные материалы на их основе, чья температура плавления не превышает температуру горения. Воздействие гравитации и приложение дополнительного ускорения на продукты синтеза приводит к разделению фаз, вследствие их разной плотности. В результате получают однородные компактные литые материалы. Например, методом СВС-металлургии получены литые композиционные материалы (КХН СВСЛ) с упрочняющей фазой карбида хрома Cr_3C_2-NiAl [68]. Полученные при синтезе слитки измельчали до порошков различных фракций. Установлено, что после измельчения частицы сохраняют свою композиционную структуру. Покрытия, полученные при помощи лазерной наплавки на стальную поверхность таких СВС-порошков, имели твердость на уровне лучших промышленных аналогов (55 – 63,5 HRC). Методом СВС-металлургии получают износостойкий сплав ХТН-61-(СВС-Ц) – сплав на основе кобальта, легированного тугоплавкими элементами (Co-Cr-Nb-W-Mo-Al-C), соответствующий ТУ 311-2003 [69]. Также этот метод позволяет получать литые твердые сплавы, содержащие упрочняющие фазы карбидов вольфрама WC и W_2C [70].

1.3.3. СВС-экструзия наплавочных электродов

Разработанный в ИСМАН метод СВС-экструзии [71-73] позволяет получать компактные электроды из различных твердосплавных материалов, в том числе применяемых и для наплавки. В отличие от традиционных методов порошковой металлургии СВС-экструзия сочетает процесс горения

экзотермической смеси исходных компонентов и сдвиговое деформирование горячих продуктов синтеза. Такой способ обеспечивает синтез материала и получение изделия в одной установке и соединяет достоинства как экструзии (возможность получения изделий нужного профиля с минимальной последующей обработкой), так и СВС-технологий (экономичность, простота оборудования, малая продолжительность процесса, отсутствие необходимости высоких усилий при деформировании, нет энергозатрат на внешний нагрев заготовки). Изготовление электродов СВС-экструзией существенно упрощается, синтез материала и формование заготовок происходят за несколько секунд (вместо часов) в одном технологическом цикле.

При получении СВС-электродов синтез тугоплавких соединений осуществляется в металлической матрице, что приводит к более однородной структуре получаемого композитного продукта, в котором размер и морфологию частиц можно варьировать, изменяя содержание разбавителя [71]. Большое число экспериментов доказывают перспективность синтеза упрочняющей фазы непосредственно в присутствии металла. Реакции в металлической матрице являются альтернативой традиционным методом синтеза композиционных материалов, включающим химическое смешивание и разложение смеси солей, водородное восстановление в растворах, химическое осаждение из растворов. В большинстве случаев продуктами являются композиты, содержащие частицы микронных размеров.

Поскольку образование твердых сплавов при силовом СВС-компактировании протекает в экстремальных условиях синтеза ($T = 2000 - 3000 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 0,5 - 15 \text{ с}$), их фазовый состав и структура практически не имеют аналогов среди известных промышленных твердых сплавов, получаемых при спекании порошков тугоплавких соединений и металлической связки. Поэтому новые безвольфрамовые твердые сплавы, синтезируемые при СВС-компактировании, получили название СТИМ – синтетические твердые инструментальные материалы. Их основу составляют

карбиды, бориды, нитриды, карбонитриды и другие соединения тугоплавких металлов (Ti, Zr, Nb, Ta и других).

Главными требованиями к электродам являются высокая однородность состава по длине и сечению электрода, равномерная и мелкозернистая структура. Ранее были подробно изучены состав, свойства (плотность, твердость, удельное электросопротивление и др.), размер зерен электродов и интервалы их изменения при фиксированных параметрах [73-75]. Полученные данные позволяют сделать вывод, что процесс СВС-экструзии хорошо воспроизводим, а состав, микроструктура и свойства электродов достаточно стабильны как по длине, так и по сечению электродов.

Методом СВС-экструзии был получен широкий ряд компактных металлокерамических материалов, представленных в таблице 4. Полученные таким способом электроды на сегодняшний день используются в основном для нанесения покрытий методом электроискрового легирования [76-82].

Таблица 4 – Материалы, полученные методом СВС-экструзии [74]

Материал	Состав
Керамические композиты с наноразмерной структурой	$TiC-TiB_2-(Al_2O_3-ZrO_2)$ $TiC-TiB_2-Al_2O_3$ $TiC-TiB_2-ZrO_2$
Материалы на основе МАХ-фазы на основе титана	Ti_3AlC_2 Ti_2AlC
Интерметаллидные соединения	$NiAl$ $NiAl_3$
Композиционные материалы на основе карбида титана с интерметаллидной матрице	$TiC-NiAl$ $TiC-NiAl_3$ $TiC-TiNi$

Материал	Состав
СТИМы	TiC- 20-30 Ni (Co, Fe, Ti, сталь, нихром) TiC-Cr ₃ C ₂ - 10-20 Ni (Co, Fe, Ti, сталь, нихром) TiC-TaC- 10-20 Ni (Co, Fe, Ti, сталь, нихром)
Материалы на основе бориды и диборида титана с титановой матрицей	60-90 TiB ₂ + 10-40 Ti 60-90 TiB+ 10-40 Ti
Тугоплавкие металлокерамические материалы на основе карбида и диборида титана	76 TiC+ 19 TiB ₂ + 5 Cu 38 TiC+ 57 TiB ₂ + 5 Cu 37.6 TiC+ 56.4 TiB ₂ + 6 Co 35.2 TiC+ 52.8 TiB ₂ + 12 Co
Тугоплавкие материалы на основе дисилицида молибдена	MoSi ₂ -Al ₂ O ₃ MoSi ₂ -Al ₂ O ₃ -Ti

Несмотря на то, что получение компактных стержней из тугоплавких материалов методом СВС-экструзии берет свое начало в 1980-х годах [74], СВС-электроды не нашли широкого применения в качестве наплавочного материала. В настоящее время существует ограниченное число работ по разработке и получению с использованием метода СВС-экструзии новых составов наплавочных электродных материалов [83-86], применяемых для нанесения защитных покрытий методом ЭДН.

Ранее авторами работы [87] было получено защитное покрытие на титановой подложке методом электродуговой наплавки СВС-электродами на основе системы TiB-Ti. Показано, что в результате наплавки СВС-электродного материала на подложке сформировалось качественное покрытие со сплошной зоной сплавления, микротвердость наплавленных слоев достигала 1420 HV.

В работе [88] в качестве присадочного материала для наплавки применялись СВС-электроды на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C,

полученные методом СВС-экструзии. Подробно изучена микроструктура наплавленных покрытий. Показано, что в результате наплавки при токах 40...80 А исходная МАХ-фаза распадается и в покрытиях формируются такие фазы как карбид и алюминид титана.

Авторами [89] была исследована возможность создания защитных покрытий наплавкой СВС-электродами $TiC-W_2C-Co$. Наплавленный слой имел микротвердость 940 HV, а микротвердость карбидных зерен в структуре покрытия достигала 1400 HV.

В работе [90] успешно проведены промышленные испытания наплавленных участков щековой дробилки СВС-электродами группы СТИМ. Микротвердость наплавленного слоя составила 650-700 HV.

В рассмотренных случаях покрытия, нанесенные электродуговой наплавкой СВС-электродами, обладали высоким качеством и повышенной микротвердостью.

Выводы по первой главе и постановка задач

Проблема повышения ресурса деталей в условиях абразивного изнашивания является актуальной и на сегодняшний день, что подтверждается количеством проводимых исследований по разработке и получению новых износостойких наплавочных материалов.

Износостойкость наплавочных материалов существенным образом зависит от типа и количества упрочняющей фазы в сплавах. Хорошими износостойкими свойствами обладают сплавы на основе карбидов и боридов металлов, поскольку имеют высокую твердость. При этом, как правило, чем выше твердость, упрочняющих фаз, имеющихся в сплаве, тем выше его износостойкость. С этой точки зрения среди карбидов и боридов металлов выгодно выделяется диборид титана, обладающий высокими физико-механическими характеристиками.

Наилучшим способом введения износостойких фаз в наплавленный слой является их прямое введение в состав наплавочного материала. В таком

случае при использовании традиционных наплавочных электродов требуется решать задачу фракционирования и всплытия упрочняющих частиц в шлак. Решением данной проблемы может служить применение метода СВС-экструзии для прямого получения компактных, однородных по структуре и составу электродов с высоким содержанием износостойкой фазы (TiC, TiB₂, TiB и др.): согласно имеющимся данным, при наплавке СВС-электродами упрочняющая фаза распределяется по наплавленному слою. Однако в настоящее время систематические исследования по изучению процесса наплавки СВС-электродами еще не были осуществлены.

Данная работа направлена на исследование процессов СВС-экструзии для получения компактных наплавочных электродов, содержащих износостойкую составляющую диборида титана, и особенностей формирования покрытий, наносимых СВС-электродами методом электродуговой наплавки. Для этого были поставлены следующие задачи:

- определить оптимальное соотношение компонентов в исходной порошковой смеси и разработать технологические режимы получения наплавочных электродов методом СВС-экструзии из синтезируемого материала на основе диборида титана;

- изучить закономерности фазо- и структурообразования при получении материала в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза;

- провести материаловедческие исследования полученных электродных материалов, изучить их физико-механические характеристики;

- исследовать процесс нанесения защитных покрытий на сталь методом электродуговой наплавки СВС-электродами;

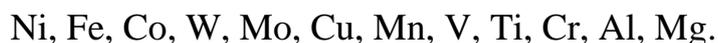
- установить рациональные режимы электродуговой наплавки покрытий СВС-электродами на стальную поверхность и провести материаловедческие исследования, определить эксплуатационные характеристики наплавленных покрытий.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика объектов исследования. Выбор состава исходной шихты

Известно [87, 91], что электродные материалы на основе системы TiB-Ti, полученные методом СВС-экструзии, при их наплавке формируют покрытия, упрочненные боридами титана (TiB и TiB₂). По своим физико-механическим характеристикам диборид титана TiB₂ превосходит моноборид TiB. Поэтому, а также ввиду термодинамической стабильности и стойкости в расплавах сталей и чугунов TiB₂ является более предпочтительной упрочняющей фазой для покрытий, наносимых на поверхности стальных деталей [92, 93].

Кобальт традиционно используется в качестве матрицы твердых сплавов. Его также используют в качестве связки при получении материалов из диборида титана [94-97]. Кобальт в ряду энергоактивности металлов при взаимодействии с железной подложкой кобальт входит в первую тройку и образует прочную связь с железом [98]:



Значит, введение кобальта в состав наплавочных материалов способно обеспечить высокую адгезионную прочность покрытий при их наплавке на стальную поверхность. Кроме того, кобальт отличается высокой коррозионной стойкостью и хорошим сопротивлением к истиранию. Таким образом, в качестве объекта исследования была выбрана система, основными компонентами которой являются титан (Ti), бор (B) и кобальт (Co).

Чтобы исключить образование фазы моноборида TiB рассматривались составы с избытком бора. Мольное соотношение исходных компонентов Ti и B оставалось постоянным 1:2. При выборе исходного состава учитывалось то, что высокое содержание TiB₂ в синтезированном материале ввиду его низкой пластичности затруднит экструзию электрода, а также переход упрочняющей фазы в покрытие при наплавке, поскольку для расплавления

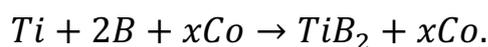
наплавочного материала будет требоваться больше времени и энергии. При этом доля TiB_2 должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить содержание упрочняющей фазы в покрытиях 25 - 30%, поскольку при ЭДН наплавляемый материал разбавляется материалом подложки. Степень разбавления зависит от способа наплавки [99]:

наплавка неплавящимся электродом – 15 - 30 %;

ручная дуговая наплавка покрытыми электродами – 15 - 30 %;

наплавка в защитном газе – 25 - 40 %.

Таким образом, для создания необходимого уровня упрочнения поверхности наплавляемых деталей доля фазы TiB_2 в электродах должна быть не менее 50-55 %. При условии, что весь бор вступит во взаимодействие с титаном, реакция синтеза материала будет иметь следующий вид:



Тогда содержание диборида титана в продуктах реакции можно рассчитать по формуле (1):

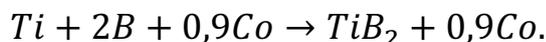
$$w_{TiB_2} = \frac{n_{TiB_2} \cdot M_{TiB_2}}{n_{TiB_2} \cdot M_{TiB_2} + n_{Co} \cdot M_{Co}} = \frac{1 \cdot M_{TiB_2}}{1 \cdot M_{TiB_2} + x \cdot M_{Co}}, \quad (1)$$

где w_{TiB_2} – массовая доля диборида титана в продуктах реакции; n_i – количество продукта реакции i , моль; M_i – молярная масса продукта реакции i , г/моль ($M_{TiB_2} = 69,49$ г/моль, $M_{Co} = 58,93$ г/моль).

Как следует из уравнения (1), количество кобальта x , необходимое для синтеза материала, содержащего 55 масс. % TiB_2 , будет равняться:

$$x = \frac{(1 - w_{TiB_2}) \cdot M_{TiB_2}}{w_{TiB_2} \cdot M_{Co}} = \frac{(1 - 0,55) \cdot 69,49}{0,55 \cdot 58,93} = 0,96.$$

При округлении значения x до десятых с учетом того, что большее количество кобальта приведет к снижению доли диборида титана в продуктах синтеза, получим следующее конечное уравнение реакции:



При этом:

$$w_{TiB_2} = \frac{1 \cdot 69,49}{1 \cdot 69,49 + 0,9 \cdot 58,93} = 0,567 \text{ или } 56,7 \text{ масс. \%}.$$

Таким образом, дальнейшие исследования проводились для системы с исходным соотношением компонентов Ti:B:Co=1:2:0,9, что соответствует составу: 39,4 масс. % Ti, 17,8 масс. % B, 42,8 масс. % Co (таблица 5).

Таблица 5 – Состав исходной порошковой смеси системы Ti-B-Co

Компонент	Ti	B	Co
Количество, моль	1	2	0,9
Содержание в смеси, ат. %	25,8	22,7	51,6
Содержание в смеси, масс. %	39,4	17,8	42,8

Для проведения экспериментальных исследований использовались порошки кобальта, бора и различные порошки титана (таблица 6). Гранулометрический состав исходных порошков титана контролировался с помощью лазерного анализатора размера частиц «Микросайзер - 201С». Для порошка титана №1, №2 и №3 основная весовая доля частиц находится в пределах 15-25 мкм, 65-150 мкм и 100-170 мкм, размер частиц основной фракции составляет 20 мкм, 105 мкм и 125 мкм, соответственно (рисунок 5).

Таблица 6 – Характеристики исходных порошков

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества не менее, масс. %	Размер частиц основной фракции, мкм
Титан (Ti) №1	ПТОМ	ТУ 14-22-57-92	98,8	20*
Титан (Ti) №2	ПТМ	ТУ 14-22-57-92	98,0	105*
Титан (Ti) №3	ПТМ	ТУ 14-22-57-92	98,0	125*
Бор (В)	Б-99А	ТУ 1-92-154-90	99,5	20
Кобальт (Со)	ПК-1у	ГОСТ 9721-79	99,4	71

Примечание: *в соответствии с результатами анализа гранулометрического состава порошка

Также в работе для наплавки покрытий использовались СВС-электроды диаметром 4 мм с упрочняющей фазой TiB_2 и комплексной связкой (Ti-Fe) исходного состава $Ti+1,7B+0,6Fe$, полученные по установленным ранее режимам СВС-экструзии [100]. Состав шихты представлен в таблице 7. Использовался порошок железа марки Р-10 (97 масс. %, 25 мкм). Расчетный состав конечного продукта: 60 масс. % TiB_2 , 8 масс. % Ti, 32 масс. % Fe.

Таблица 7 – Состав исходной порошковой смеси системы Ti-B-Fe

Компонент	Ti	B	Fe
Количество, моль	1	1,7	0,6
Содержание в смеси, ат. %	31,0	51,8	17,2
Содержание в смеси, масс. %	49,4	18,6	32,0

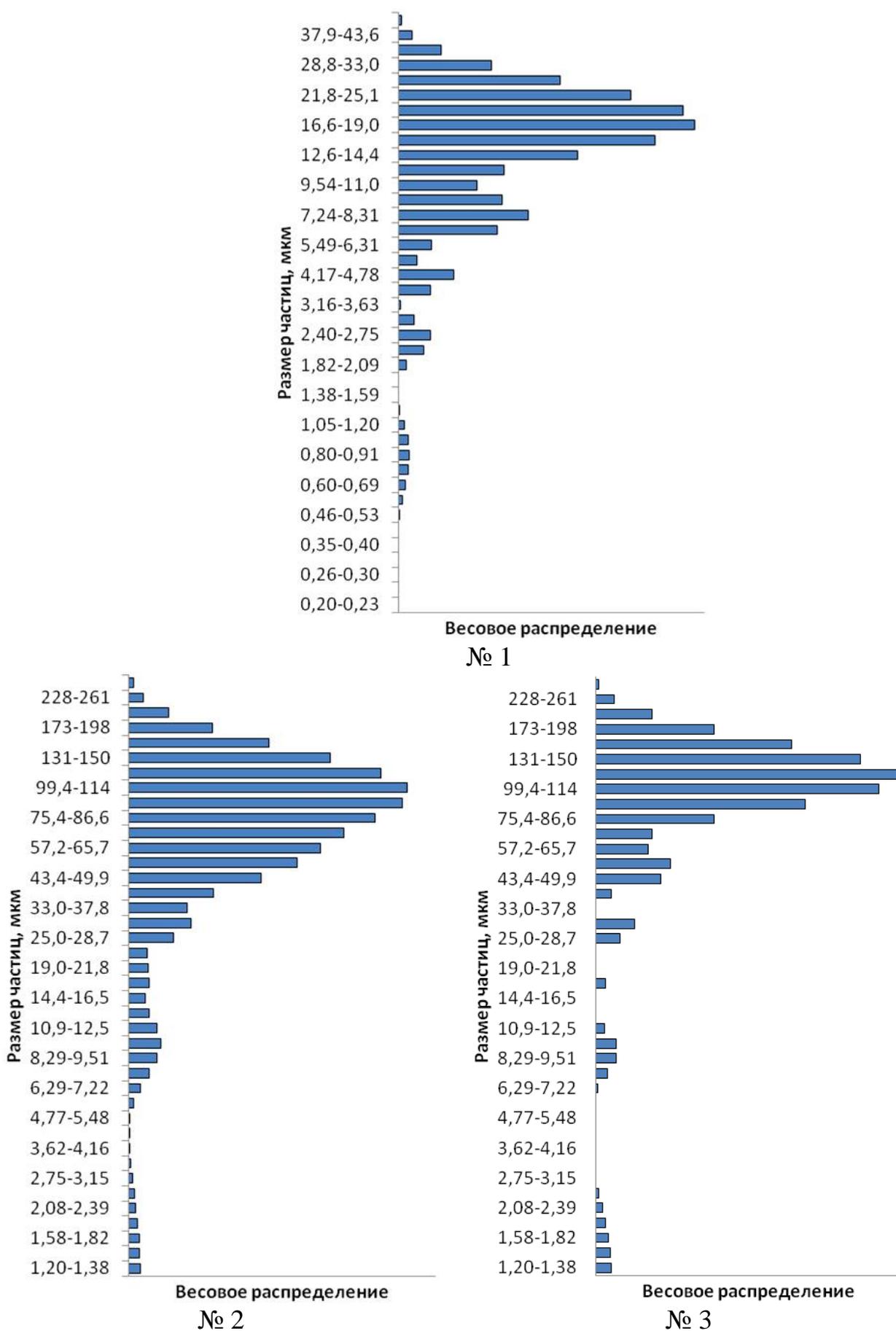


Рисунок 5 – Зависимость весовой доли частиц от их диаметра для порошков титана № 1, № 2 и № 3

Микроструктура СВС-электродов $Ti+1,7V+0,6Fe$ приведена на рисунке 6.

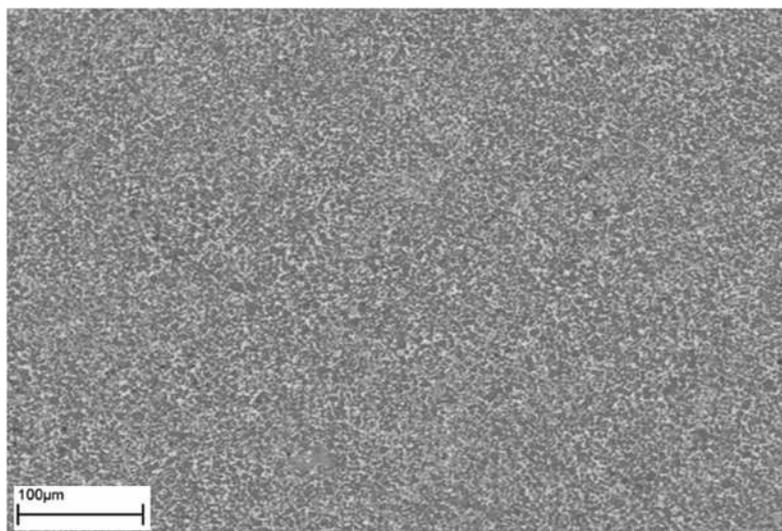


Рисунок 6 – Микроструктура СВС-электродов $Ti+1,7V+0,6Fe$ [100]

Структура СВС-электродов $Ti+1,7V+0,6Fe$ представлена железной матрицей с равномерно распределенными во всем объеме наплавочного материала фазой TiV_2 . В электроде также присутствует нитрид титана TiN , образовавшийся в результате взаимодействия избытка титана с азотом воздуха. Их микротвердость составила 1268 кг/мм^2 .

2.2. Оборудование

При проведении подготовительных операций и экспериментальных работ использовалось следующее оборудование:

- шкаф сушильный СНОЛ -3,5;
- печь СНОЛ– 1.6.2,5.1/9-ИЗ;
- печь СНОЛ 12/16;
- весы технические CAS MWP-300, точность 0,1 г;
- установка шаровых мельниц, шаровые мельницы (барабаны);
- пресс гидравлический мод. PУЕ 10S1M, 15 тс;
- блок управления установки СВС-экструзии;

- пресс гидравлический мод. ПК/2732, 160 тс;
- точильно-шлифовальный станок мод. 832А;
- источник питания ТИР-300ДМ-1 (ЭР-134М).

Помимо перечисленного выше основного оборудования в процессе подготовки и проведения экспериментов. В частности, для СВС-экструзии это: металлическая пресс-форма с внутренним диаметром 25 мм, формующие калибры, кварцевые и стальные трубки, формующие матрицы с различными углами конусной части.

2.3. Методика приготовления шихтовых заготовок

2.3.1. Методика приготовления шихты

Традиционная схема приготовления шихты включает в себя 3 стадии: сушка, дозировка и смешение. Сушка порошков осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 8 часов.

Дозирование исходных порошковых компонентов проводилось путем взвешивания на весах CAS MWP-300, обеспечивающих точность взвешивания не ниже 0,1 % в соответствии с их массовыми долями (таблица 5) в конечной смеси.

Для смешения шихта и размольные тела (шары из нержавеющей стали 12Х18Н10Т размер) в массовом соотношении 1:3,5 загружались в смесительный барабан, который затем помещался в шаровые мельницы. Частота вращения барабана составляла 0,56...0,65 об/с. Смешивание проводилось при нормальных условиях в течение 24 часов.

Шихту после смешения выгружали в контейнер, просеивая через сетку № 2,5 для ее отделения от размольных тел. После этого для удаления остатков влаги готовая смесь порошков помещалась в сушильный шкаф и просушивалась в течение 4 часов.

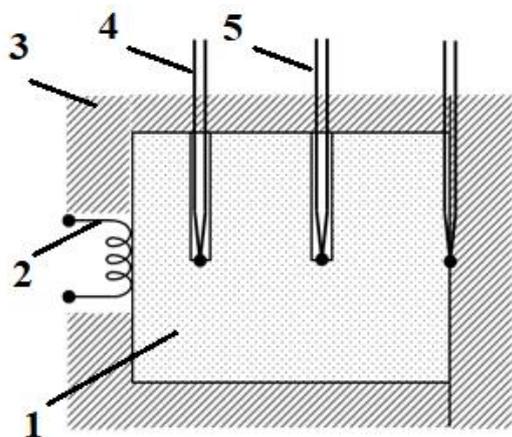
2.3.2. Методика холодного прессования

Исходные шихтовые заготовки получали методом холодного одноосного прессования при помощи гидравлического пресса PUE 10S1M. Сборная пресс-форма с внутренним диаметром 25 мм наполнялась заранее подготовленной шихтовой порошковой смесью массой 30 г и помещалась под плунжер пресса. Параметры прессования – давление и время выдержки – устанавливались при помощи автоматического блока управления пресса для получения заготовок с относительной плотностью 0,55...0,70. После снятия давления и возвращения плунжера пресса в начальное положение, пресс-форма разбиралась, извлекалась спрессованная заготовка и проводился ее визуальный осмотр. Заготовки должны быть однородными, без трещин и расслоений. Затем их боковая поверхность изолировалась при помощи асбестового полотна толщиной 2,5 мм и хлопковой нити. Спрессованные шихтовые заготовки хранились в сушильном шкафу.

2.4. Методика измерения характеристик горения

Характеристики горения образцов при осуществлении СВС процесса определялись термопарным методом с использованием модельной установки «ТЕСТ», разработанной в лаборатории пластического деформирования материалов ИСМАН. Установка позволяет проводить исследования в условиях, в которых находится образец при синтезе в экструзионной пресс-форме, в том числе в тех же условиях теплообмена. Предварительно спаивались вольфрам – ренийевые термопары ВР5 – ВР20 диаметром 200 мкм. В теплоизолированных асбестовой тканью (толщина 1,5 мм) шихтовых заготовках на известном расстоянии друг от друга l на глубину 12,5 мм высверливались два отверстия под термопары. Затем заготовки помещались в цилиндрическую камеру с размерами, соответствующими размерам реальной экструзионной пресс-формы, и через специальные отверстия в камере подводились термопары (рисунок 7). Инициирование процесса СВС

осуществлялось с неизолированного торца таблетки с помощью вольфрамовой спирали.



- 1 – шихтовая заготовка;
- 2 – вольфрамовая спираль;
- 3 – камера установки;
- 4 – термопара 1;
- 5 – термопара 2

а



б

Рисунок 7 – Схема расположения таблетки и термопар в камере установки (а) и внешний вид установки «ТЕСТ» (б)

В результате были полученные температурные профили горения, по которым определялась максимальная температура, реализуемая в процессе СВС (она же температура горения), а также рассчитывалась скорость горения шихты по формуле (2):

$$U_r = \frac{L}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

где U_r – Скорость горения, мм/с;

L – расстояние между термопарами, мм;

t_1 – время регистрации максимальной температуры первой термопарой;

t_2 – время регистрации максимальной температуры второй термопарой.

2.5. Методика проведения времяразрешающей рентгеновской дифракции

Для исследования эволюции фазового состава образцов в ходе прохождения СВС процесса был применен метод времяразрешающей рентгеновской дифракции TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction). Данный метод позволяет получать последовательности рентгенограмм с минимальной временной экспозицией в ходе распространения волны горения по образцу [101]. Для реализации метода использовалась установка, сконструированная на базе рентгеновского аппарата ДРОН со стандартной рентгеновской трубкой мощностью 2,5 кВт и линейным детектором быстрого действия. Минимальное время экспозиции единичной рентгенограммы составляет 100 мс. Исследования проводились на монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$. В роли монохроматора выступал пиролитический графит. Схема установки представлена на рисунке 8.

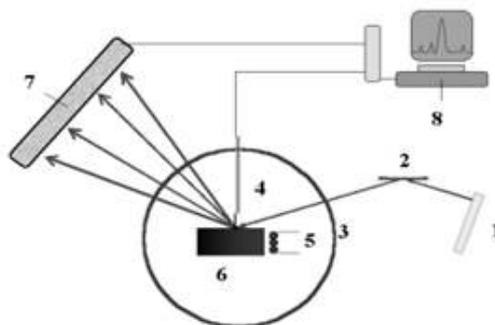


Рисунок 8 – Общая схема установки динамической рентгенографии: 1 – рентгеновская трубка, 2 – монохроматор, 3 – реакционная ячейка, 4 – термопара, 5 – вольфрамовая спираль, 6 – шихтовая заготовка, 7 – однокоординатный детектор, 8 – ЭВМ

Методика проведения эксперимента следующая: шихтовая заготовка помещается в герметичную стальную камеру, оснащенную вольфрамовой спиралью для инициирования горения. Пучок коллимированного излучения направляется на поверхность заготовки под углом 20° , освещая площадь сечением $2 \times 10 \text{ мм}^2$. Для регистрации линий дифракции исходных и образующихся фаз интервал угла съемки 2θ лежал в пределах $28^\circ - 63^\circ$. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла одну секунду, всего в серии снимается 64 рентгенограммы. Температура горения образца регистрировалась термопарой ВР5 – ВР20. Сигналы с термопары поступают через АЦП на ЭВМ и синхронизируются с моментом начала регистрации дифракционной картины процесса горения. Эксперименты проводились на в атмосфере гелия при давлении 2 атм.

2.6. Методика изучения формуемости материала

С реологической точки зрения принято считать, что степень деформации – критерий формуемости СВС-материалов [102]:

$$\psi = 1 - S_n / S_k, \quad (3)$$

где ψ – критерий формуемости, S_n – площадь поперечного сечения шихтовой заготовки, мм^2 ; S_k – площадь поперечного сечения после сдвигового высокотемпературного деформирования, мм^2 . Принимая допущение, что после сдвигового высокотемпературного деформирования материал в поперечном сечении имеет форму близкую к окружности, для расчета S_k используем формулу (4):

$$S_k = 2\pi(d_{max} + d_{min})/16, \quad (4)$$

где d_{max} – большая ось поперечного сечения деформированного материала, d_{min} – малая ось поперечного сечения деформированного материала.

Схема изучения формуемости СВС-материала представлена на рисунке 9.

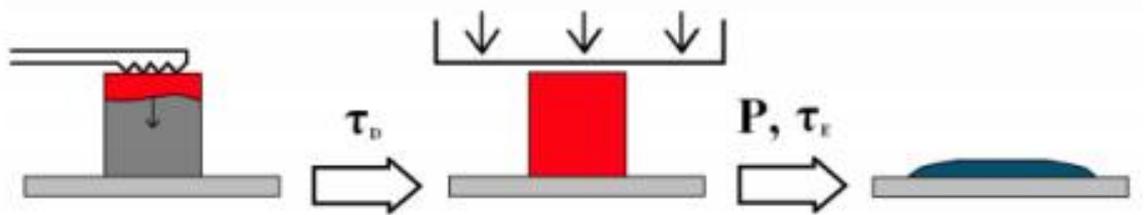


Рисунок 9 – Схема изучения формуемости СВС-материала

2.7. Методика проведения процесса СВС-экструзии

Метод СВС-экструзии позволяет получать компактные стержни на гидравлическом прессе с использованием металлической пресс – формы за одну технологическую операцию. Суть метода заключается в проведении синтеза материала в режиме горения с последующим высокотемпературным сдвиговым деформированием и экструдированием продуктов синтеза через фильеру формообразующей матрицы.

Сборка пресс-формы для проведения СВС-экструзии проводилась согласно схеме, приведенной на рисунке 10. На цилиндрическую подставку 9 устанавливался шток пресс-формы 7. У основания штока закреплялся металлический упор 8, после чего шток отсоединялся от пресс-формы 3,4, зафиксированной крышкой 2. Во внутреннюю область пресс-формы устанавливалась формующая матрица 6, далее в пресс-форму помещалась теплоизолированная шихтовая заготовка 5. Вслед за шихтовой заготовкой в пресс-форму устанавливалось иницирующее устройство 1, и крышка 2 плотно затягивалась. После снятия упора 8 происходил контакт спирали иницирующего устройства с шихтовой заготовкой.

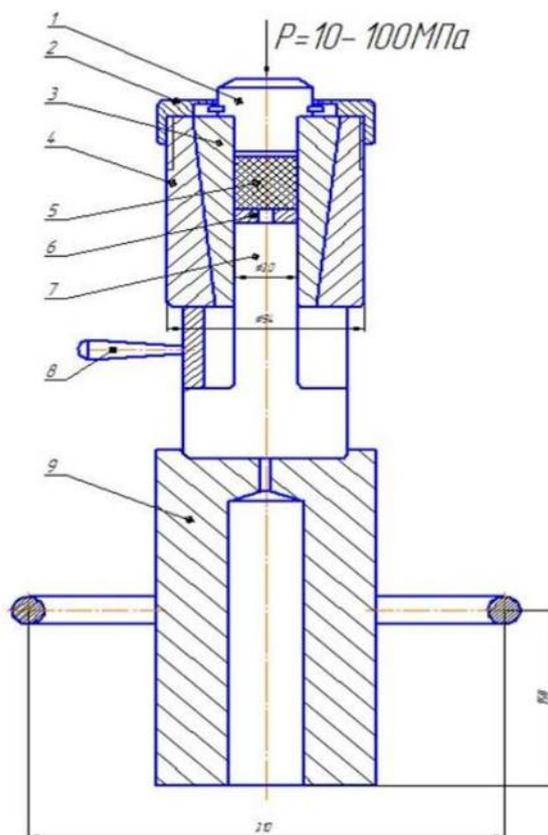


Рисунок 10 – Схема сбора пресс-формы для СВС-экструзии

После сборки пресс-форма помещалась под плунжер пресса, а на манометре выставлялось требуемое давление прессования. Скорость перемещения плунжера пресса выставлялась при помощи дроссельного вентиля, а времена инициирования, задержки и прессования на блоке автоматического управления.

2.8. Методика проведения электродуговой наплавки

Наплавка композиционных покрытий осуществлялась методом электродуговой наплавки (ЭДН) СВС-электродами в защитной среде аргона на стальные пластины марок Ст3 толщиной 4 мм и Сталь 45 толщиной 13,5 мм. Наплавленный слой формировался за один проход. Напряжение дуги составляло 12 В. Для наплавки использовался постоянный ток прямой полярности. Сила тока варьировалась в диапазоне 50...110 А. Для возбуждения дуги использовался неплавящийся вольфрамовый электрод

диаметром 3,2 мм, СВС-электроды применялся в качестве присадочного материала. На рисунке 11 приведена схема, по которой осуществлялся процесс электродуговой наплавки покрытий СВС-электродами.

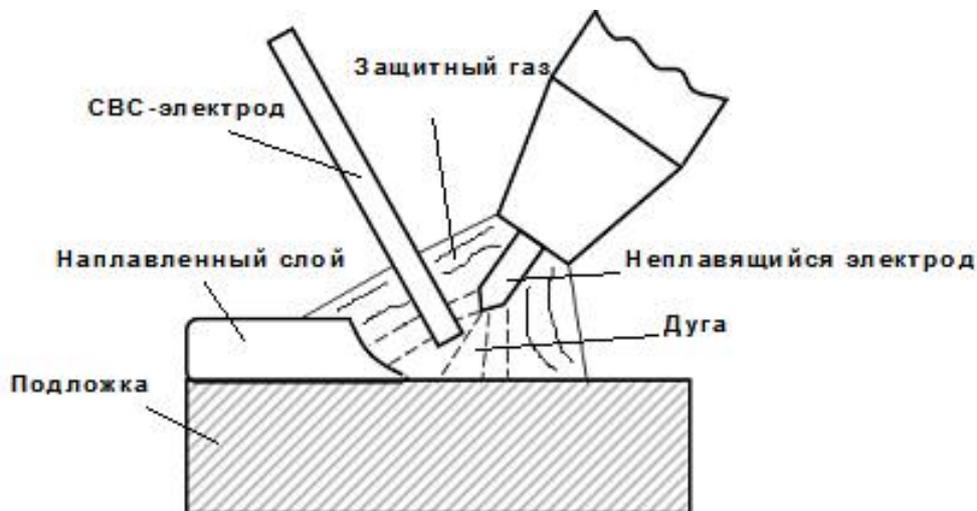


Рисунок 11 – Схема электродуговой наплавки в газовой атмосфере

В зону горения электрической дуги, возбужденной между вольфрамовым электродом и стальной подложкой, равномерно подавался СВС-электрод. Подача СВС-электрода осуществлялась вручную. Под воздействием температуры электрической дуги материал подложки частично расплавлялся, образовывалась сварочная ванна. В зону наплавки под давлением подавался защитный газ – аргон, благодаря которому столб дуги, а также расплавленная сварочная ванна были изолированы от газов атмосферы.

2.9. Методики исследования экспериментальных образцов

2.9.1. Приготовление шлифов

Приготовление металлографических шлифов состояло из следующих операций:

1. Шлифование. Шлифовку проводили вручную на металлографической шлифовальной бумаге различной зернистости с

постепенным переходом от более грубого к более мелкому абразиву. При переходе к последующему номеру бумаги со шлифа тщательно удаляли наждачную пыль, а направление шлифовки меняли на 90° , благодаря чему добивались устранения рисков от предыдущей более грубой бумаги.

2. Полирование. Полировка осуществлялась на алмазных пастах, нанесенных на фильтровальную бумагу, с постепенным уменьшением её зернистости. При переходе к последующему номеру пасты со шлифа тщательно удаляли остатки пасты, а направление шлифовки меняли на 90° . После полирования шлиф промывали спиртом и сушили прикладыванием к фильтровальной бумаге.

2.9.2. Методика проведения рентгенофазового анализа

Суть метода РФА заключается в получении общей дифракционной картины, получаемой путем наложения рентгенограмм отдельных фаз. Каждая отдельная фаза характеризуется определенным набором индексов $dhkl$ и $l hkl$. Общая дифракционная картина позволяет идентифицировать фазовый состав изучаемого материала.

Анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН – 3 на Fe или Cu излучении. Для исследования продуктов СВС-технологии предварительно измельченные и просеянные образцы наносились на кювету, которая затем устанавливалась в дифрактометр. Исследование наплавленных покрытий осуществлялось с предварительно выровненной поверхности образца. Монохроматическое излучение с рентгеновской трубки направлялось на образец. Отраженный от образца пучок рентгеновского излучения монохроматизируется при помощи фокусирующего графитового монохроматора. После этого дифракционные лучи попадают в детектор, соединенный с самописцем. Съемка осуществлялась на углах 2θ , лежащих в интервале от 20° до 80° .

2.9.3. Методика исследования микроструктуры

Микроструктура исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultraplus. Зонд (тонкий электронный пучок) направляется на исследуемый образец; при взаимодействии электронов с материалом исследуемого образца и генерируются различные типы сигналов, каждый сигнал улавливается определенным типом детекторов. Изображение формировалось под действием ускоряющего напряжения зонда 20 кВ и величины электрического тока 10 – 12 А. Съемка велась в характеристическом излучении с увеличением до 200000.

2.9.4. Методика измерения микротвердости

Микротвердость полученных образцов измерялась по ГОСТ 9450 – 76 с помощью прибора ПМТ – 3. В качестве индентора использовалась алмазная пирамида с углом вершины 136° и квадратным основанием. Величина нагрузки составляла 100 г, при времени выдержки 10 с.

2.10. Методика гидростатического взвешивания

Плотность образцов измерялась гидростатическим методом, согласно ГОСТ 20018-74. Образцы несколько раз взвешивались на аналитических весах на воздухе и погруженным в дистиллированную воду. Масса вытесненной жидкости определялась через разницу ($P - Q$), где P – масса образца на воздухе, и Q – масса образца в жидкости. Зная плотность жидкости ρ , вычисляется ее объем, вытесненной образцом, или объем образца по формуле (5):

$$V = (P - Q) / \rho \quad (5)$$

и его плотность:

$$\rho_1 = P/V = P/(P - Q). \quad (6)$$

Или с учетом поправки на плотность воздуха при данной температуре:

$$\rho_1 = \frac{P}{P - Q} \cdot (\rho - \lambda) + \lambda. \quad (7)$$

Исследуемый образец подвешивался на волоске, масса которого учитывалась при расчете плотности и измерялась заранее. Показатели λ , ρ брались из справочных данных. Для исключения влияния воздушных пузырьков, налипших на образцы, измерения осуществлялись в метиловом спирте концентрацией 96 %. Относительная погрешность измерений не превышала 10 %.

2.11. Методика исследования электропроводности

Удельное электрическое сопротивление образцов измерялось четырехточечным методом, по представленной на рисунке 12 схеме.

К образцу прикреплялись четыре медных контакта. Через контакты 1 и 4 возбуждался электрический ток I_{14} , контакты 2 и 3 позволяли фиксировать разность потенциалов U_{23} .

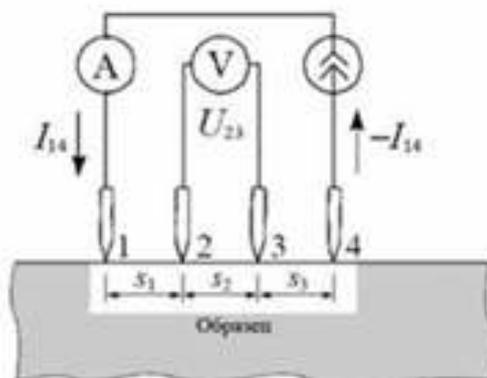


Рисунок 12 – Схема четырехточечного метода измерения электросопротивления

Согласно закону Ома, рассчитывалось электрическое сопротивление. Учитывая геометрические параметры исследуемого образца, рассчитывалось удельное электросопротивление ρ по формуле (8):

$$\rho = R \cdot S \cdot l, \quad (8)$$

где R – сопротивление участка цепи, S – площадь поперечного сечения образца, l – расстояние между точками 2 и 3.

2.12. Методика проведения трибологических исследований

Трибологические испытания образцов проводили методом измерительного скольжения [103] на машине трения TRIBOMETER фирмы CSM Instruments (Швейцария), с использованием возвратно-поступательного движения по схеме «стержень-пластина» при следующих условиях:

- Длина дорожки – 4 мм;
- Прикладываемая нагрузка – 5 Н;
- Максимальная скорость – 5 см/с;
- Контртело – шарик диаметром 3 мм;
- Материал контртела – WC-Co;
- Пробег – ~80 м (~10 000 циклов);
- Среда – воздух.

После испытаний поверхность образца и контртела была обдута струей сухого воздуха, чтобы удалить продукты износа, и промыта в ультразвуковой ванне, заполненной изопропиловым спиртом.

Рассчитывались усредненные значения коэффициента трения и приведенного износа исследованных образцов. Результаты трибологических испытаний также представлены в виде экспериментальных зависимостей коэффициента трения исследованных образцов от пробега, 2D-профилограммы и 3D-изображений бороздок износа на образцах, а также микроснимков пятна износа на контртеле.

Выводы по второй главе

На основе теоретического анализа определено оптимальное соотношение компонентов в системе Ti-B-Co, способное обеспечить необходимое содержание упрочняющей фазы в синтезируемом наплавочном материале. Установлено, что при исходном составе порошковой смеси $Ti+2B+0,9Co$ расчетная доля упрочняющей фазы TiB_2 в конечном продукте составляет 56,7 масс. %.

Использованный в данной работе комплекс методик позволил исследовать необходимые для научной и прикладной сфер характеристики синтезированного наплавочного материала, а также наплавленных им покрытий, определить влияние технологических параметров СВС-экструзии и ЭДН на качество и характеристики СВС-электродов и наплавленных покрытий.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ НАПЛАВОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Не имея сведений о поведении синтезируемого материала в условиях высокотемпературного деформирования определение оптимальных режимов СВС-экструзии трудозатратно и требует большого количества экспериментов. Поэтому целесообразно проведение предварительных исследований для установления узких интервалов технологических параметров процесса получения компактных электродов. На рисунке 13 представлены этапы исследования для установления режимов СВС-экструзии.

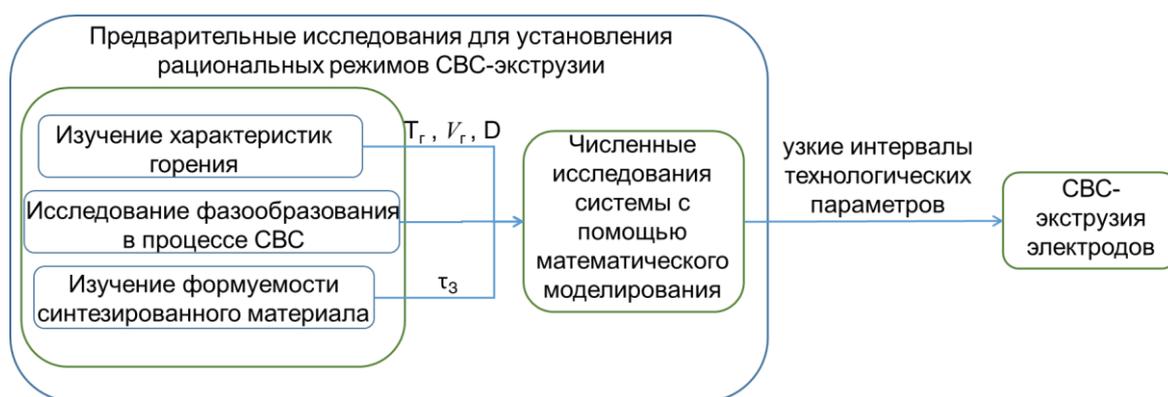


Рисунок 13 – Стадии исследования технологических характеристик порошковой системы

Изучение на первом этапе характеристик горения, особенностей фазообразования в процессе СВС, а также формуемости синтезированного материала позволяет определить оптимальную относительную плотность, температуру и скорость горения, установить время живучести материала. Уже это позволяет найти граничные значения технологических параметров, в рамках которых число экспериментов, необходимых для определения рациональных режимов СВС-экструзии значительно уменьшается. На втором этапе предварительных исследований математическое моделирование на основе установленных граничных значений технологических параметров

дает возможность оценить их влияние, а также ряда других параметров на длину получаемых стержней, тем самым давая представление о возможных рациональных режимах СВС-экструзии.

3.1. Изучение особенностей синтеза и формирования наплавочного материала Ti+2В+0,9Со

3.1.1. Исследование характеристик горения

Изучение характеристик горения осуществлялось термопарным методом с помощью установки «ТЕСТ», моделирующей условия сгорания спрессованной шихтовой заготовки в пресс-форме при СВС-экструзии. Установка позволяет фиксировать не только температуру, но время прохождения фронта горения через точки установки термопар.

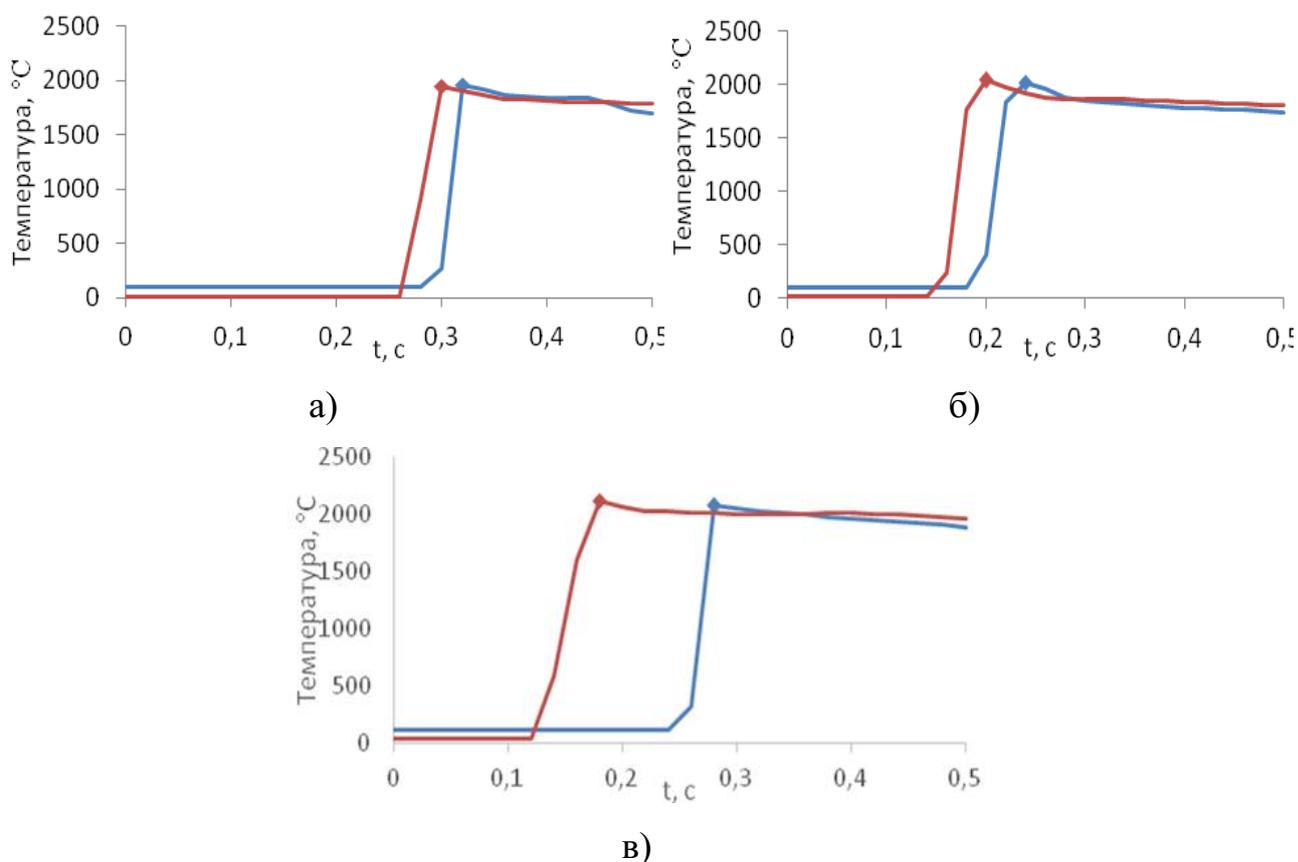


Рисунок 14 – Температурные профили горения исследуемой системы для шихтовых заготовок с размером основной фракции частиц титана 20 мкм (а), 105 мкм (б), 125 мкм (в) и относительной плотностью равной 0,6

Характерные температурные профили горения материала системы Ti-V-Co исходного состава $Ti+2V+0,9Co$ представлены на рисунке 14.

Точки максимальной температуры соответствуют времени прохождения фронта горения точки регистрации. Расстояние между термопарами составляло от 12 до 15 мм в зависимости от относительной плотности заготовок. На основе полученных данных были рассчитаны скорости горения (рисунок 15). Скорость горения увеличивается с увеличением относительной плотности шихтовых заготовок, поскольку воздушное пространство между частицами уменьшается и увеличивается теплопроводность системы. Для заготовок с крупным порошком титана (основной размер частиц 125 мкм) скорость горения изменяется от 10 мм/с до 25 мм/с. Увеличение дисперсности порошка приводит к увеличению реакционной поверхности частиц и к кратному росту скорости горения до 40...80 мм/с.

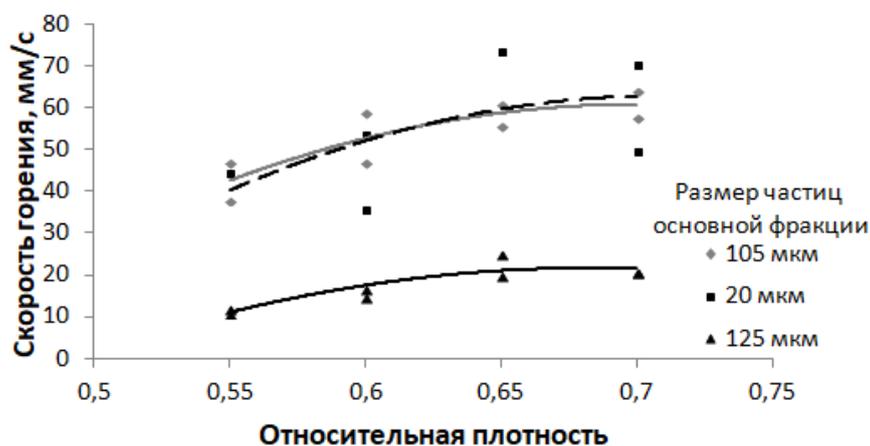


Рисунок 15 – Зависимость скорости горения от относительной плотности заготовок и дисперсности порошка титана

Экспериментальные исследования характеристик горения материала состава $Ti+2V+0,9Co$ показали, что температура горения зависит как от относительной плотности заготовок, так и от размера частиц порошка титана (рисунок 16). Для составов с порошком титана с размером частиц основной

фракции 20 мкм и 105 мкм увеличение относительной плотности с 0,55 до 0,7 приводит к увеличению температуры горения. Зависимость температуры горения от плотности для состава с крупным титаном (125 мкм) проходит через максимум [104]. Это связано с тем, что увеличение плотности до определенного предела приводит к увеличению реакционной поверхности контакта между частицами порошка. Однако после достижения определенной (оптимальной) плотности дальнейшее ее повышение приводит к увеличению кондуктивного теплоотвода из зоны реакции, способствующего снижению температуры горения.

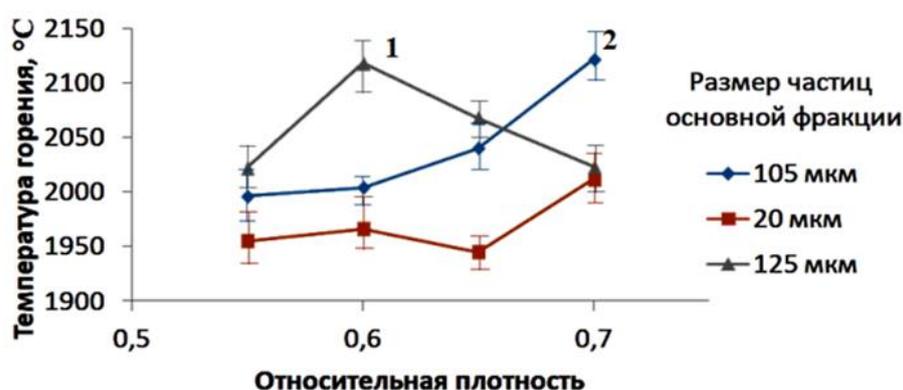


Рисунок 16 – Зависимость температуры горения от относительной плотности заготовок и дисперсности порошка титана

Для СВС-экструзии оптимальной относительной плотностью шихтовых заготовок считается та, при которой в процессе СВС реализуется максимальная температура горения. Такой подход в выборе степени уплотнения порошковой прессовки связан с тем, что, чем выше температура синтеза, тем больше температурно-временной интервал живучести синтезированного материала и, соответственно, тем дольше он находится в пластичном, способном к деформированию состоянии. На рисунке 16 точки, отмеченные цифрами 1 и 2, соответствуют относительной плотности 0,6 и 0,7. Температура горения в них составляет ~2120 °C. Для получения заготовок относительной плотности 0,6 требуется меньшее давление прессования 75

МПа, что в 4 раза меньше давления, необходимого для уплотнения смеси до относительной плотности 0,7 (рисунок 17).

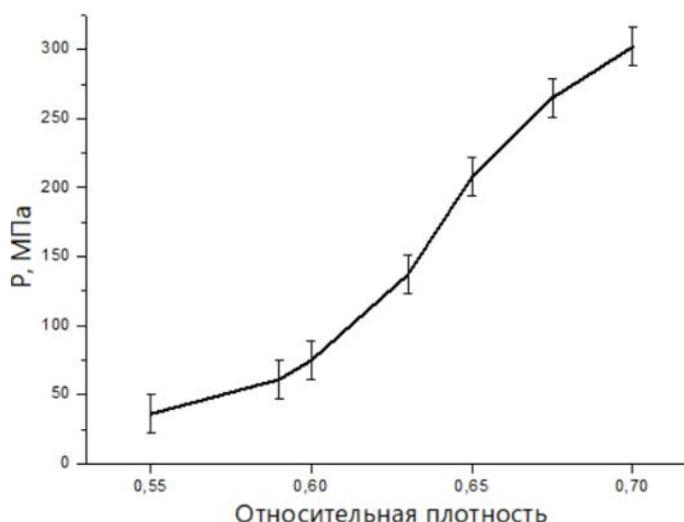


Рисунок 17 – Зависимость относительной плотности от давления прессования при изготовлении шихтовых заготовок

Упругое последствие после высоких давлений прессования может вызвать образование расслоенных трещин в спрессованной заготовке. Кроме того, развитие упругого последствия в прессовках из порошков с меньшей дисперсностью происходит при более высоких давлениях. Поэтому для СВС-экструзии предпочтительнее использование шихтовых заготовок с относительной плотностью 0,6, изготовленных из порошковой смеси $Ti+2B+0,9Co$ с крупным порошком титана с размером основной фракции частиц 125 мкм.

3.1.2. Динамическая рентгенография

Особенности пресс-оснастки для проведения процесса СВС-экструзии сводят к минимуму или полностью исключают взаимодействие материала с газами, входящими в состав атмосферы, поэтому фазообразование в процессе СВС исследовалось с помощью метода разрешающей рентгеновской дифракции в инертной атмосфере гелия. Полученная дифракционная картина

(рисунок 18) говорит о том, что синтез материала идет в несколько стадий. При плавлении компонента происходит тепловое расширение его кристаллической решетки, что на дифракционной картине отражается смещением рефлексов в сторону меньших углов.

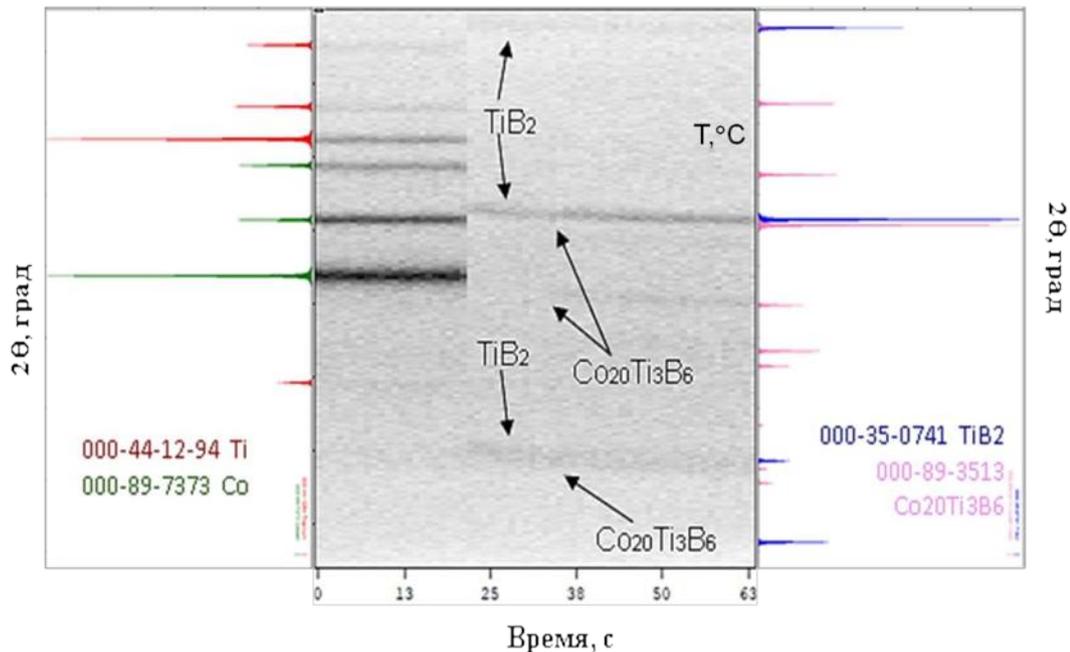


Рисунок 18 – Дифракционная картина горения смеси состава $Ti+2B+0,9Co$ и дифрактограммы исходной порошковой смеси и синтезированного материала

Однако СВС в исследуемой системе протекает с высокой скоростью (~ 20 мм/с) и фронт горения проходит место регистрации шириной 1,5-2 мм за доли секунды. Поэтому на дифракционной картине не видно признаков плавления исходных компонентов (Ti, Co и B) и сразу после исчезновения их рефлексов появляются рефлексы TiB_2 . В течение следующих 12 с рефлексы диборида титана смещаются в сторону больших углов, что вызвано уменьшением теплового расширения кристаллической решетки TiB_2 . По прошествии этого времени начинается кристаллизация тройной фазы двойного борида $Ti_3Co_{20}B_6$ или τ -фазы. Основной вклад в осуществление синтеза материала в режиме СВС вносит реакция взаимодействия титана и бора. В результате этой реакции не весь титан и бор вступают во

взаимодействие друг с другом. Непрореагировавшие компоненты Ti и B, растворяясь в жидком кобальте ($T_{пл} = 1495 \text{ }^\circ\text{C}$), образуют τ -фазу.

На диаграмме состояния, представленной на рисунке 19, фигуративная точка X, отвечающая составу материала $\text{Ti}+2\text{B}+0,9\text{Co}$, лежит практически в двухфазной области $\text{TiB}_2\text{-Ti}_3\text{Co}_{20}\text{B}_6$, что соответствует результатам, полученным с помощью метода динамической рентгенографии.

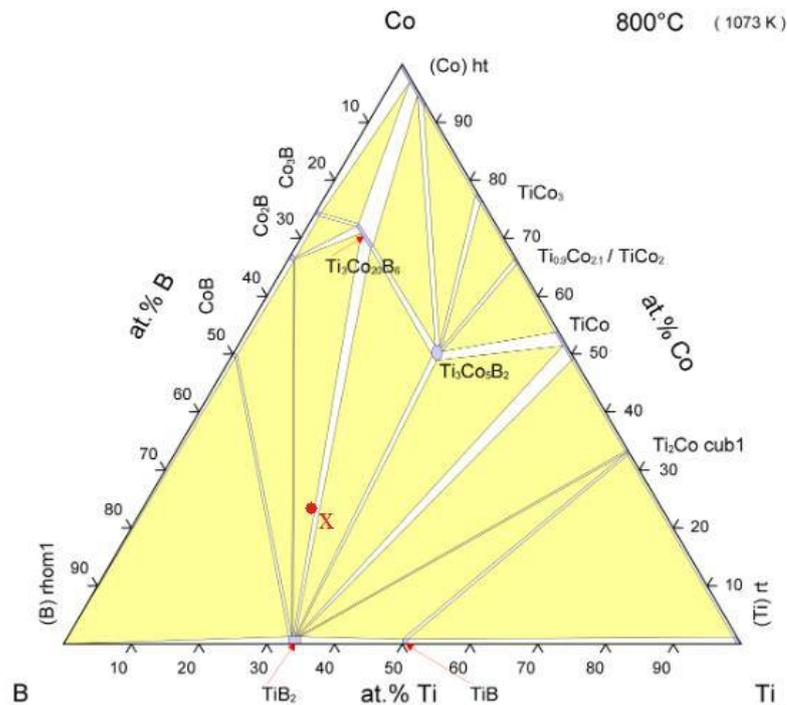


Рисунок 19 – Изотермический разрез диаграммы состояния трехкомпонентной системы Ti-B-Co при температуре 800 °C с обозначенным в точке X составом материала $\text{Ti}+2\text{B}+0,9\text{Co}$

3.1.3. Формуемость

Важной характеристикой синтезированного материала, позволяющей оценить его способность к пластическому деформированию, является формуемость. С реологической зрения принято считать, что критерием формуемости СВС-материалов является степень деформации. Большое влияние на нее оказывает время задержки – время от подачи напряжения на

вольфрамовую спираль, при помощи которой происходит инициирование реакции, и до начала приложения давления. На рисунке 20 представлены результаты исследования формуемости в зависимости от времени задержки, полученные при помощи метода свободного СВС-сжатия. Зависимость степени деформации от времени задержки носит монотонный характер и уменьшается с увеличением времени задержки. что зависимость степени деформации от времени задержки носит монотонный характер. Максимальной пластичностью материал обладает сразу после прохождения фронта горения, степень деформации достигает 0,83. С увеличением времени задержки до 6,7 с она снижается до 0,61.

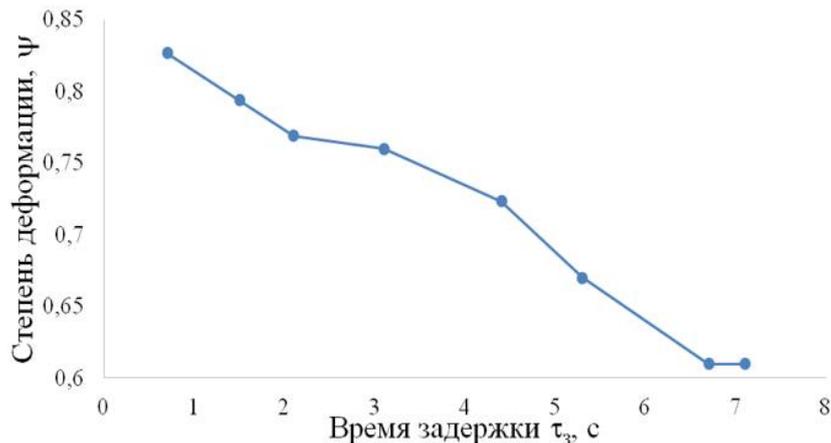


Рисунок 20 – Зависимость степени деформации материала при свободном СВС-сжатии от времени задержки

Материал после свободного СВС-сжатия имеет композиционную структуру (рисунок 21). Диборид титана является упрочняющей фазой в синтезированном материале. Матрица представлена фазой на основе кобальта, содержание титана в ней не превышает 10 масс. %. Поскольку СВС-сжатие осуществлялось на воздухе, в структуре также присутствует малое количество оксида и нитрида титана.

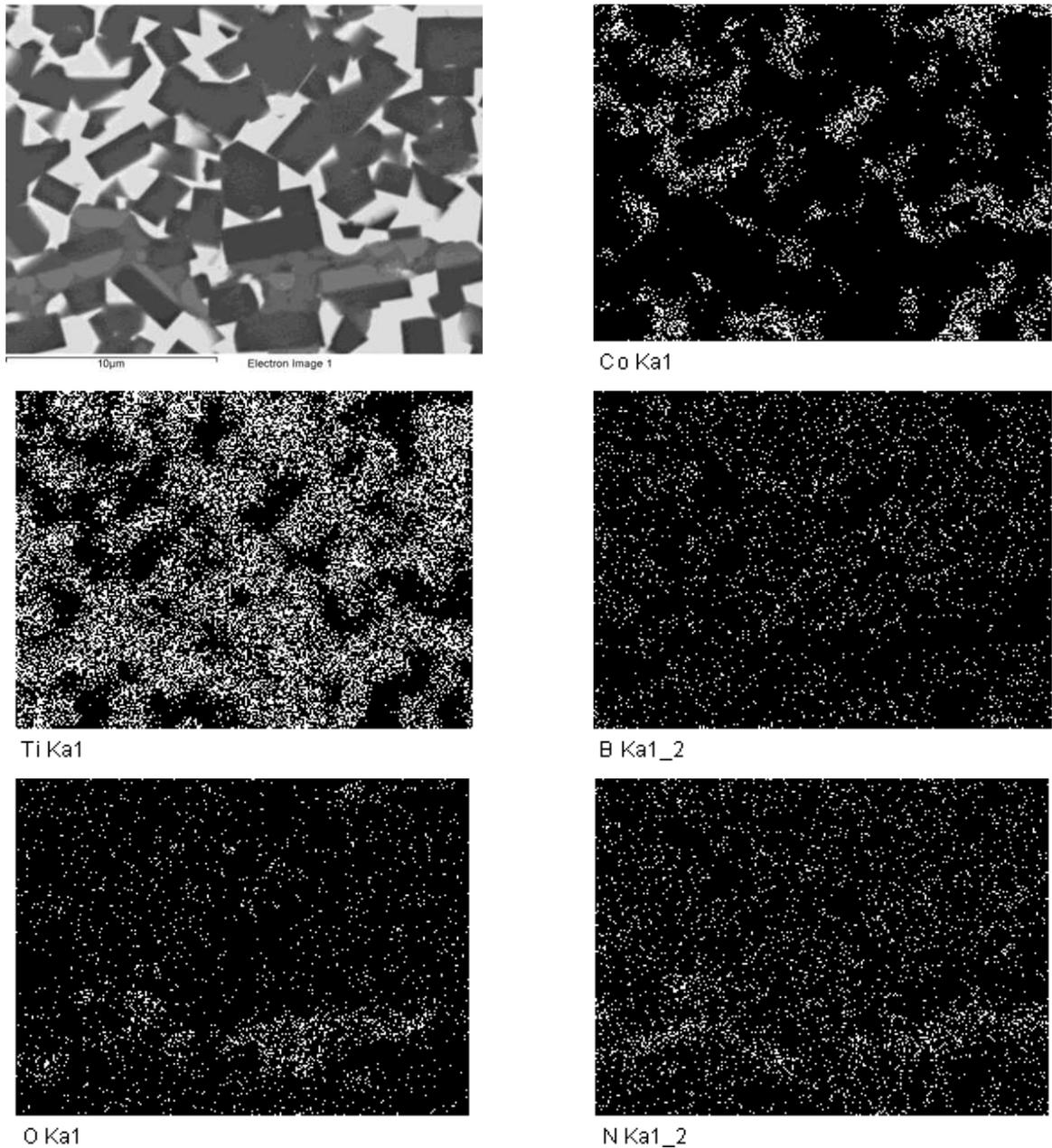


Рисунок 21 – Микроструктура материала и результаты ЭДА в характеристическом изображении химических элементов

Из рисунка 22 видно, что с увеличением времени задержки увеличивается средний размер частиц диборида титана с 1,4 мкм до 2,0 мкм. Установлено присутствие τ -фазы (двойного борида $Ti_3Co_{20}B_6$) и борида кобальта Co_2B . С увеличением времени задержки количество борида кобальта увеличивается, в то время как содержание двойного борида снижается незначительно. Установлено, что при малых временах задержки (до 2 с) в результате недореагирования исходных порошковых компонентов в

конечном продукте содержится несвязанный титан. Также в структуре присутствует большое количество частиц маленького размера до 0,6 мкм, которые при высоких температурах наплавки расплавятся в процессе нанесения.

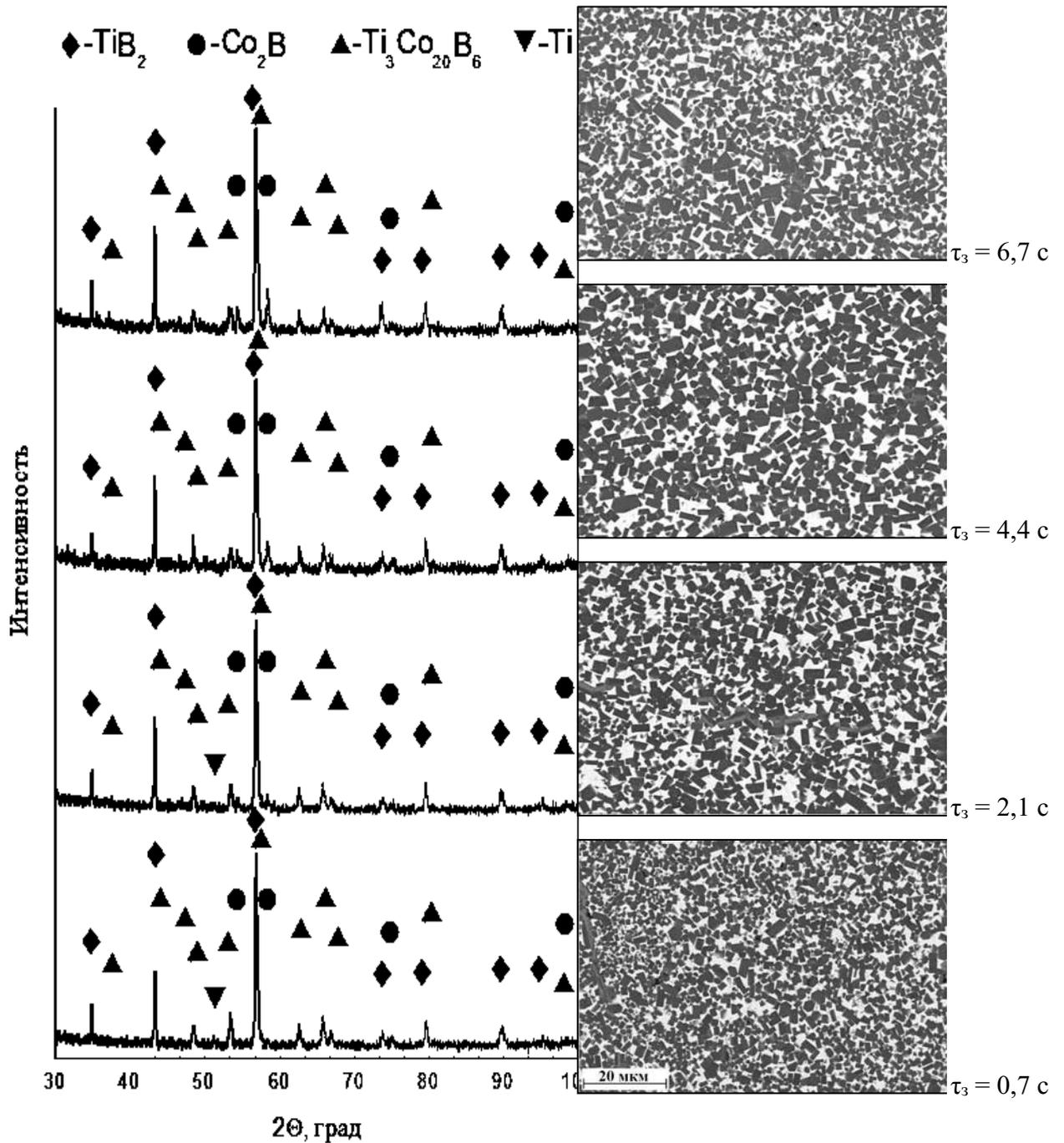


Рисунок 22 – Дифрактограмма и микроструктура материала после свободного СВС-сжатия после разного времени задержки τ_3

Таким образом, для дальнейших экспериментов для установления рациональных режимов СВС-экструзии определен рекомендованный интервал времени задержки от 2 и до 6,5 с.

3.2. Исследование процесса получения электродов методом СВС-экструзии

3.2.1. Моделирование процесса СВС-экструзии

СВС-экструзия, как процесс, сочетающий в себе этапы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме горения и высокотемпературного деформирования, требует разностороннего рассмотрения. Ранее были разработаны математические модели СВС-экструзии, учитывающие тепловые и реодинамические процессы [105-109]. На различных этапах были определены ведущие параметры процесса, оказывающие влияние на качество готового изделия. В рамках тепловой модели среди давления, температуры и плотности основную роль играет температура. Во-первых, резкое остывание и низкая температура продуктов горения, приводит к закупорке профилирующего отверстия матрицы и невозможности дальнейшей экструзии материала. Во-вторых, при больших градиентах температуры в системе заготовка-изоляция-пресс-форма релаксация напряжений будет приводить к образованию трещин и ухудшению качества изделий. Реодинамические модели используются для теоретического изучения поведения синтезированного материала в процессе его уплотнения и выдавливания. Основными параметрами являются плотность, скорость прессования выдавливания и напряжения в материале.

При математическом моделировании СВС-экструзии порошковых материалов выделяют три стадии процесса:

I – стадия горения-выдержки. На этой стадии осуществляется синтез тугоплавкого материала из исходных компонентов. При этом при описании процесса учитывается наличие подвижной границы – фронта горения, перемещающегося по объему образца;

II – стадия прессования описывает уплотнение продуктов экзотермической реакции за счет уменьшения объемов воздушных включений в материале и закрытия макропор. При описании этой стадии учитывается изменение высоты заготовки и зависимость теплофизических параметров материала от его плотности;

III – стадия выдавливания. На этой стадии происходит формирование изделия и его охлаждение. Модель учитывает конвективный перенос тепла за счет макроперемещения материала и наличие двух подвижных границ: крышки плунжера пресса и нижней границы выдавливаемого образца.

Для моделирования температурных полей в материале образца, находящегося в экструзионной пресс-форме, и длины экструдированного электрода в зависимости от различных технологических параметров процесса (температуры, горения, времени задержки, скорости плунжера пресса, температуры подогрева различных зон оборудования и др.) численно исследовалась система дифференциальных уравнений для материала в пресс-форме и экструдированного электрода (9):

$$c \left(\frac{\partial(\rho T_2)}{\partial t} + f(\rho, z) \frac{\partial T_2}{\partial z} \right) = \lambda_2(\rho) \nabla^2 T_2 \quad (9),$$

и для теплоизолятора, в нашем случае асбеста (10):

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = a_1 \nabla^2 T_1 = a_1 \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_1}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \right) \quad (10).$$

В зависимости от стадии процесса функции $f(\rho, z)$ и $\lambda_2(\rho)$ входящие в дифференциальные уравнения (9) и (10) имеют следующие значения:

$$f(\rho, z) = \begin{cases} 0 \text{ (I)} \\ \frac{\rho U_n z}{H_0} \text{ (II)} \\ \frac{Q}{\pi R^2(z)} \text{ (III)} \end{cases}, \quad (11)$$

$$\lambda_2(\rho) = \begin{cases} \lambda_0 \text{ (I)} \\ \lambda_0 \left(\frac{\rho_0 (1 - U_n t / H_0)}{\rho_0} \right)^k \text{ (II)} \\ \lambda_k \text{ (III)} \end{cases} \quad (12)$$

I, II, III – стадии процесса СВС-экструзии. В результате численного решения двумерной тепловой задачи с двумя подвижными границами находилось температурное поле $T = T(r, z, t)$, являющееся функцией двух координат r и z и времени t в образце, теплоизоляторе, выдавливаемой (экструдированной) части материала и прогнозировалась длина изделия (L).

Важно отметить, что в каждом конкретном случае требуется решать проблемы, непосредственно связанные с технологией изготовления рассматриваемых изделий из рассматриваемого материала, а также проблемы, связанные с техническими характеристиками этих изделий.

Основной задачей теоретического рассмотрения в рамках тепловых и реодинамических моделей СВС-экструзии является анализ плотности, температуры и напряженно-деформированного состояния материала в зависимости от давления, а также от начального распределения температуры и плотности по объему образца. Существенной стороной этого направления исследований является использование конкретных данных о реальных условиях протекания технологического процесса, которые в обычных теоретических исследованиях СВС-процессов задавались в самом общем виде. Ранее в п. 3.1.1 экспериментально были определены температуры горения исследуемого состава при различных условиях (относительная плотность заготовок, дисперсность порошка титана).

В расчетах использовались следующие данные для материала состава Ti+2B+0,9Co:

- давление на плунжере пресса $P = 0,1 \times 10^8 - 0,8 \times 10^8$ Па,
- плотность несжимаемой основы материала $\rho_1 = 5,58 \times 10^3$ кг/м³,
- начальная плотность образца $\rho_0 = 3,13 \times 10^3 - 3,99 \times 10^3$ кг/м³,
- теплоемкость $c = 1750 - 1759$ Дж/(кг·К),
- коэффициент теплопроводности $\lambda_0 = 18 - 46$ Вт/(м·К),
- начальная высота заготовки $H_0 = 24 \times 10^{-3} - 30 \times 10^{-3}$ м,
- диаметр заготовки $d_1 = 25 \times 10^{-3}$ м,
- температура горения $T_c = 2269 - 2395$ К или $1996 - 2122$ °С,
- температура формования $T_{ж} = 1087 - 1398$ К или $815 - 1125$ °С ($T_{ж} = (0,7 - 0,9)T_{melt}$, где температуры плавления связки $T_{melt} = 1553$ К или 1280 °С),
- скорость горения состава $U_c = 10 \times 10^{-3} - 80 \times 10^{-3}$ м/с,
- скорость плунжера пресса $U_n = 10 \times 10^{-3} - 80 \times 10^{-3}$ м/с,
- угол конуса матрицы $2\alpha = 0 - 180^\circ$,
- диаметр отверстия профилирующей матрицы $d_3 = 3 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$ м,
- диаметр калибра $d_2 = 3 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$ м,
- толщина асбеста на матрице и в отверстии $\delta = 1,5 \times 10^{-3}$ м.

На основе ранее разработанных математических моделей распределения температурных полей в материале образца на стадиях горения, прессования и выдавливания проведены численные расчеты, которые позволили теоретически спрогнозировать длину СВС-электродов в зависимости от различных технологических параметров СВС-экструзии [110]. Численные исследования показали (рисунок 23а), что для СВС-экструзии наиболее предпочтительно использование исходных смесей с крупным порошком титана (125 мкм), поскольку это позволяет увеличить длину экструдированной части на 12 %. Согласно результатам,

представленным на рисунке 23б, на длину СВС-электродов значительное влияние оказывает начальная пористость шихтовых заготовок. Для исследуемого состава $Ti+2B+0,9Co$ при СВС-экструзии через плоскую матрицу максимальную длину экструдируемой части способна обеспечить относительная плотность равная 0,6.

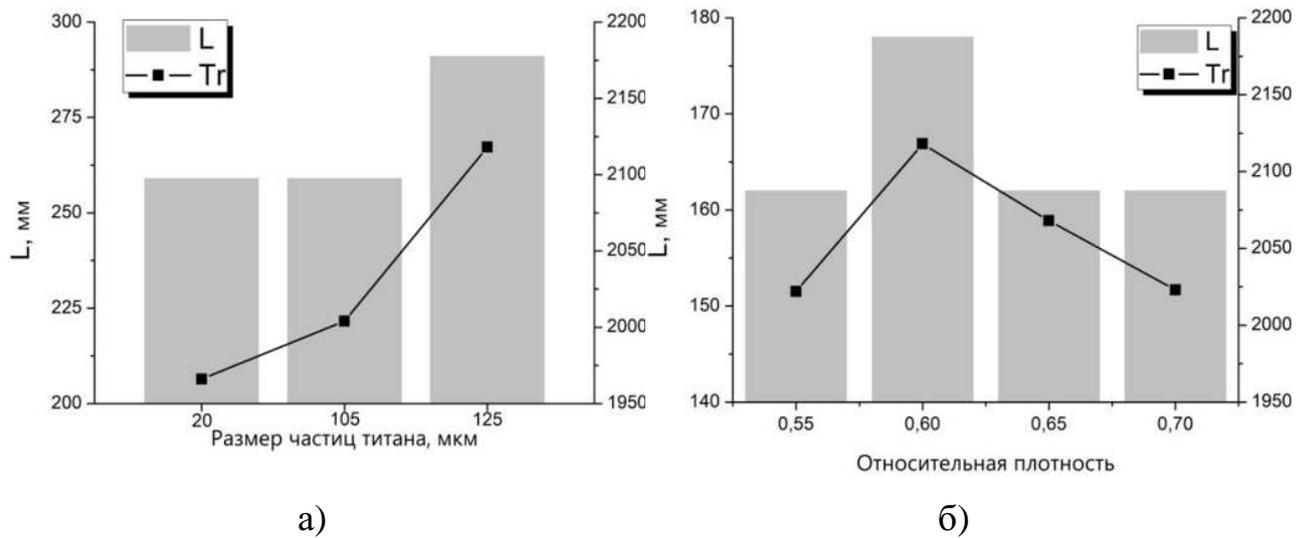


Рисунок 23 – Графики зависимости длины СВС-электродов (L) от гранулометрического состава порошка титана (а) и относительной плотности исходных таблеток (б) с нанесенными реальными температурами горения

На результаты численных исследований, представленные на рисунке 22, наложены экспериментально установленные реальные температуры горения. Чем выше температура синтеза, тем больше температурно-временной интервал живучести материала и тем большей длины электроды возможно получить. Результаты расчета длины экструдируемых электродов в соответствии с математической моделью СВС-экструзии хорошо отражают это правило и согласуются с результатами предварительных экспериментальных исследований материала состава $Ti+2B+0,9Co$.

На рисунке 24 показано распределение температурных полей на различных стадиях СВС-экструзии электродов диаметром 3 мм из шихтовых

заготовок с крупным порошком титана (125 мкм) относительной плотностью 0,6. Расчетная длина электродов составила 162 мм.

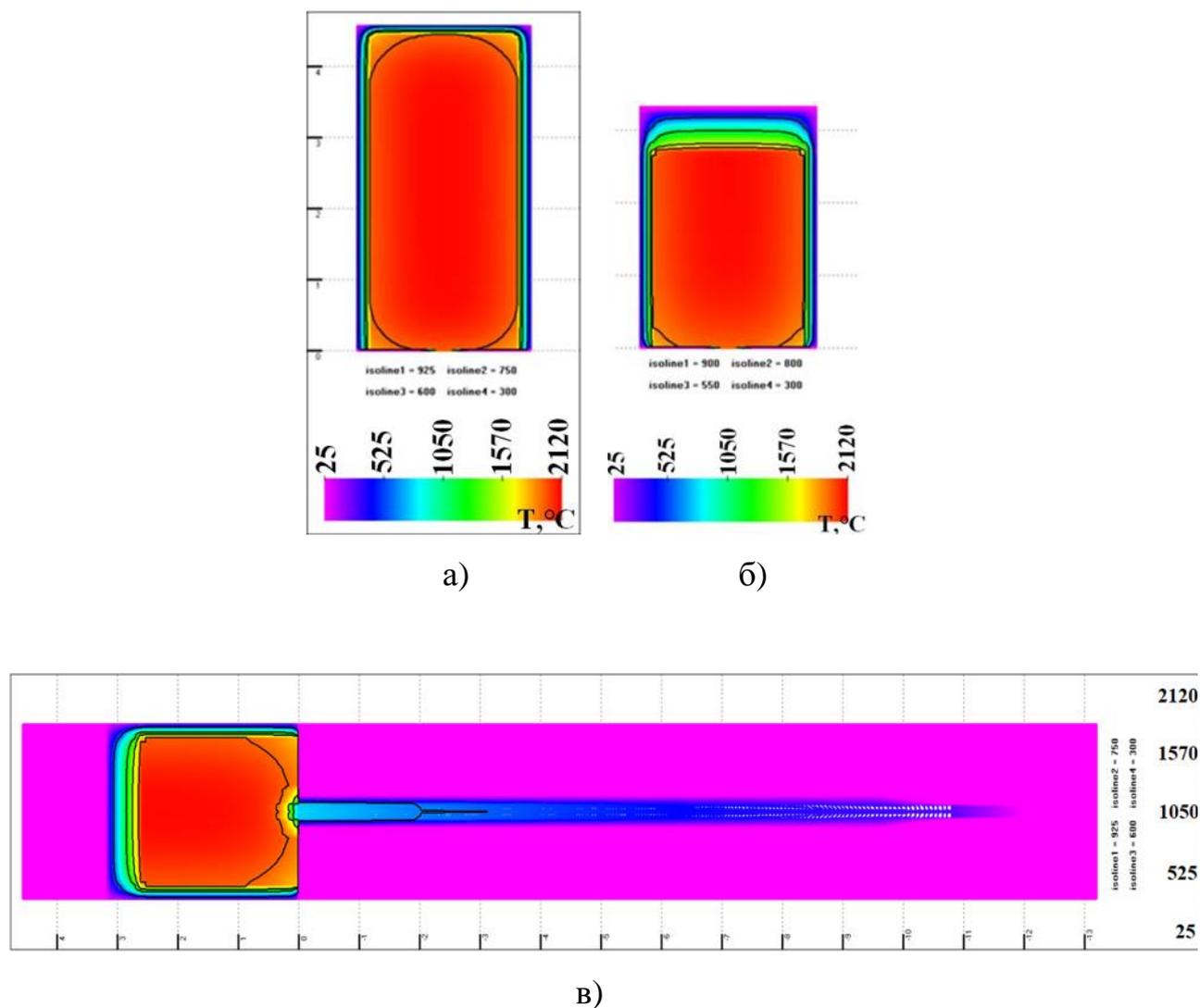


Рисунок 24 – Распределение температуры в образце на стадиях: а) горения-задержки, б) прессования, в) выдавливания (экструдирования)

На всех стадиях СВС-экструзии температура синтезированного материала остается высокой (2000 ± 100 °C) с достаточно равномерным ее распределением во всем объеме материала. Однако, поскольку шихтовая заготовка располагается в холодной пресс-форме, наблюдаются незначительные теплотери через ее стенки и температура синтезированного материала у поверхности образца несколько ниже, чем в его центре, но выше температуры живучести (1125 °C). На этапе

экструдирования при прохождении синтезированного материала через холодную формующую матрицу, он дополнительно охлаждается до 1600-1700 °С. Температура сформированного электрода на момент прекращения процесса экструзии вследствие снижения пластичности материала за счет его остывания и закупорки отверстия профилирующей матрицы составляет 630-730 °С.

Численно исследовалось влияние радиуса отверстия формующей матрицы на длину СВС-электродов. Результаты представлены на рисунке 25.

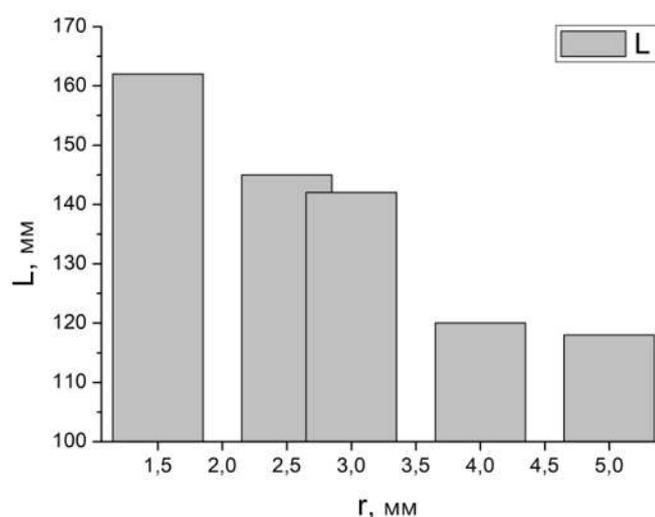


Рисунок 25 – Зависимость длины экструдированного электрода от радиуса формующей матрицы

Для материала, синтезированного из смеси состава $Ti+2B+0,9Co$, при его экструзии увеличение радиуса отверстия формующей матрицы приводит к уменьшению длины СВС-электродов на 10-25 %. Так как увеличивается площадь контакта материала с матрицей за счет увеличения площади поверхности формирующего пояска, то увеличиваются и теплотери. Это приводит к более быстрому охлаждению материала до температур ниже температуры живучести и потере его способностью к пластическому деформированию.

Таким образом, моделирование дало понимание о поведении материала в процессе СВС-экструзии и его результаты указывают на рациональность выбранных параметров исходной шихтовой заготовки (крупный порошок титана, относительная плотность 0,6, толщина теплоизоляции асбестовой тканью 1,5 мм). Также по его результатам можно рекомендовать использование плоской матрицы для получения СВС-электродов диаметром 3 мм.

3.2.2. СВС-экструзия электродов

В настоящей работе наплавочные СВС-электроды изготавливались методом СВС-экструзии. На рисунке 26 схематично представлен процесс СВС-экструзии, в момент до начала СВС и после окончания экструзии.

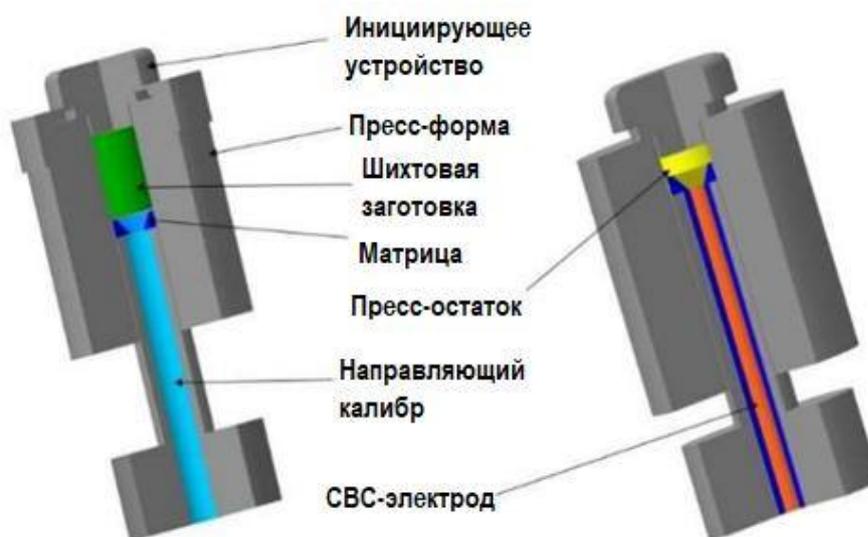


Рисунок 26 – Схематичное представление процесса СВС-экструзии

Для получения компактных электродов предварительно спрессованная до оптимальной относительной плотности (0,6) и теплоизолированная шихтовая заготовка помещалась в экструзионную пресс-форму. Затем при помощи вольфрамовой спирали инициировался процесс горения в режиме СВС, в результате которого синтезировался наплавочный материал. Через определенное время задержки, задаваемое блоком управления с пресса с

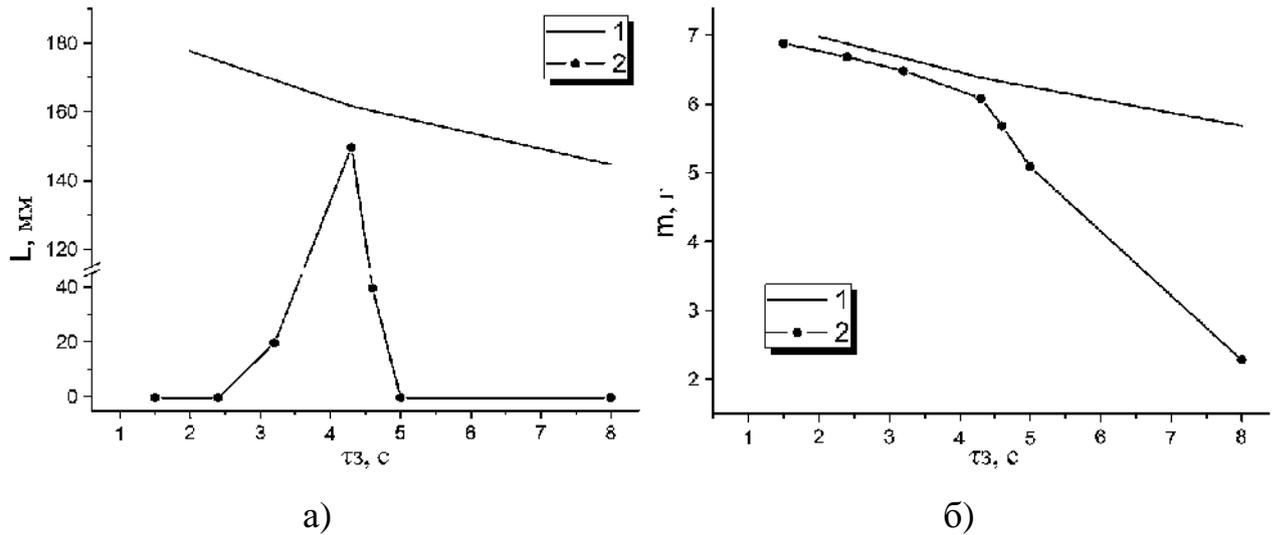
точностью 0,1 с, к материалу прикладывалось внешнее давление. Под действием этого давления происходило выдавливание синтезированного материала через формующую матрицу в калибр. В данной работе использовалась плоская матрица с длиной формующего пояска 3 мм (рисунок 27). После окончания процесса СВС-экструзии из калибра извлекался СВС-электрод.



Рисунок 27 – Формующая матрица

Одним из важнейших параметров процесса СВС-экструзии, определяющим способность материала к высокотемпературному сдвиговому деформированию, является время задержки – время между началом инициирования реакции синтеза и перед началом приложения давления. Было изучено влияние этого параметра на длину экструдированных СВС-электродов. Следует различать длину СВС-электродов и количество выдавленного материала. За длину электрода принимается длина бездефектной части экструдированного материала. Полученная зависимость длины СВС-электродов и массы выдавленного материала от времени задержки представлена на рисунке 28.

При малых временах задержки (менее 3,2 с) в материале присутствуют частицы продуктов синтеза и большое количество расплава, в результате чего в реакционной камере образуется суспензия, обладающая вязкоупругими свойствами. Вследствие этого при деформировании вязкость материала и его сопротивление выдавливанию увеличиваются, и сформировать компактный электрод не удастся (рисунок 28а).



1 – численные исследования; 2 – экспериментальные результаты
 Рисунок 28 – Зависимость длины экструдруемой части L (а) и массы выдавленного материала m (б) от времени задержки τ_z при скорости перемещения плунжера пресса 60 мм/с, давлении прессования 50 МПа

Материал выдавливается в виде отдельных частей и масса выдавленного материала при малых временах задержки максимальна (рисунок 28б). В то же время при позднем приложении давления при временах задержки от 5 с и более тепловые потери приводят к снижению реологических свойств материала, и как следствие, уменьшению длины экструдруемых СВС-электродов. Материал, застывая в области формирующего пояса, закупоривает отверстие формирующей матрицы. Масса выдавливаемого материала также снижается. Оптимальным временем задержки является время перед приложением давления равное 4,4 с. СВС-экструзия при таких условиях позволяет получить электроды длиной 150 мм, что на 7,5 % меньше, чем прогнозируемая математической моделью длина. Из рисунка 28б видно, что теоретически спрогнозированное влияние времени задержки на количество экструдруемого материала согласуется с экспериментальными данными.

При установленном оптимальном времени задержки 4,4 с исследовалось влияние прикладываемого плунжером пресса давления на

длину экструдированных СВС-электродов. Как видно из рисунка 29, увеличение давления, прикладываемого плунжером пресса, с 10 МПа до 50 МПа приводит к росту длины получаемых электродов в 10 раз. Однако дальнейшее увеличение значений давления до 70 МПа не оказывает существенного влияния на процесс СВС-экструзии. Такое поведение синтезированного материала при приложении к нему внешнего давления объясняется тем, что с повышением значений рассматриваемого параметра плотность материала перед формирующей матрицей увеличивается, а, следовательно, возрастает сопротивление выдавливанию. Таким образом, оптимальным давлением прикладываемым плунжером пресса является давление равное 50 МПа.

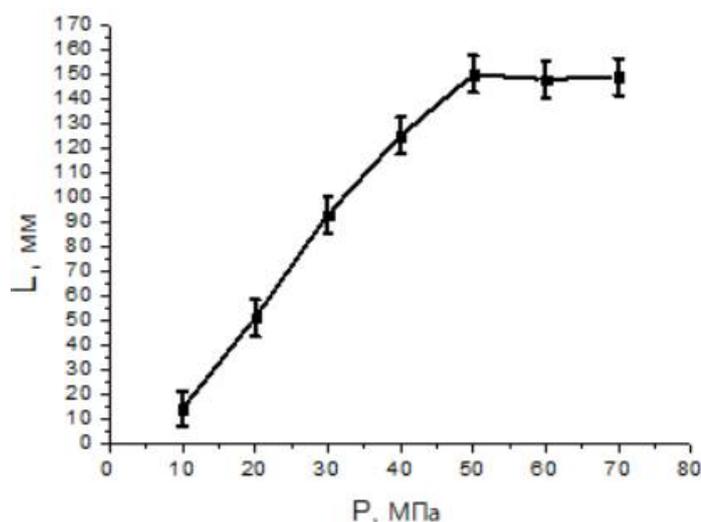


Рисунок 29 – Зависимость длины экструдированной части (L) от давления прессования (P) при скорости перемещения плунжера пресса 60 мм/с

Другим важным параметром, оказывающим существенное влияние на процесс СВС-экструзии и полноту выхода конечного изделия, является скорость перемещения плунжера пресса. Существуют предельные значения скорости, в рамках которых осуществляется устойчивый режим формирования СВС-электродов. На рисунке 30 приведена экспериментально установленная зависимость длины экструдированной части электрода от скорости

перемещения плунжера пресса при оптимальном времени задержки 4,4 с. Устойчивое формирование электродов с бездефектной поверхностью обеспечивается в диапазоне скоростей перемещений плунжера пресса от 55 мм/с до 65 мм/с. Значения скорости вне этого диапазона соответствуют неустойчивому режиму формования изделия из материала $Ti+2B+0,9Co$. Поверхности электродов, полученных по этим режимам, вследствие больших теплотерь и резкого охлаждения материала характеризуются чешуйчатостью и большим количеством трещин. С уменьшением скорости перемещения плунжера пресса длина экструдированной части СВС-электродов снижается. Такие режимы СВС-экструзии приводят к тому, что синтезированный материал успевает остыть, происходит быстрая закупорка матрицы. При скоростях плунжера пресса выше 65 мм/с материалу недостаточно времени для консолидации.

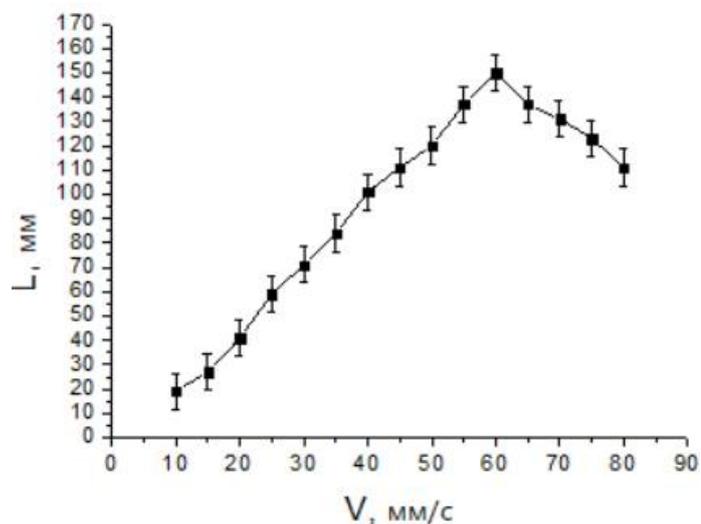


Рисунок 30 – Зависимость длины экструдированной части (L) от скорости перемещения плунжера пресса (V) при давлении прессования 50 МПа

Таким образом, проведенные исследования позволили определить наиболее рациональные значения параметров процесса СВС-экструзии для получения СВС-электродов $Ti+2B+0,9Co$ с качественной бездефектной поверхностью. СВС-экструзия проводилась при следующих условиях:

- характеристики шихтовых заготовок: крупный порошок титана с размером частиц основной фракции 125 мкм; диаметр 25 мм, относительная плотность 0,6;
- характеристики формующей матрицы: диаметр профилирующего отверстия – 3 мм, высота формующего пояса – 3 мм;
- значения технологических параметров: время задержки 4,4 с, давление прессования – 50 МПа, скорость перемещения плунжера прессы – 60 мм/с.

3.3. Характеристика СВС-электродов, полученных по установленным режимам СВС-экструзии

Длина СВС-электродов диаметром 3 мм, полученных по установленным режимам СВС-экструзии, составила 150 мм, их плотность, измеренная методом гидростатического взвешивания, – 5,7 г/см³.

Важной характеристикой наплавочных электродов является однородность их структуры и фазового состава во всем объеме материала. Поэтому образцы для исследований отбирались из разных частей полученных СВС-электродов. Как видно из рисунка 31, СВС-электроды характеризуются однородной структурой по высоте стержня. Их микроструктура не имеет значительных отличий от микроструктуры материала после СВС-сжатия (рисунок 22). В структуре электродов отсутствуют фазы нитридов и оксидов, поскольку их получение осуществлялось в условиях, ограничивающих взаимодействие синтезированного материала с воздухом [111].

Согласно результатам рентгенофазового и энергодисперсионного анализов, представленных на рисунках 32 и 33, основной упрочняющей фазой в материале СВС-электрода является диборид титана. Средний размер частиц TiB₂ составляет 1,8 мкм, их концентрация, согласно оценке по

снимкам микроструктуры (рисунок 31) площади, занимаемой частицами, составляет 51 %. Матрица представлена τ -фазой ($\text{Ti}_3\text{Co}_{20}\text{V}_6$).

Распределение микротвердости в продольном и поперечном сечениях СВС-электродов также однородно, ее значения лежат в пределах 1288 - 1782 кг/мм². Удельное электросопротивление полученного материала при комнатной температуре составило $2,43 \cdot 10^{-7}$ Ом·м.

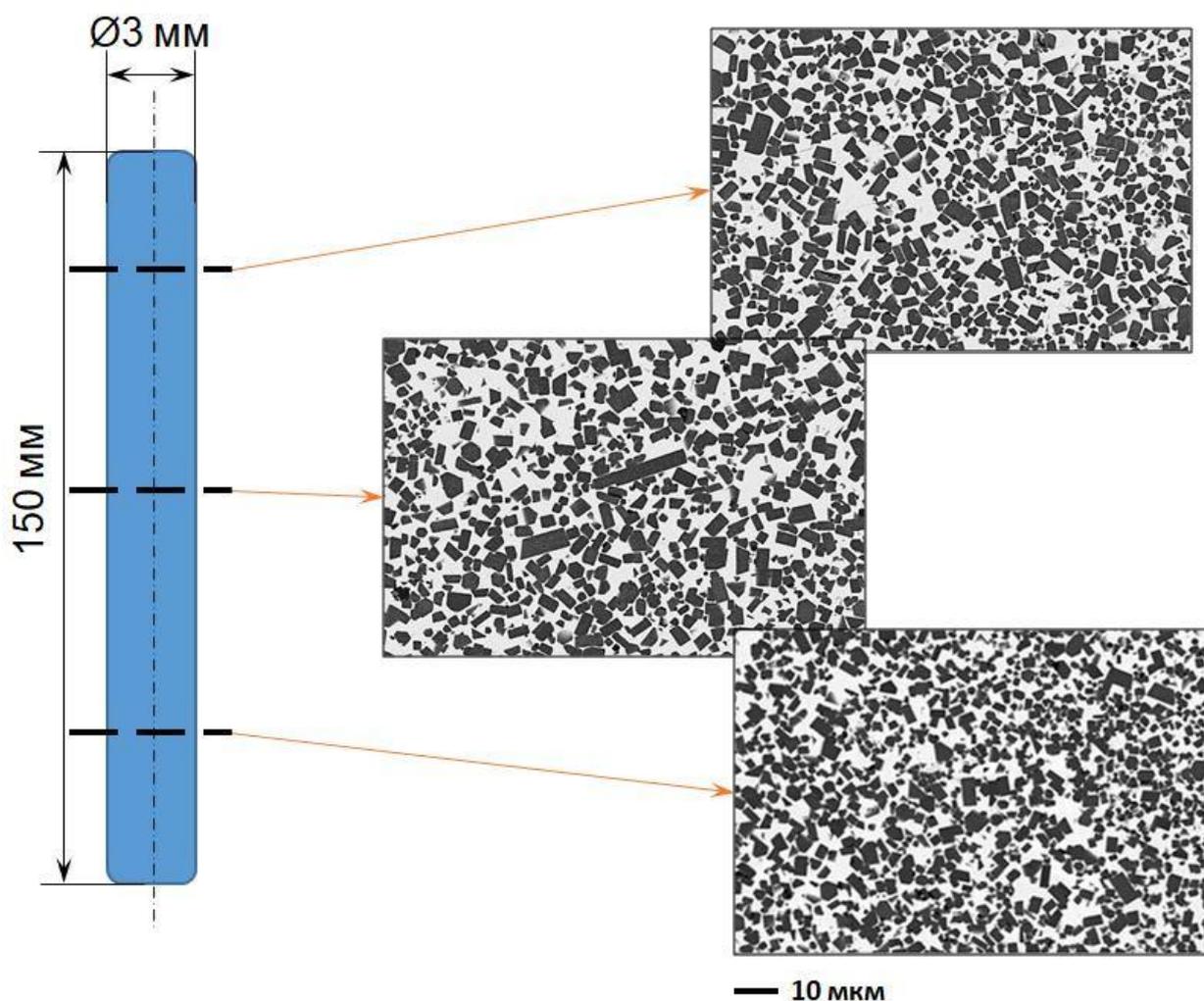


Рисунок 31 – Микроструктура СВС-электродов

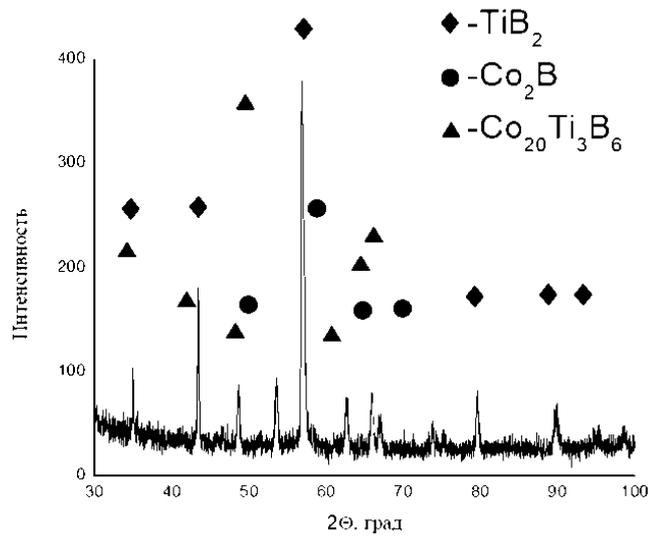
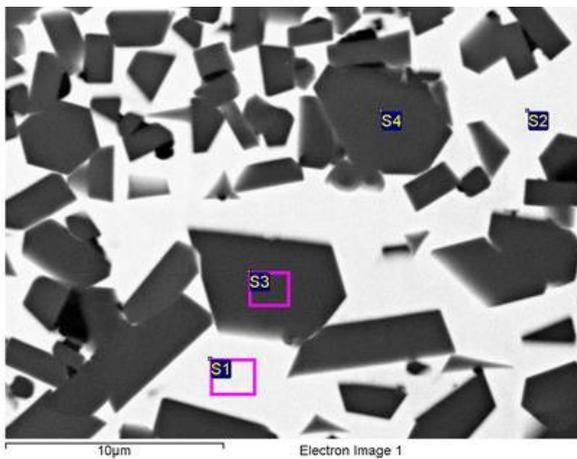


Рисунок 32 – Дифрактограмма СВС-электродов



Спектр	Содержание элемента, масс. %		
	B	Ti	Co
S1	—	9,0	91,0
S2	—	9,0	91,0
S3	31,4	67,4	1,2
S4	33,1	66,9	—

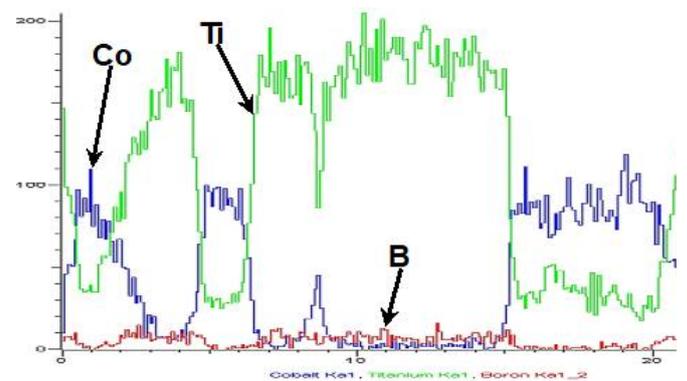
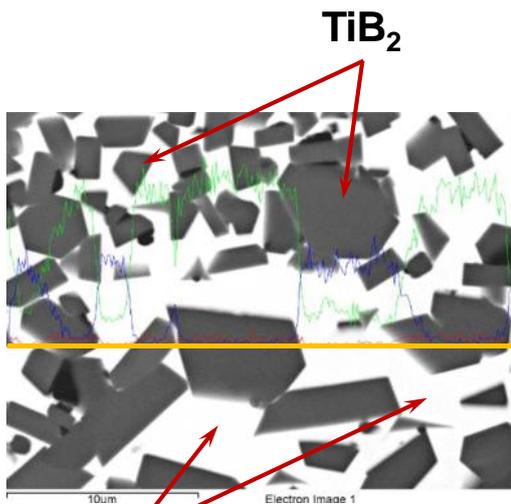


Рисунок 33 – Результаты энергодисперсионного анализа СВС-электродов

Выводы по третьей главе

Исследовано влияние дисперсности порошка титана в исходной смеси состава $Ti+2B+0,9Co$ и относительной плотности заготовок на характеристики горения. Установлено, что для составов, в которых основной размер частиц титана составляет 20 мкм и 105 мкм, температура горения возрастает с увеличением относительной плотности заготовок с 0,55 до 0,7. Для смесей с крупными частицами титана 125 мкм была установлена оптимальная относительная плотность заготовок равная 0,6, при которой достигается максимальная температура горения (~ 2120 °С).

Изучено распределение температурных полей в материале на различных стадиях процесса СВС-экструзии. Установлено, что на этапе выдавливания температура синтезированного материала находится выше его температуры живучести, что позволяет получить электроды длиной более 150 мм. Показана зависимость длины экструдированных электродов от относительной плотности и времени задержки. Уменьшение времени задержки приводит к увеличению длины получаемых изделий.

Исследованы закономерности фазообразования материала исходного состава $Ti+2B+0,9Co$ в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в инертной атмосфере гелия и структурообразование в условиях свободного СВС-сжатия. Установлено, что в процессе СВС в первую очередь образуется фаза TiB_2 , при дальнейшем охлаждении формируются τ -фаза ($Ti_3Co_{20}B_6$) и Co_2B . Образование бориды кобальта происходит в результате протекания диффузионных процессов. Показано, что с увеличением времени задержки содержание фазы Co_2B в материале увеличивается.

Определены оптимальные параметры СВС-экструзии и получены электроды длиной 150 мм и диаметром 3 мм. Показано, что длина экспериментально полученных стержней на 7,5 % отличается от длины, прогнозируемой результатами математического моделирования.

Установлено, что для микроструктуры полученных электродов характерно равномерное распределение упрочняющих частиц TiB_2 по всему объему материала. Значения микротвердости находятся в пределах 1288 - 1782 кг/мм².

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ СВС-ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ Ст3 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКИ

При создании наплавленных слоев, важным фактором, оказывающим большое влияние на качество и долговечность покрытий, является формирование зоны сплавления наплавляемого материала с материалом основы (подложки). Отсутствие или минимальное количество дефектов (несплошностей, пор, трещин) – концентраторов напряжений, в зоне контакта покрытие-подложка так же, как и образование переходного диффузионного слоя оказывает положительное влияние на адгезионную прочность покрытий. В четвертой главе была исследована возможность получения покрытий, со сплошной зоной сплавления путем наплавки СВС-электродами, содержащими тугоплавкую износостойкую составляющую диборида титана с различным типом связующего.

Наплавка осуществлялась СВС-электродами $Ti+2V+0,9Co$ диаметром 3 мм и СВС-электродами $Ti+1,7V+0,6Fe$ диаметром 4 мм на пластину из Ст3 толщиной 4 мм. Наплавленные слои получали методом электродуговой наплавки (ЭДН) в защитной атмосфере аргона. СВС-электроды использовали в качестве присадочного наплавочного материала. Наплавка проводилась в один слой при значениях силы сварочного тока от 50 А до 90 А. Использовался постоянный ток прямой полярности. При визуальном осмотре оценивалась поверхность наплавленных валиков.

Поверхность покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+2V+0,9Co$ при силе тока 80 А и СВС-электродами $Ti+1,7V+0,6Fe$ при 70 А, не имела видимых дефектов (трещин, пор, кратеров). Толщина полученных покрытий составила 3-3,5 мм. В первую очередь исследовалась зона сплавления наплавленных слоев с материалом основы и переход упрочняющих частиц диборида титана в покрытие при помощи методов сканирующей электронной

микроскопии и рентгенофазового анализа. Также было исследовано изменение микротвердости по высоте покрытий.

4.1. Исследование покрытий, нанесенных СВС-электродами Ti+2B+0,9Co

Для установления перехода износостойкой фазы диборида титана из СВС-электродов Ti+2B+0,9Co в наплавленный слой был проведен послойный рентгенофазовый анализ. Полученные результаты, приведенные на рисунке 34, свидетельствуют о том, что TiB₂ содержится по всей высоте наплавленного слоя [112].

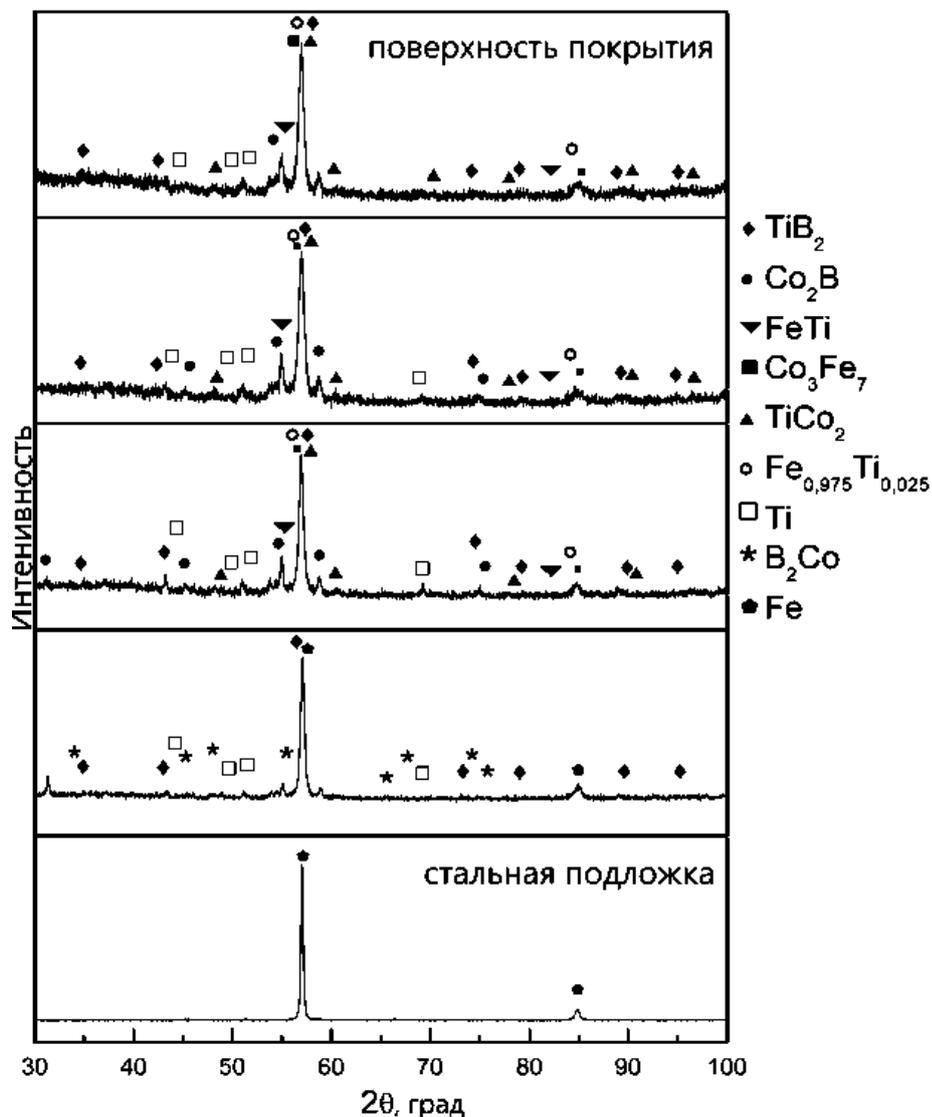


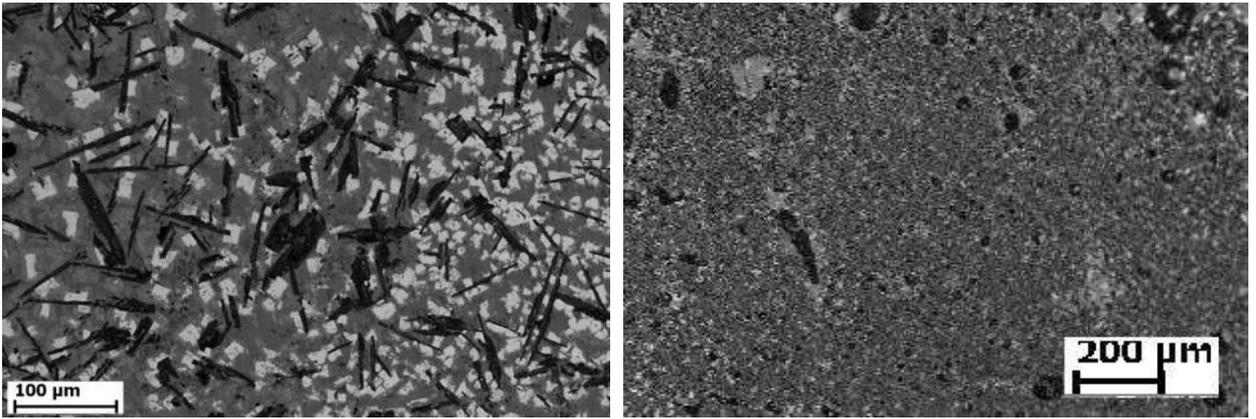
Рисунок 34 – Дифрактограммы наплавленных образцов в горизонтальных плоскостях

В покрытии также присутствует борид кобальта Co_2B и при приближении к материалу подложки его количество в структуре наплавленного материала снижается [113, 114].

Покрытия имеют сложный фазовый состав. В результате взаимодействия расплавленных материалов подложки и СВС-электродов в сварочной ванне в покрытии были сформированы твердые растворы на основе железа, а также железосодержащие интерметаллидные фазы: FeTi и Co_3Fe_7 . При наплавке матрица СВС-электродов, представляющая собой τ -фазу ($\text{Ti}_3\text{Co}_{20}\text{B}_6$), плавится и в покрытии из ее компонентов формируется интерметаллид TiCo_2 и борид кобальта B_2Co .

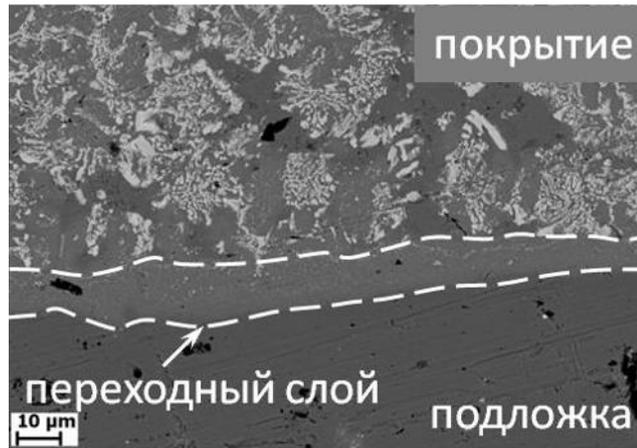
На рисунке 35 приведено изображение микроструктуры поперечного сечения наплавленных СВС-электродами $\text{Ti}+2\text{B}+0,9\text{Co}$ образцов и результаты энергодисперсионного анализа. Покрытия имеют композиционную структуру. Упрочняющие частицы располагаются в матрице, представленной твердым раствором легирующих элементов в железе, и распределены во всем объеме наплавленного материала. Для диборида титана характерна морфология многогранников, однако в покрытии присутствуют частицы, имеющие вытянутую форму и в длину достигающие 100 мкм (рисунок 35а,б). Это связано с направленным теплоотводом и коагуляцией износостойких частиц TiB_2 в процессе кристаллизации сварочной ванны.

Для сформированных при наплавке СВС-электродами $\text{Ti}+2\text{B}+0,9\text{Co}$ покрытий характерна сплошность зоны сплавления (рисунок 35в). Также можно отметить существование переходной зоны взаимной диффузии системы покрытие-подложка. Эта область представлена твердым раствором кобальта и титана в железе с мелкодисперсными включениями вольфрама и бора. Ширина переходного слоя составляет 15 мкм.

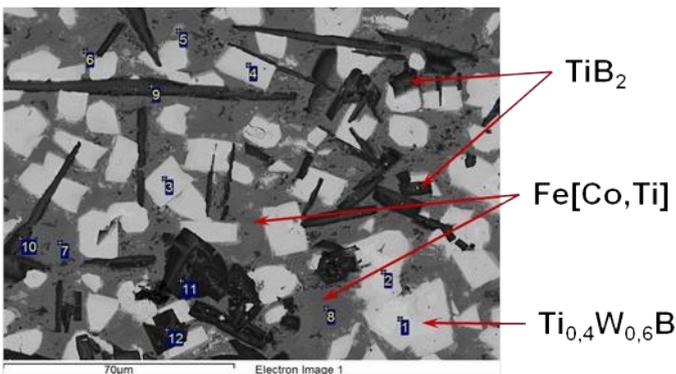


а)

б)



в)



Спектр	масс. %				
	B	Ti	Fe	Co	W
1	-	13,9	1,5	0,6	84,0
2	-	14,7	1,5	0,7	83,1
3	-	9,8	12,6	8,9	68,7
4	-	9,6	13,0	9,7	67,7
5	-	14,3	31,1	26,7	26,9
6	-	18,9	28,5	28,7	23,9
7	-	2,8	58,9	35,0	3,3
8	11,1	7,1	43,6	37,5	0,7
9	38,1	46,7	0,7	0,5	14,0
10	35,4	46,9	1,0	0,8	15,9
11	41,5	49,5	0,6	0,5	7,9
12	36,0	56,9	0,7	0,4	6,0

г)

Рисунок 35 – Микроструктура рабочей зоны (а, б), зоны сплавления (в) и энергодисперсионный анализ (г) наплавленных СВС-электродами

$Ti+2B+0,9Co$ покрытий

В микроструктуре присутствуют белые включения вольфрамсодержащей фазы, согласно ЭДА анализу (рисунок 34г), $Ti_{0,4}W_{0,4}V$ со средним размером включений равным 25 мкм. При контакте вольфрамового электрода с материалом основы, например, во время зажигания дуги, возможен частичный переход вольфрама в зону наплавки и, как следствие, в покрытие. Результаты РФА не показали присутствие вольфрамсодержащих фаз в наплавленном слое. Это позволяет заключить, что их содержание в покрытии не велико (до 5 масс. %).

Распределение упрочняющих фаз в покрытии обеспечивает повышенную микротвердость по его высоте (рисунок 36). При переходе от наплавленного покрытия к подложке наблюдается резкое снижение микротвердости [115]. Разброс значений микротвердости наплавленных слоев связан с тем, что измерения проводились по всей поверхности шлифа, индентор попадал как непосредственно в матрицу и упрочняющие частицы, так и в межфазные границы.

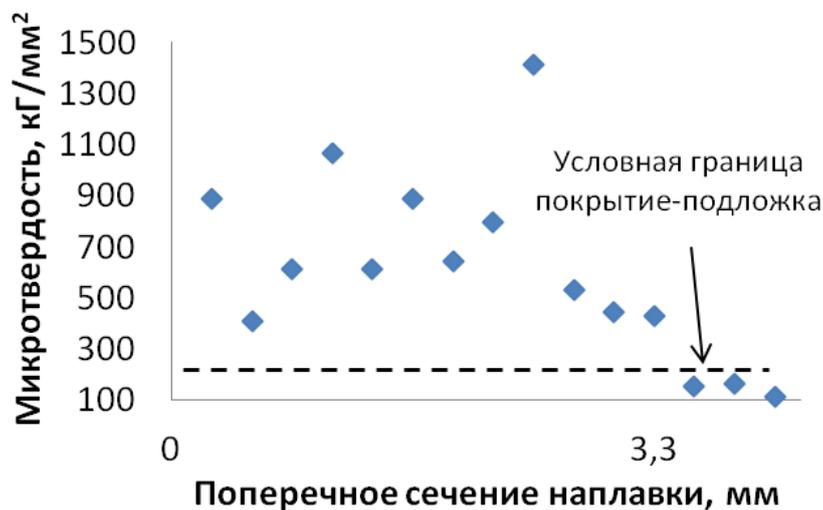


Рисунок 36 – Результаты измерения микротвердости в поперечном сечении наплавки

Таким образом, значения микротвердости отдельных частиц достигают 1500 кГ/мм² и в целом находятся в пределах 900 - 1500 кГ/мм².

Образующийся при наплавке твердый раствор характеризуется повышенными значениями по сравнению с материалом подложки: 400 - 600 кГ/мм² против 200 кГ/мм² у стали.

4.2. Исследование покрытий, нанесенных СВС-электродами Ti+1,7V+0,6Fe

Согласно результатам РФА (рисунок 37), в покрытиях наплавленных СВС-электродами Ti+1,7V+0,6Co формируется сложный фазовый состав. Основная упрочняющая фаза TiB₂ переносится в покрытие и распределена по всей его высоте [116]. Также в наплавленном слое формируется интерметаллидная фаза FeTi и твердый раствор на основе железа Fe_{0,975}Ti_{0,025}. Их образование обусловлено взаимодействием в сварочной ванне расплавленных наплавочного материала и материала подложки.

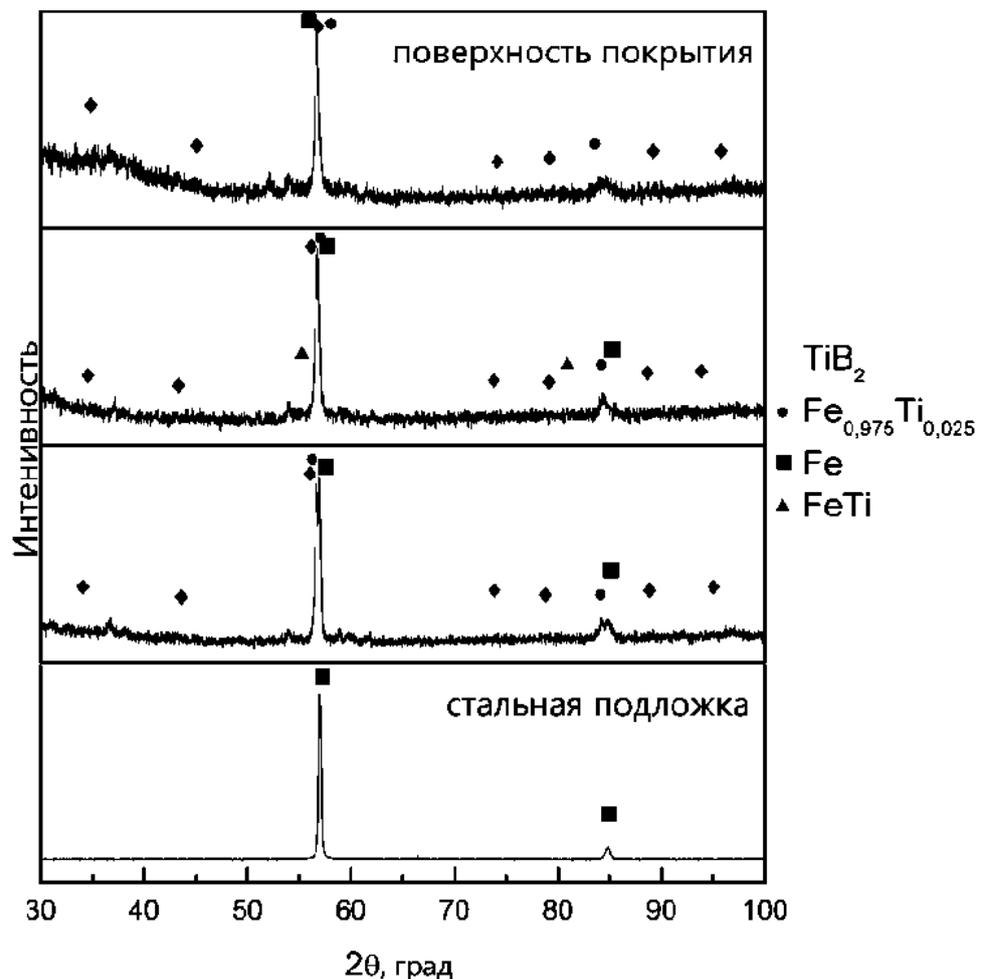
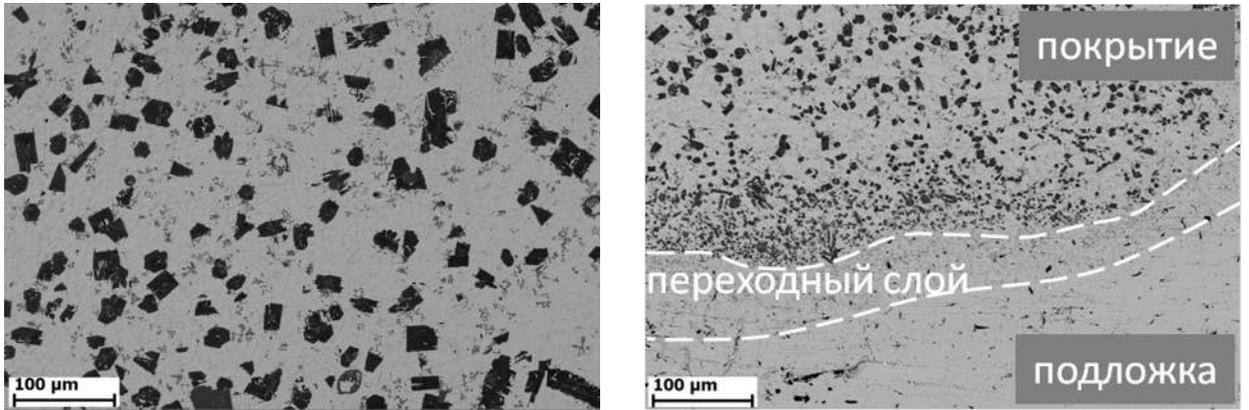


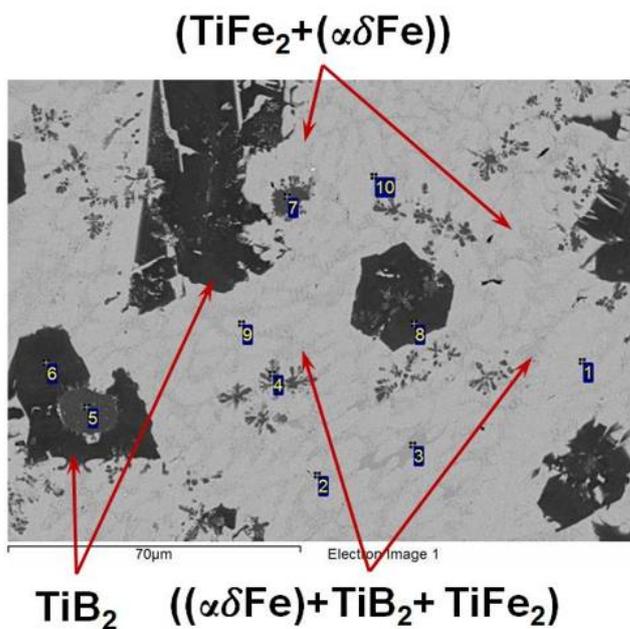
Рисунок 37 – Дифрактограммы поперечных сечений покрытий

На рисунке 38 приведено изображение микроструктуры поперечного сечения наплавленных СВС-электродами Ti+1,7V+0,6Co образцов и результаты энергодисперсионного анализа.



а)

б)



в)

Спектр	масс. %				
	V	C	O	Ti	Fe
1	-	2,0	-	20,5	77,5
2	-	2,2	-	12,6	85,2
3	15,8	-	-	34,9	49,2
4	-	4,2	15,1	57,7	23,0
5	-	0,6	34,4	64,4	0,6
6	44,5	-	-	55,0	0,5
7	-	2,8	28,5	62,8	5,9
8	43,5	-	-	56,0	0,5
9	-	1,5	-	27,8	70,7
10	-	2,1	-	13,1	84,8

Рисунок 38 – Микроструктура рабочей зоны (а), зоны сплавления (б) и энергодисперсионный анализ (в) наплавленных СВС-электродами Ti+1,7V+0,6Fe покрытий

Включения диборида титана имеют форму многогранников, их средний размер составляет 20 мкм (рисунок 38а). Как и в случае с наплавкой СВС-электродами Ti+2V+0,9Co в структуре наплавленного материала

присутствуют вытянутые за счет направленного теплоотвода и коагуляции включения размером до 150 мкм.

Можно отметить зональное строение микроструктуры покрытий (рисунок 38б). Высокая скорость теплоотвода способствует образованию мелкодисперсной структуры в области близкой к подложке. Средний размер включений упрочняющей фазы диборида титана в среднем составляет 5 мкм. На границе наплавленного материала и подложки формируется переходная зона толщиной 60-80 мкм, представленная эвтектикой ($\text{TiFe}_2 + (\alpha\delta\text{Fe})$) Большую роль в адгезионной прочности покрытий играет состояние зоны сплавления. Выполненные исследования позволяют заключить, что граница подложка-наплавленный слой характеризуется непрерывностью сплавления.

Наплавленные покрытия обладают повышенной микротвердостью по всей толщине по сравнению с микротвердостью стальной подложки, которая составляет 160 - 200 кГ/мм² (рисунок 39).

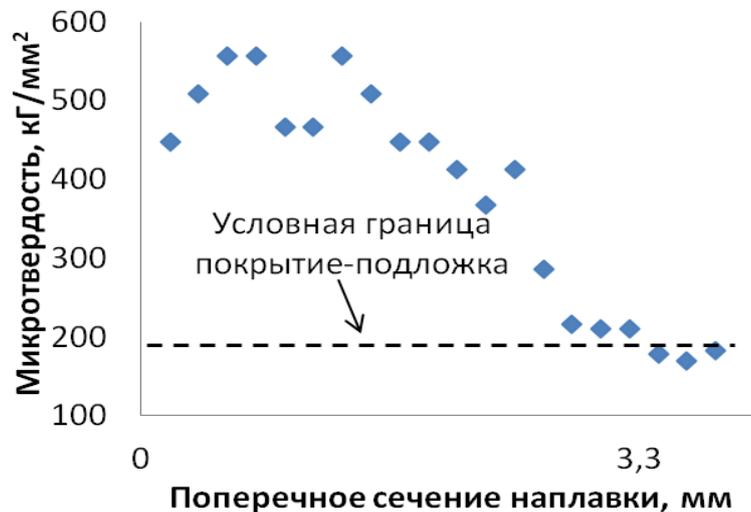


Рисунок 39 – Изменение микротвердости от поверхности наплавленного слоя до стальной подложки покрытий

При движении от поверхности наплавленного слоя к подложке значения микротвердости постепенно снижаются. Изменения начинаются на расстоянии 2,2 мм от поверхности покрытий. Микротвердость отдельных упрочняющих частиц достигает значений 1950 кГ/мм². Повышенная

микротвердость матрицы металлокерамического покрытия ($400-600 \text{ кг/мм}^2$) связана с эффектом твердорастворного упрочнения железа элементами наплавляемых СВС-электродов, преимущественно кобальта.

Сплошная зона сплавления, присутствие в покрытиях упрочняющих частиц наплавляемых СВС-электродов, повышенная микротвердость наплавленных слоев дают основание полагать, что у таких материалов есть перспективы применения в качестве материалов для износостойкой наплавки.

Выводы по четвертой главе

Изучена возможность создания на подложке из Ст3 защитных покрытий СВС-электродами исходного состава $\text{Ti}+2\text{V}+0,9\text{Co}$ и $\text{Ti}+1,7\text{V}+0,6\text{Fe}$ методом электродуговой наплавки в атмосфере аргона. Показано, что сформированные покрытия имеют слоистое строение со сложным фазовым составом, обусловленное особенностями происходящих при наплавке тепловых процессов. Установлено присутствие упрочняющих частицы TiV_2 . Покрытия повышают микротвердость поверхности более чем в 2,5 раза, микротвердость отдельных частиц достигает значений $1400 - 1950 \text{ кг/мм}^2$.

Установлено формирование переходного диффузионного слоя и непрерывной зоны сплавления с подложкой. Это дает основание полагать, что при наплавке на стальную поверхность СВС-электродами $\text{Ti}+2\text{V}+0,9\text{Co}$ и $\text{Ti}+1,7\text{V}+0,6\text{Fe}$ возможно создание качественного износостойкого слоя с высоким уровнем адгезионной прочности.

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОДУГОВАЯ НАПЛАВКА ПОКРЫТИЙ СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ НА СТАЛЬ 45

Существенное влияние на эксплуатационные характеристики наплавляемых покрытий оказывает режим ЭДН, поскольку от выбора параметров наплавки зависят теплофизические свойства сварочной ванны и, как следствие, условия формирования структуры наплавленного слоя. Также известно, что уровень износостойкости наплавленной поверхности обуславливается степенью смешения материалов наплавляемых электродов и основы. Значительное разбавление приводит к снижению износостойкости. Таким образом, пятая глава посвящена изучению влияния силы сварочного тока на характеристики микроструктуры и свойства покрытий.

Наплавка осуществлялась СВС-электродами $Ti+2V+0,9Co$ диаметром 3 мм и СВС-электродами $Ti+1,7V+0,6Fe$ диаметром 4 мм на пластину из стали 45 толщиной 13,5 мм. Наплавленные слои получали методом ЭДН в защитной атмосфере аргона. СВС-электроды использовали в качестве присадочного материала. Наплавка проводилась в один слой при различных значениях сварочного тока от 50 А до 110 А. При ЭДН СВС-электродами $Ti+2V+0,9Co$ качественные валики получались при силе тока 100 А и 110 А, СВС-электродами $Ti+1,7V+0,6Fe$ – при 70 А и 80 А.

Для исследования триботехнических характеристик покрытий были отобраны образцы по внешним характеристикам наплавленного валика. При их визуальном осмотре отсутствовали видимые трещины и поры (таблица 8).

Таблица 8 – Режимы наплавки, обеспечивающие формирование покрытий без видимых дефектов

№	Режим наплавки	Материал наплавки
1	100 А, Ar	Ti+2B+0,9Co, Ø3 мм
2	110 А, Ar	
3	70 А, Ar	Ti+1,7B+0,6Fe, Ø4 мм
4	80 А, Ar	
5	150 А, воздух	T-620, Ø4 мм
6	без наплавки	подложка – сталь 45

5.1. Изучение фазового состава и структуры покрытий, наплавленных СВС-электродами Ti+2B+0,9Co

Толщина покрытий, наплавленных по режиму №1 и №2, составляет 2-2,3 мм. На рисунке 40 приведены фото наплавленных по указанным режимам образцов. Геометрические характеристик подложек следующие: длина – 22 мм, ширина – 13 мм, высота – 13,5 мм.



а)



б)

Рисунок 40 – Внешний вид покрытий, наплавленных СВС-электродами Ti+2B+0,9Co по режиму №1 при 100 А (а) и режиму №2 при 110 А (б)

Согласно результатам РФА и СЭМ, представленным на рисунках 41 и 42, соответственно, в микроструктуре наплавленного слоя матрица представлена твердым раствором кобальта в железе, концентрация титана в твердом растворе не превышает 1,5 масс. %. Упрочняющие боридные

частицы TiB_2 имеют форму многогранников. Концентрация упрочняющей фазы в наплавленном слое по оценке занимаемой ими площади на снимках микроструктуры составляет $\sim 30\%$. Из литературных данных известно, что наилучшими эксплуатационными свойствами обладают защитные покрытия, доля упрочняющей фазы в которых составляет 25-35 %.

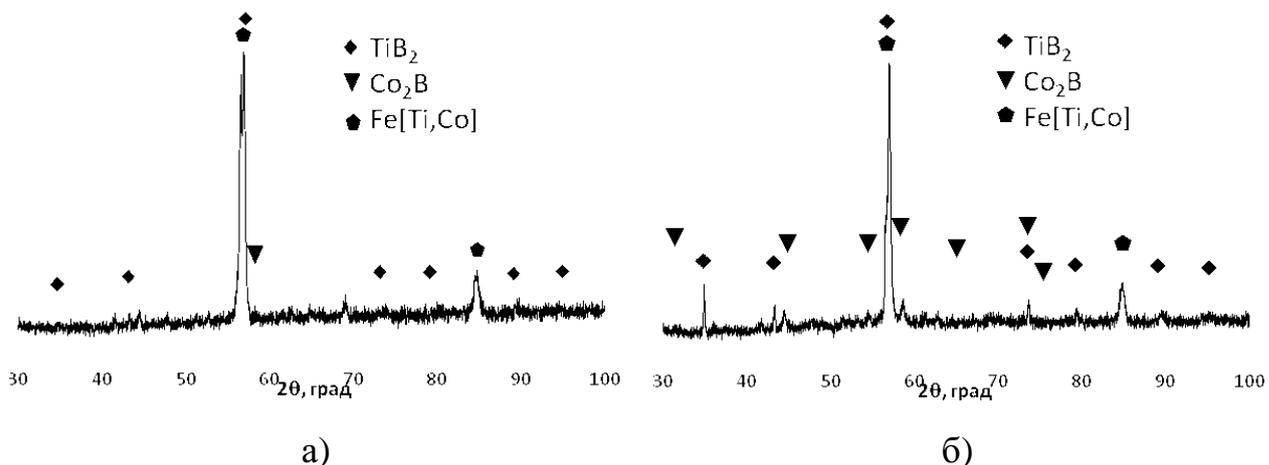


Рисунок 41 – Дифрактограмма покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+2B+0,9Co$ по режиму №1 при 100 А (а) и режиму №2 при 110 А (б)

В полученных по режиму №1 покрытиях (рисунок 42а,б) преобладающий размер включений диборида титана составляет 2 - 5 мкм, размеры некоторых достигают 11 мкм. В покрытиях возможно образование интерметаллида $FeTi$. Размер частиц $FeTi$ не превышает 2 мкм. Частицы диборида титана TiB_2 равномерно распределены по всему объему наплавки. Формируется переходный слой толщиной 16 - 20 мкм представляющий собой твердый раствор кобальта в железе.

Для покрытий, наплавленных по режиму №2 (рисунок 42в,г), характерно образование из частиц TiB_2 вытянутых в направлении теплоотвода коагулятов, максимальный размер которых достигает 250 - 300 мкм. Ближе к зоне сплавления формируется область с мелкодисперсной структурой, в которой размер упрочняющих частиц преимущественно не превышает 5,5 мкм.

всех частиц TiB_2 в процессе наплавки не происходит (расплавляются мелкодисперсные частицы), а перенос материала на подложку осуществляется за счет плавления матрицы СВС-электродов. Термодинамически устойчивое соединение диборида титана относительно крупных размеров попадают в расплавленную ванну жидкого металла холодными, являясь дополнительными центрами кристаллизации, что приводит к измельчению зерен наплавленного металла.

Для подтверждения вышесказанного была исследована микроструктура СВС-электрода $Ti+2B+0,9Co$, после его наплавки и пребывания в зоне горения дуги и последующего охлаждения на воздухе. Результаты, приведенные на рисунке 43, показывают, что расплавление СВС-электродов под воздействием температуры дуги при наплавке происходит за счет плавления их матрицы. Диборид титана при этом не расплавляется. На рисунке 42в видны оплавленные частицы TiB_2 . Однако присутствие таких частиц отмечается только в областях образования расплава. Также для этих областей характерно укрупнение фазы TiB_2 и ее рост в одном направлении (до 120 мкм). Причины такой трансформации те же, что и при формировании наплавленных покрытий. Области расплава сильно перегреты по отношению к остальному материалу электрода, поэтому при кристаллизации в процессе охлаждения формируется тепловой поток, направленный в непрогретые части СВС-электрода. Это приводит к росту и коагуляции частиц диборида титана в направлении теплоотвода. В остальном микроструктура СВС-электрода не претерпевает изменений, не глядя на то, что охлаждение происходило на воздухе. Матрица расплавленных и закристаллизованных областей представлена так же τ -фазой ($Ti_3Co_{20}B_6$). Следовательно, отсутствие τ -фазы в покрытиях связано с ее взаимодействием с расплавленным материалом подложки.

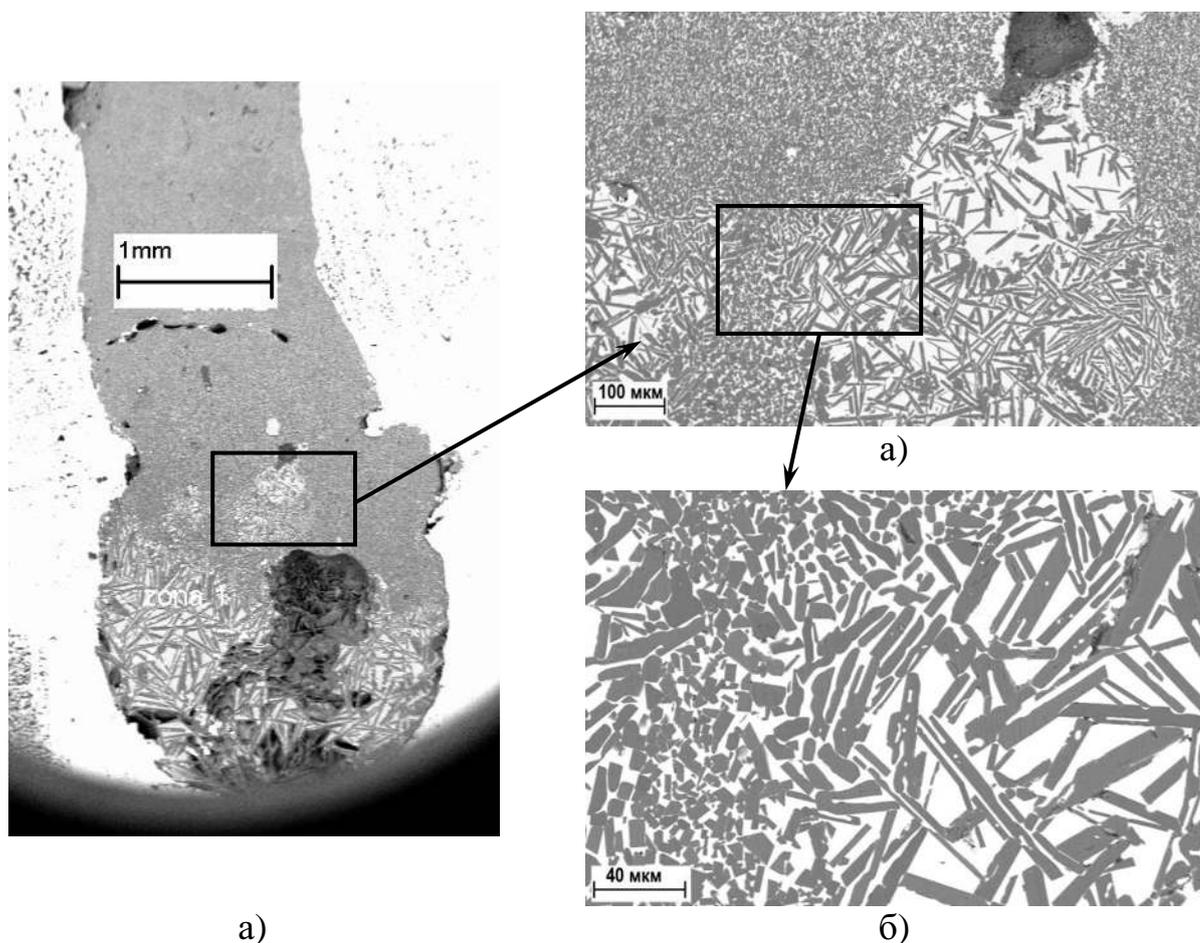


Рисунок 43 – Микроструктура СВС-электрода $Ti+2V+0,9Co$ после наплавки им покрытий

Была исследована микротвердость покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+2V+0,9Co$. Результаты исследований представлены на рисунке 44. Для покрытий характерно сохранение высоких значений микротвердости от их поверхностной области и вплоть до подложки. На границе покрытие-подложка наблюдается ее резкое снижение. Таким образом, наплавка покрытий СВС-электродами способствует повышению микротвердости рабочего слоя в 4 раза по отношению к микротвердости подложки, которая составляет 160 - 180 $кГ/мм^2$.

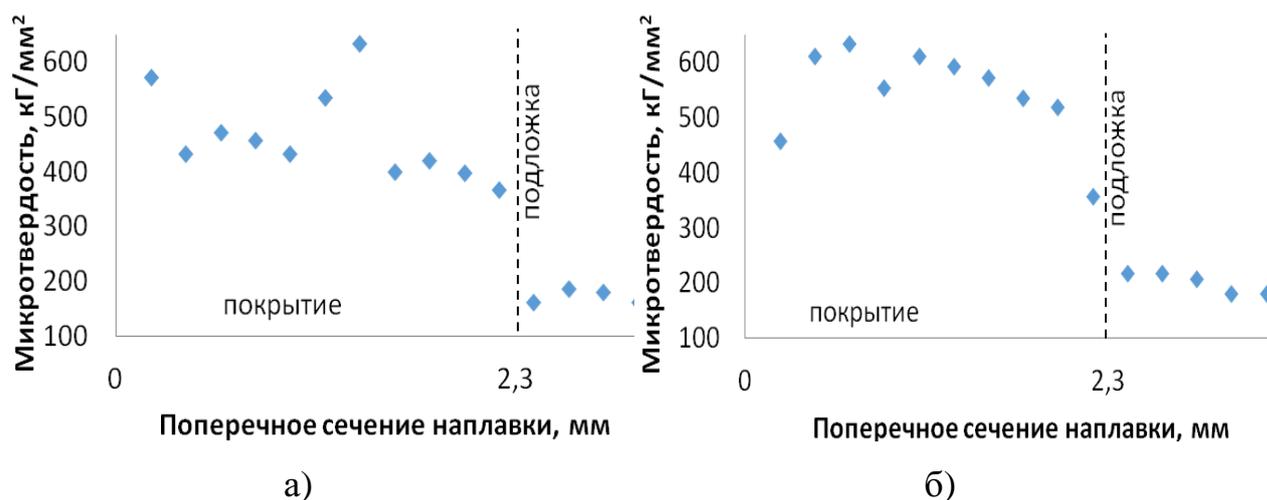


Рисунок 44 – Микротвердость покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+2B+0,9Co$ по режиму №1 при 100 А (а) и режиму №2 при 110 А (б)

На рисунке 45 представлены поперечные сечения покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+2B+0,9Co$ при значениях силы тока 70 А и 90 А. В покрытиях упрочняющие фазы присутствуют по всей высоте наплавленного слоя, однако их распределение неравномерно. Наблюдаются участки с высокой концентрацией включений диборида титана (темно-серые участки на рисунке 45), образовавшиеся вследствие плохого перемешивания материала в сварочной ванне. Для таких участков характерна структура СВС-электродов, наплаваемый материал не перемешивается с материалом подложки (рисунок 46).

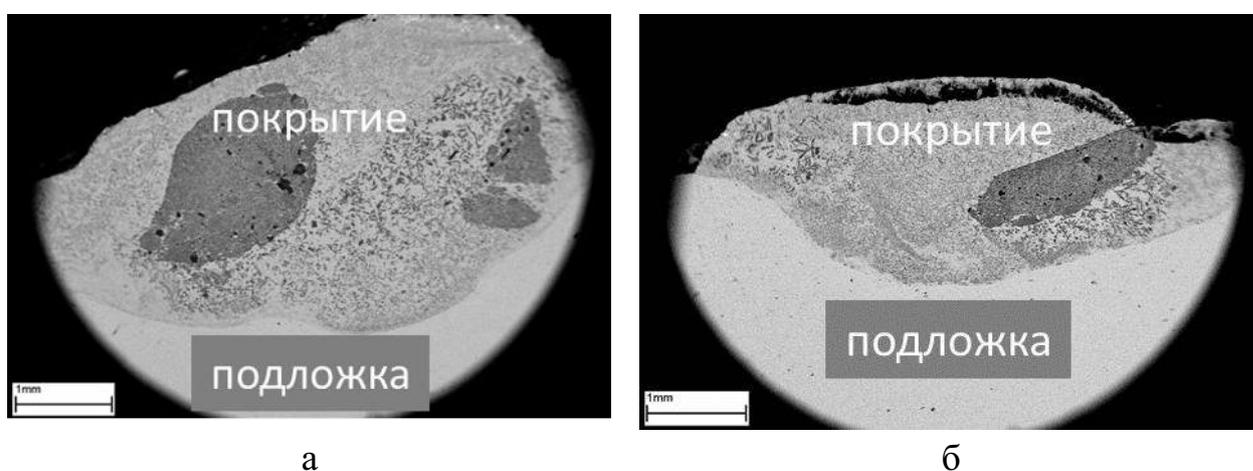
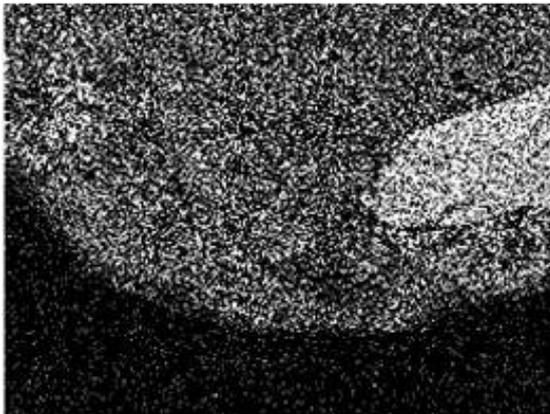
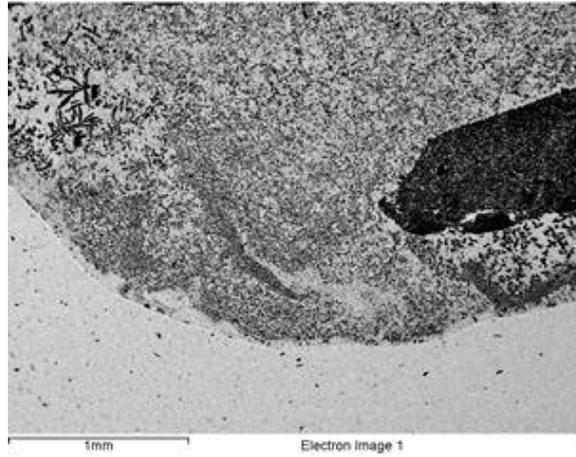


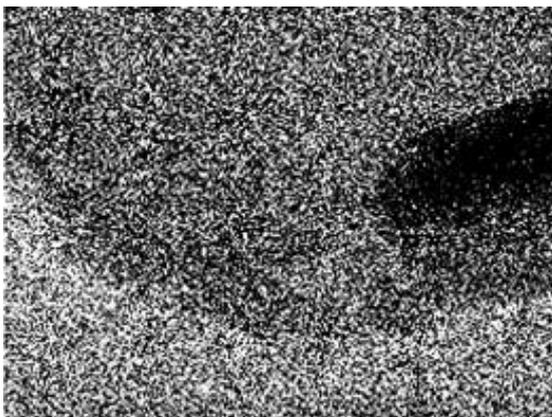
Рисунок 45 – Микроструктура покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+2B+0,9Co$ при силе тока 70 А (а) и 90 А (б)



Ti Ka1



B Ka1_2



Fe Ka1



Co Ka1

Рисунок 46 – Микроструктура покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+2B+0,9Co$ при 90 А и результаты ЭДА в характеристическом изображении химических элементов

5.2. Изучение фазового состава и структуры покрытий, наплавленных СВС-электродами Ti+1,7V+0,6Fe

Фото образцов, наплавленных СВС-электродами Ti+1,7V+0,6Fe по различным режимам, приведены на рисунке 47. Геометрические характеристик подложек следующие: длина – 22 мм, ширина – 13 мм, высота – 13,5 мм. При ЭДН покрытий при силе тока 50 А - 60 А необходимо больше времени воздействия дуги на присадочный СВС-электрод для его расплавления, скорость перемещении дуги в этом случае была невысокой. Такие условия привели к перегреву материала подложки по всему объему (рисунок 47а,б). В процессе ЭДН при силе тока 60 А сварочная ванна образовалась по всей площади наплавливаемой поверхности. В покрытиях, наплавленных при силе тока 50 А, невооруженным глазом видно наличие пор. Увеличение силы тока до 70 А - 80 А приводит к более быстрому расплавлению наплавочного СВС-электрода и увеличению скорости перемещения дуги. Это снижает время воздействия дуги на определенный участок подложки и уменьшает ее перегрев. Поверхность наплавленных при 70 А (режим №3) и 80 А (режим №4) валиков аккуратная, без видимых дефектов (рисунок 47в,г). Нанесение покрытий при силе тока 90 А сопровождалось наиболее интенсивным выгоранием материала СВС-электрода.



Рисунок 47 – Внешний вид покрытий, наплавленных СВС-электродами Ti+1,7V+0,6Fe при силе тока 50 А (а), 60 А (б), 70 А – режим №3 (в), 80 А – режим №4 (г) и 90 А (д)

В дальнейшем исследовались покрытия, наплавленными СВС-электродами $Ti+1,7V+0,6Fe$ по режиму №3 при 70 А и режиму №4 при 80 А. Толщина покрытий в обоих случаях составила 2,7 - 3,1 мм.

Особенности формирования покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+1,7V+0,6Fe$ такие же, как и при наплавке СВС-электродами $Ti+2V+0,9Co$. Результаты РФА покрытий представлены на рисунке 48.

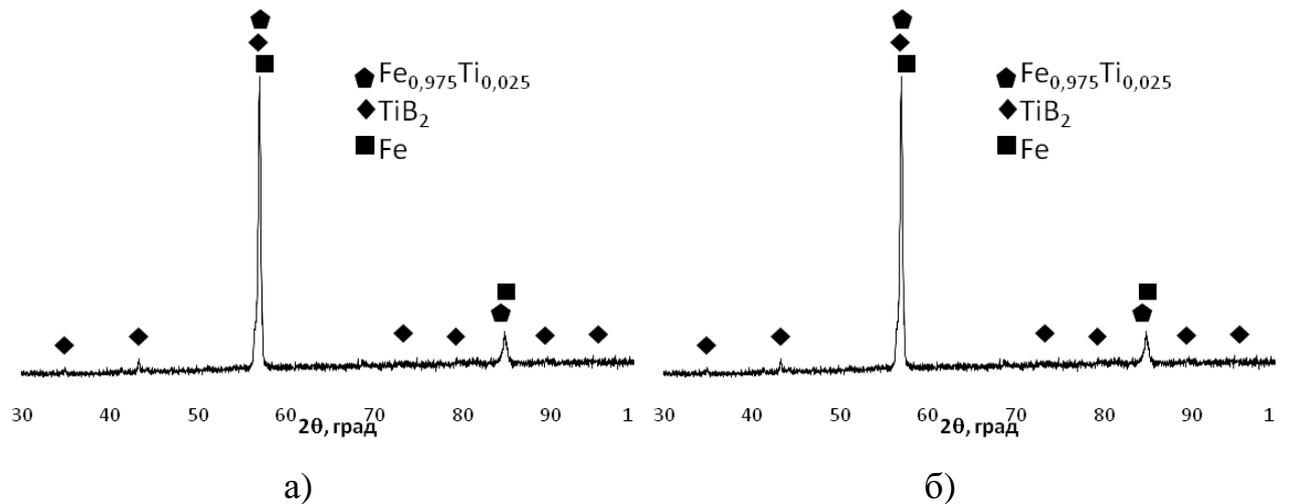
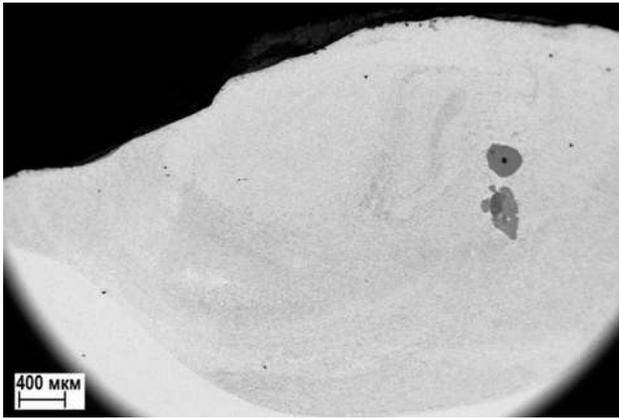
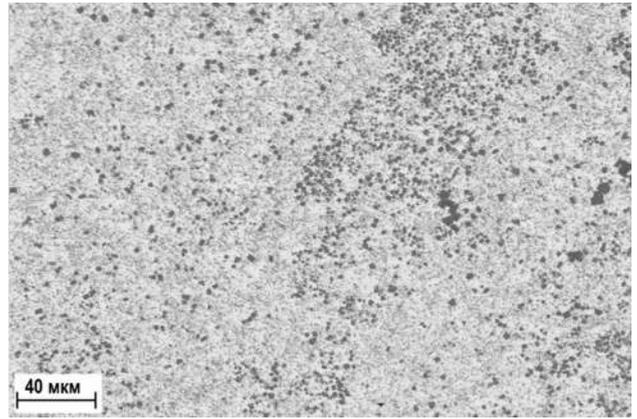


Рисунок 48 – Дифрактограммы покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+1,7V+0,6Fe$ по режиму №3 при 70 А (а) и режиму №4 при 80 А (б)

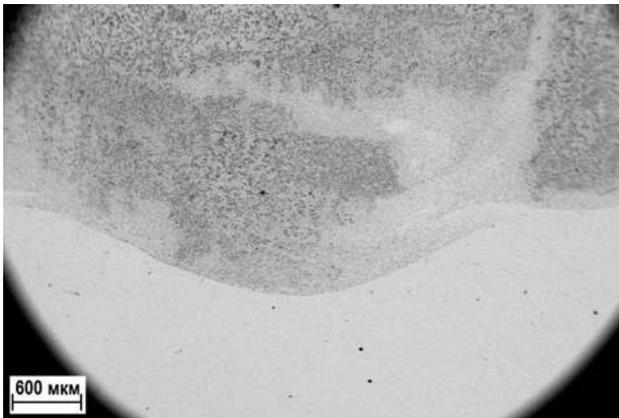
В микроструктуре наплавки упрочняющие частицы диборида титана TiB_2 , переходящие в покрытие из СВС-электродов, распределены по всему наплавленному слою (рисунок 49), их концентрация в покрытии составляет ~30 %. Установлено, что наплавка при более высоких значениях силы тока 80 А (режим №4, размер частиц 5,5 - 9 мкм) приводит к укрупнению частиц в 3 - 3,5 раза по сравнению с наплавкой при 70 А (режим №3, средний размер частиц 1 - 2,5 мкм). Это связано с большим перегревом сварочной ванны, который создает условия для роста частиц TiB_2 до размеров 29-32 мкм. В покрытии возможно образование $FeTi$.



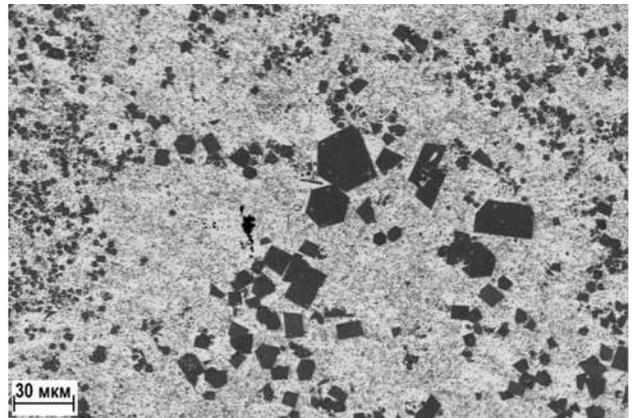
а)



б)



в)



г)

Рисунок 49 – Микроструктура и микротвердость покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+1,7V+0,6Fe$ по режиму №3 при 70 А (а, б) и режиму №4 при 80 А (в, г)

Микротвердость покрытий по всей глубине наплавки мало изменяется и превышает микротвердость подложки в 2,1 - 2,5 раз при токе наплавки 70 А и в 1,9 - 2,4 раза при токе равном 80 А (рисунок 50).

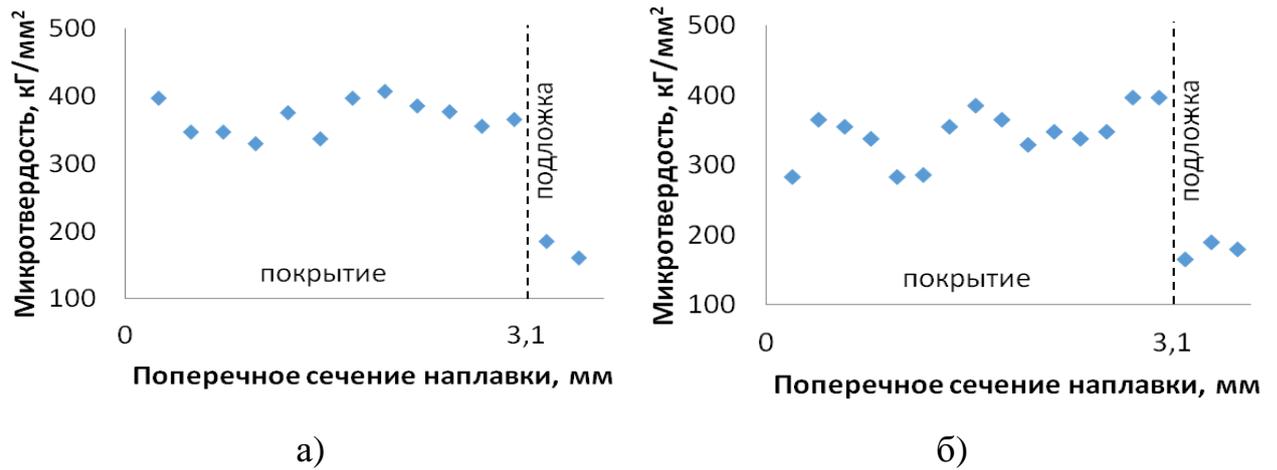


Рисунок 50 – Микротвердость покрытий, наплавленных СВС-электродами Ti+1,7V+0,6Fe по режиму №3 при 70 А (а) и режиму №4 при 80 А (б)

5.3. Изучение фазового состава и структуры покрытий, наплавленных промышленными электродами Т-620

С целью проведения сравнительного анализа триботехнических характеристик совместно с Тамбовским государственным техническим университетом была проведена наплавка промышленными электродами «Сормайт» для износостойкой наплавки марки Т-620 диаметром 4 мм с рутилово-основным покрытием, сердечник – низкоуглеродистая проволока Св-08. Легирование наплавленных слоев осуществляется через покрытие электрода. Химический состав наплавленного материала должен соответствовать: 3,2 % С; 1,2 % Mn; 2,2 % Si; 23,0 % Cr; 1,3 % Ti; 1,4 % В. Наплавка осуществлялась методом ЭДН в один слой при 150 А на воздухе. Внешний вид наплавленных образцов приведен на рисунке 51. Геометрические характеристик подложек следующие: длина – 22 мм, ширина – 13 мм, высота – 13,5 мм.



Рисунок 51 – Внешний вид покрытий, наплавленных промышленными электродами Т-620

Из проекции поверхности ликвидуса тройной системы Fe-Cr-C, представленной на рисунке 52 видно, что для наплавленных покрытий возможны три пути кристаллизации в зависимости от содержания легирующих элементов. Два из них начинаются с первичной кристаллизации γ -Fe или карбидов типа M_7C_3 и третий, отвечающий линии эвтектического превращения $1275^\circ - 1160^\circ$, начинается с совместного выделения этих фаз [γ -Fe + M_7C_3] в результате распада жидкости. В случае равновесной кристаллизации при температурах $1150 - 850^\circ\text{C}$ в наплавленных материалах происходит выделение вторичных карбидов типа M_7C_3 из кристаллизовавшегося на более ранних стадиях аустенита (γ -Fe). Как видно из рисунка 50 между температурами 850°C и 700°C аустенит претерпевает фазовое превращение и при температуре 700°C и ниже равновесная микроструктура должна быть смесью феррита (α -Fe) с большой долей карбидов M_7C_3 .

Согласно результатам РФА, представленным на рисунке 53, фазовый состав наплавленных покрытий включает остаточный аустенит γ -Fe, феррит α -Fe, сложный карбид железа и хрома $Fe_{14}Cr_2C$, а также FeCr. Поскольку хром и углерод не единственные легирующие элементы в покрытии, следует отметить, что некарбидообразующие элементы (Si, B) растворяются в γ - и α -Fe. Карбидообразующие элементы (Cr, Mn, Ti) частично входят в состав карбидов, частично, как и другие легирующие элементы, находятся в твердом растворе аустенита и феррита. Содержание марганца и титана мало

(до 1,5 масс. %), поэтому их присутствие в материале также невелико и на дифрактограмме (рисунок 53) их пики отсутствуют.

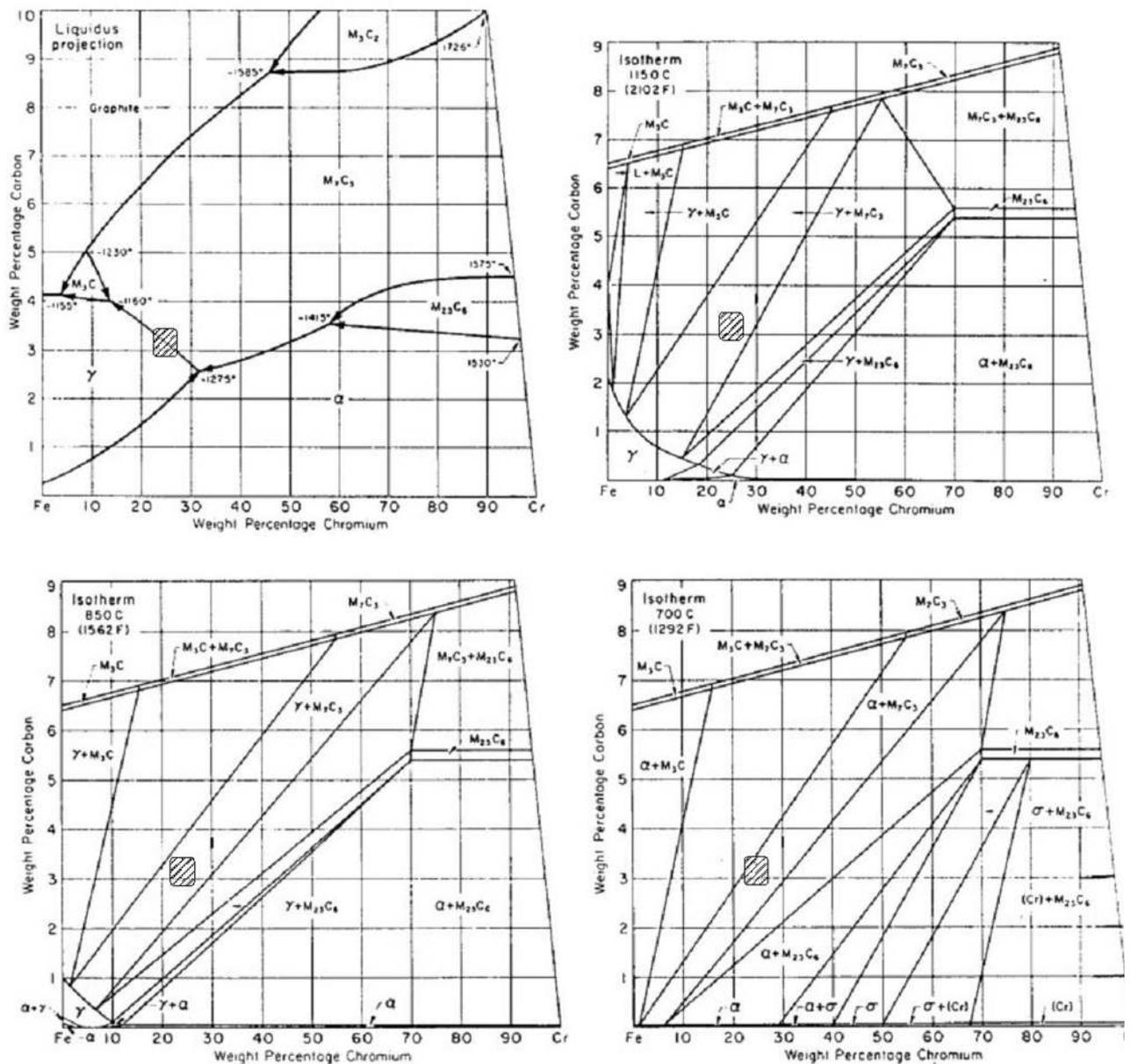


Рисунок 52 – Проекция поверхности ликвидуса и изотермические разрезы системы Fe-Cr-C при различных температурах с нанесенным составом покрытий, наплавленных электродами Т-620 (заштрихованная область)

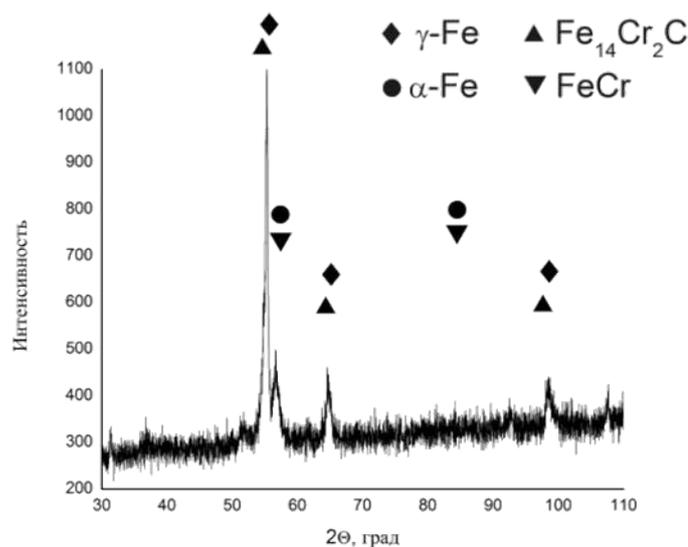
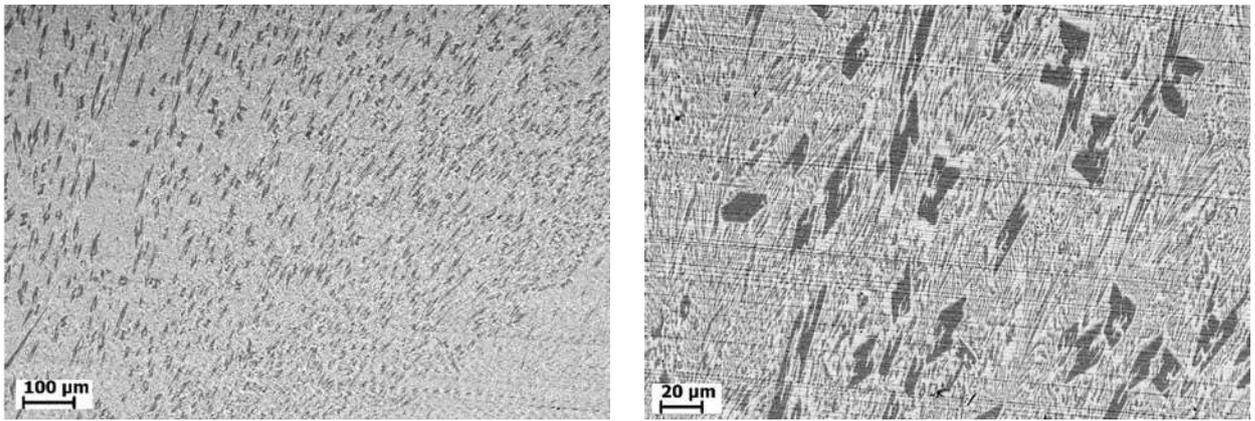


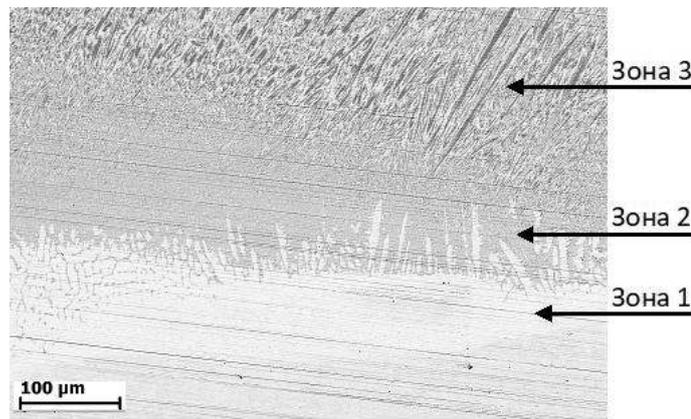
Рисунок 53 – Дифрактограмма покрытий, наплавленных электродами марки Т-620 по режиму №4

Поскольку в процессе ЭДН происходит частично расплавление подложки и разбавление наплавляемого материала, структура покрытий наплавленных электродами Т-620 характеризуется зональностью строения (рисунок 54). Условно ее можно разделить на три зоны (рисунок 54в). Зона 1 расположена на границе с подложкой. В ее структуре отчетливо видны дендриты кристаллов железа, расположенные в эвтектической матрице. Зона 2 имеет эвтектическое строение с чередованием фаз твердого раствора железа и карбида. Зоны 1-2 своего рода переходные слои между подложкой и основным наплавленным слоем (зона 3), поскольку в ряду зона 1-зона 2 уменьшается разбавление основного материала материалом подложки и увеличивается содержание углерода и других легирующих элементов. Структура зоны 3 (рисунок 54а,б) однородная и имеет типичное заэвтектическое строение. Она представлена значительным количеством первичных карбидов, согласно РФА (рисунок 51), $\text{Fe}_{14}\text{Cr}_2\text{C}$ размером от 35 мкм до 160 мкм и эвтектическими колониями $[\gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_{14}\text{Cr}_2\text{C}]$. Вблизи крупных первичных карбидов образуются области, обедненные хромом (рисунок 54б).



а)

б)



в)

Рисунок 54 – Микроструктура покрытий, наплавленных электродами марки Т-620 по режиму №4

Решающее влияние на морфологию структурных составляющих оказывают тепловые условия сварочной ванны. После прохождения дуги в материале, разогретом до температуры в несколько тысяч градусов, образуется большой градиент температур. При этом рост первичных структурных составляющих осуществляется вдоль теплового потока, который направлен из области наплавленного металла в подложку. Поэтому карбиды имеют пластинчатую форму, преимущественно вытянутую вдоль направления теплоотвода. По той же причине быстрее всего охлаждение происходит на границе подложка-наплавленный материал, в связи с чем характерным для этой области являются более мелкодисперсные

структурные составляющие. Так эвтектическая структура зоны 2 имеет более тонкое строение, чем основного слоя (зона 3) покрытия.

Такое представление микроструктуры покрытий, наплавленных электродами марки Т-620, также согласуется с данными карт распределения элементов (рисунок 55). При этом диффузия хрома в подложку отсутствует.

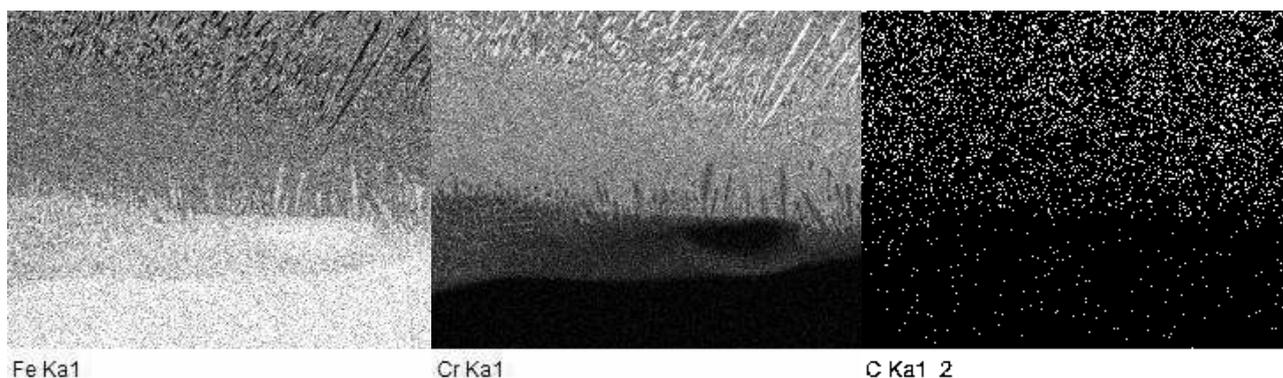


Рисунок 55 – Карта распределения основных элементов в покрытиях, наплавленных электродами марки Т-620

Наплавленные покрытия обладают повышенной микротвердостью по всей толщине по отношению к микротвердости стальной подложки, которая составляет 160-190 кг/мм² (рисунок 56).

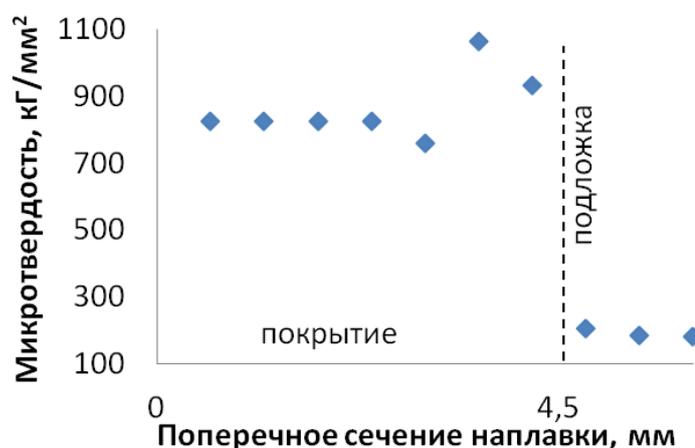


Рисунок 56 – Результаты измерения микротвердости в поперечном сечениях наплавки

Карбиды в покрытии характеризуются высокими значениями микротвердости 1064-1226 кГ/мм², микротвердость эвтектических колоний составляет примерно 760-894 кГ/мм².

5.4. Изучение трибологических характеристик наплавленных покрытий

Для первой оценки износостойкости материалов в качестве критерия широко используется твердость материала. Безусловно, твердость оказывает большое влияние на характеристики износостойкости. Однако, как правило, она не является решающим фактором. В первую очередь наряду с твердостью материала большое влияние на сопротивление износу оказывает его структурное состояние, степень легирования материала основы, а также состав, количество и твердость упрочняющей фазы.

Оценка износостойкости покрытий проводилась методом измерительного скольжения с использованием возвратно-поступательного движения по схеме «стержень-пластина». В качестве контртела использовался шарик диаметром 3 мм из сплава группы ВК. Для этого были отобраны образцы, наплавленные СВС-электродами и промышленными электродами по режимам №1-5 (таблица 8). Для сравнения также испытывалась необработанная поверхность стали 45 (№6), из которой изготавливают долота и другие детали. В результате трибологических испытаний был определен приведенный износ испытанных образцов и контртела (рисунок 57).

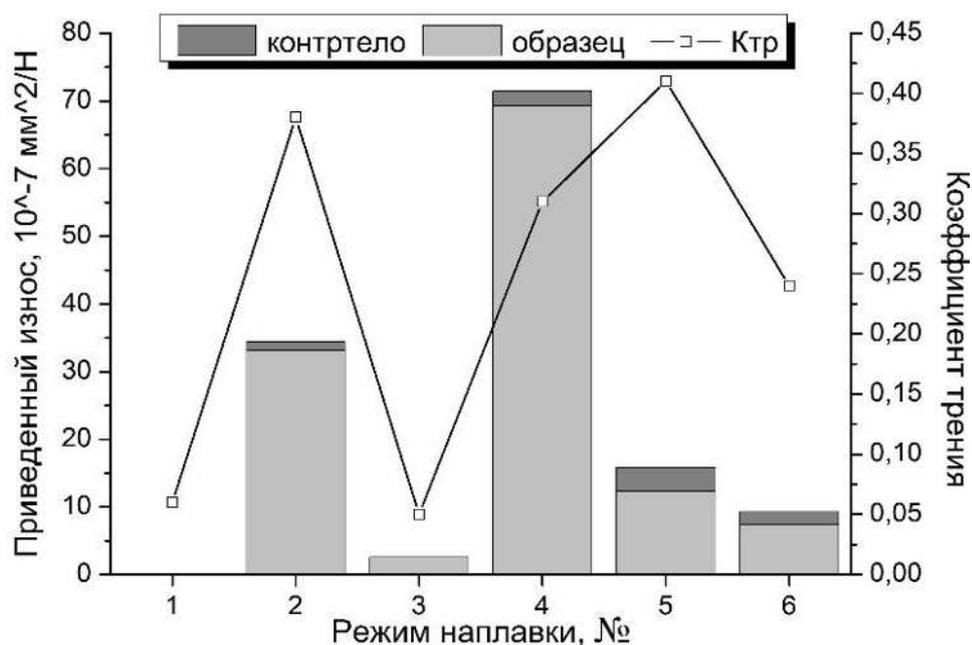


Рисунок 57 – Приведенный износ образцов после трибологических испытаний и установившийся коэффициент трения ($K_{тр}$)

Установлено, что наибольший износ характерен для покрытий, наплавленных СВС-электродами при более высоких значениях силы сварочного тока 110 А для Ti+2В+0,9Со (режим №2) и 80 А для Ti+1,7В+0,6Fe (режим №4). Покрытия, наплавленные промышленными электродами для износостойкой наплавки Т-620 (режим №5) показали уровень износа на порядок ниже. Однако, не глядя на их высокую твердость, приведенный износ таких покрытий оказался в 1,8 раз выше износа стальной поверхности (без наплавки №6). Наилучшую износостойкость продемонстрировали покрытия, наплавленные СВС-электродами Ti+2В+0,9Со и Ti+1,7В+0,6Fe при 100 А и 70 А, соответственно. Их приведенный износ в первом случае составил $<1 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н}/\text{м}$ и во втором – $2,58 \text{ мм}^3/\text{Н}/\text{м}$ (таблица 9).

Таблица 9 – Трибологические характеристики исследованных образцов

№	Режим наплавки и электрод	Приведенный износ, $10^{-7} \cdot \text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$		Коэффициент трения (к.т.)		
		образц а	контрт ела	Максимал ьный	Средний	Установив шийся
1	100 А, Ar Ti+2В+0,9Со	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	0,10	0,06	0,06
2	110 А, Ar Ti+2В+0,9Со	33,15	1,24	0,43	0,35	0,38
3	70 А, Ar Ti+1,7В+0,6Fe	2,58	$<1 \cdot 10^{-7}$	0,12	0,06	0,05
4	80 А, Ar Ti+1,7В+0,6Fe	69,30	2,16	0,48	0,36	0,31
5	150 А, воздух Т-620	12,28	3,55	0,46	0,40	0,41
6	без наплавки	7,34	2,012	0,35	0,23	0,24

Для покрытий, наплавленных СВС-электродами по режимам №1 и №3, характерен низкий коэффициент трения до 0,06.

Из экспериментальных зависимостей коэффициента трения (рисунок 58) видно, что для образцов, наплавленных полученными СВС-электродами Ti+2В+0,9Со по режиму №1, практически отсутствует область приработки, а коэффициент трения остается постоянным на протяжении всего испытания. Для образцов, также наплавленных СВС-электродами Ti+1,7В+0,6Fe по режиму №3, характерна небольшая область приработки и постоянный коэффициент трения.

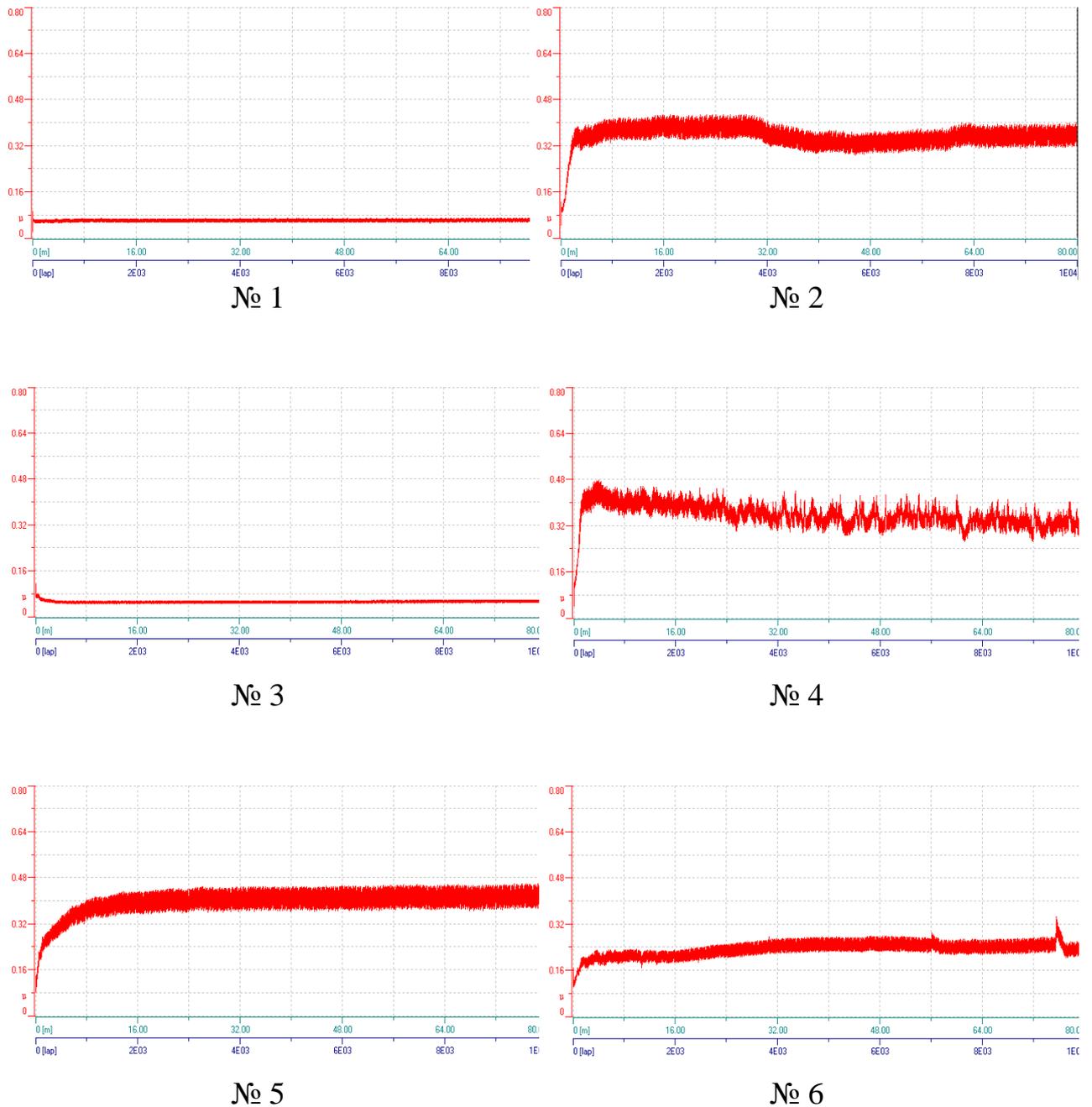
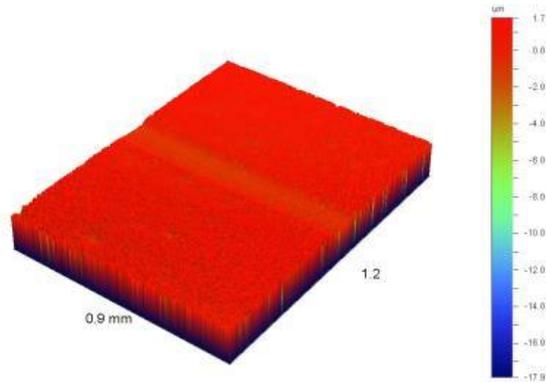
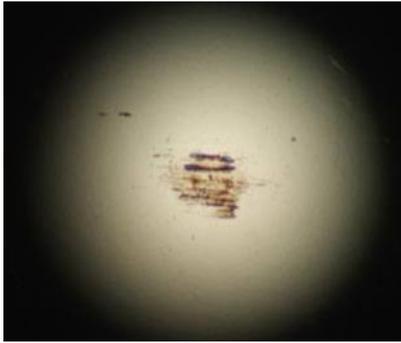
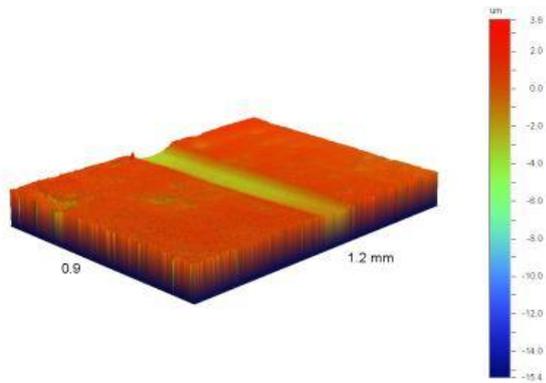
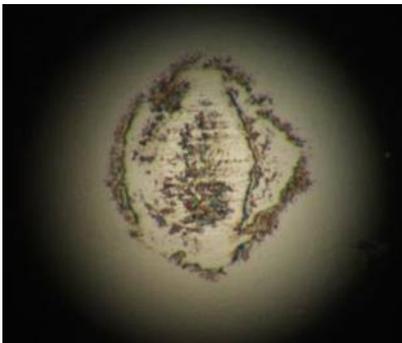


Рисунок 58 – Экспериментальные зависимости коэффициента трения от пробега

На рисунке 59 представлены микроснимка пятна износа на контртелах, профилограммы и 3D-изображения бороздок износа. Видно, что износ покрытий, наплавленных СВС-электродами $Ti+2B+0,9Co$ по режиму №1 при 100 А, находится на уровне шероховатости.

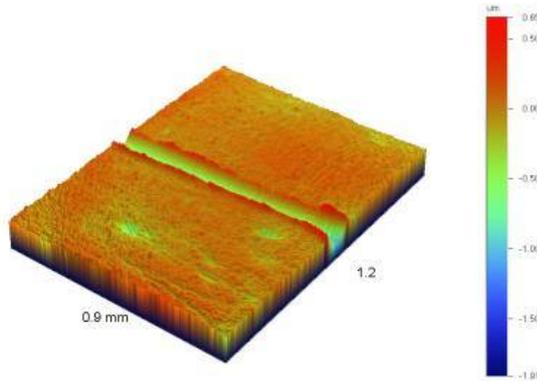
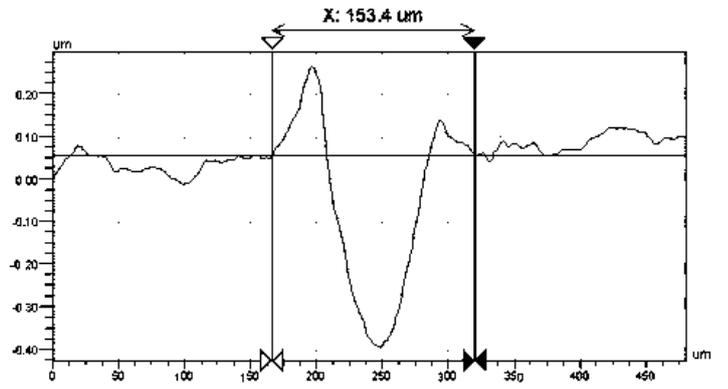
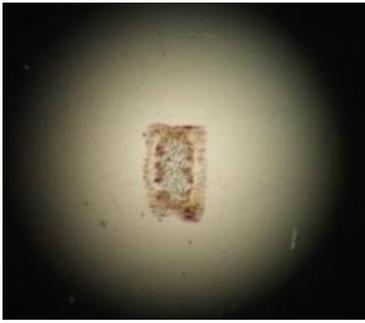


№ 1

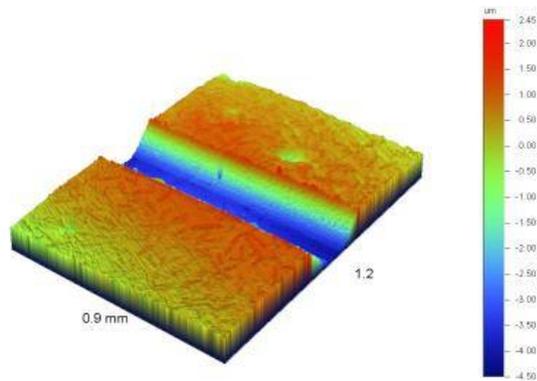
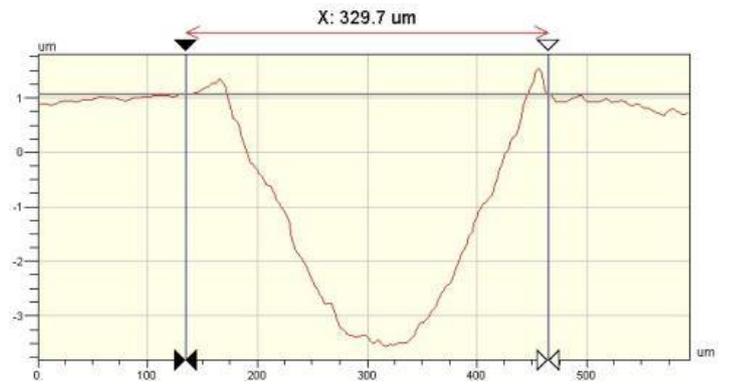
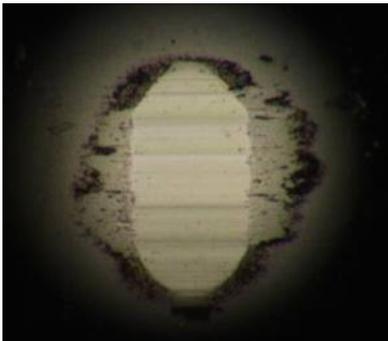


№ 2

113

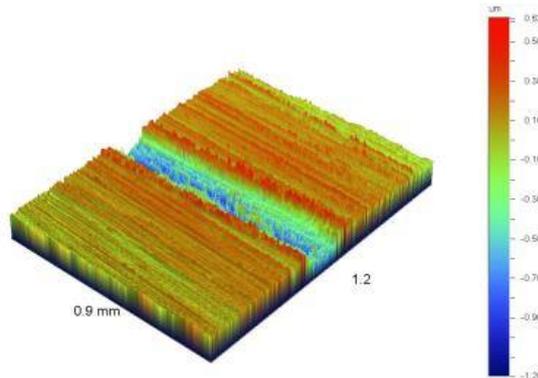
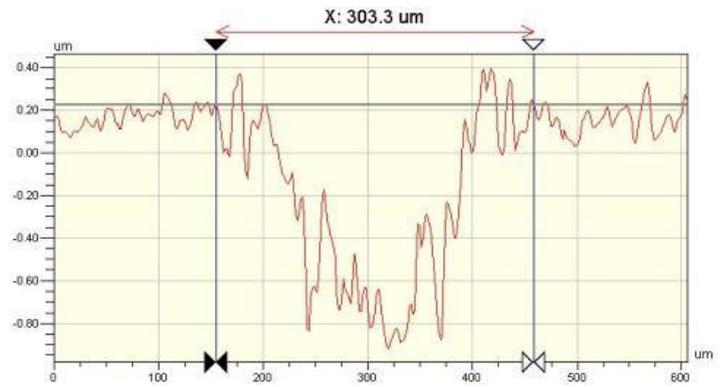
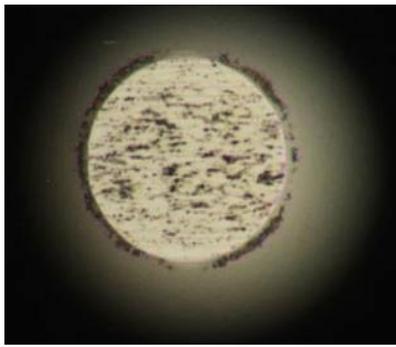


№ 3

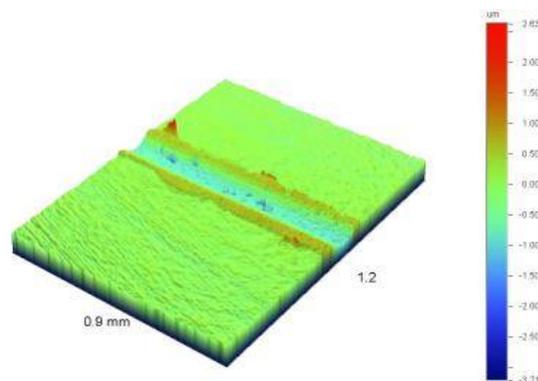
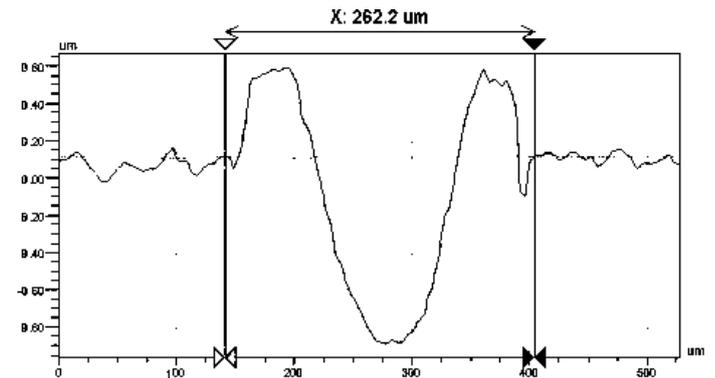
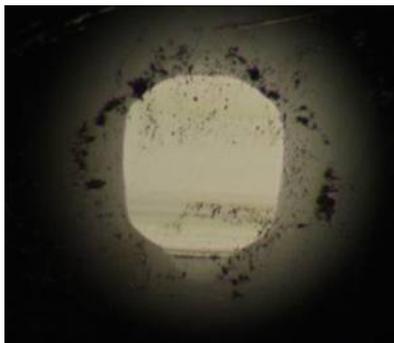


№ 4

114



№ 5



№ 6

Рисунок 59 – Микроснимки пятна износа () на контртеле, профилограммы и 3D-изображения бороздок износа поверхностей, наплавленных по режимам № 1-6

При этом износ контртела также незначительный. Это дает основания считать, что такие покрытия могут хорошо работать в паре трения $Ti+2B+0,9Co - WC-Co$.

Покрытия, наплавленные промышленными электродами Т-620, хуже сопротивлялись износу, однако обеспечили максимальный износ поверхность контртела среди испытанных образцов.

Таким образом, при электродуговой наплавке СВС-электродами при низких токах достигается значительной более высокий уровень износостойкости, что связано со структурными факторами наплавленных слоев. Присутствие в микроструктуре покрытий мелкодисперсных твердых упрочняющих частиц, распределенных по всему наплавленному слою, хорошо удерживающихся пластичной матрицей, способствует повышению как микротвердости наплавленного слоя, так и его износостойкости. В то же время вытянутые в перпендикулярно плоскости подложки износостойкие карбидные частицы в покрытиях, наплавленных промышленными электродами Т-620, по всей видимости, больше склоны к выкрашиванию, чем частицы диборида титана, имеющие форму многогранников.

Покрытия, наплавленные СВС-электродами, также показали более высокую износостойкость по сравнению с покрытиями, полученными карбовибродуговой наплавкой многокомпонентных паст с упрочняющими фазами Cr_4Fe и $B_{0,7}Fe_3C_{0,3}$ [117, 118].

В ООО «АГРОГАЗСТРОЙ» Орловской области были внедрены результаты представленных научно-исследовательских работ для упрочнения рабочей поверхности зубьев ковшей малогабаритных экскаваторов компании Hitachi (рисунок 60а,б). Разработанными СВС-электродами $Ti+2B+0,9Co$ по режиму №1 (100 А), показавшему формирование покрытий с наилучшими триботехническими характеристиками, на поверхности зубьев ковшей экскаваторов были наплавлены защитные износостойкие покрытия (рисунок 60в,г). Всего было испытано 8 зубьев ковшей, наплавленных СВС-электродами. Для проведения испытаний на ковш устанавливались два зуба,

используемых серийно, и два зуба, наплавленные СВС-электродами $Ti+2B+0,9Co$. По окончании испытаний оценивался их износ.



а



б



в



г

Рисунок 60 – Внешний вид экскаватора (а, б) и зубьев ковшей с наплавленными СВС-электродами $Ti+2Co+0,9B$ защитными покрытиями (в, г)

В результате полевых испытаний было установлено, что наплавка по разработанным режимам СВС-электродами $Ti+2V+0,9Co$ на рабочие поверхности зубьев ковшей экскаваторов снижает их износ в процессе эксплуатации. Это приводит к увеличению ресурса наплавленных деталей в 2,6 раза по сравнению с деталями, используемыми серийно, и позволяет снизить затраты на ремонт и закупку деталей.

Выводы по пятой главе

Исследованы закономерности формирования структуры покрытий СВС-электродами исходного состава $Ti+2V+0,9Co$ и $Ti+1,7V+0,6Fe$ методом электродуговой наплавки в атмосфере аргона в зависимости от силы тока. Показано, что наплавка $Ti+2V+0,9Co$ при 100 и 110 А и наплавка $Ti+1,7V+0,6Fe$ при 70 и 80 А приводит к формированию покрытий с однородной структурой и равномерным распределением упрочняющих частиц и сплошной зоной сплавления с подложкой. Установлено, что в процессе наплавки обеспечивается перенос частиц TiV_2 в наплавленный слой и их частичная перекристаллизация. Микротвердость поверхности увеличивается более чем в 2 раза, микротвердость отдельных частиц достигает значений 1450 кг/м^2 .

Изучены трибологические характеристики покрытий, наплавленных СВС-электродами исходного состава $Ti+2V+0,9Co$ и $Ti+1,7V+0,6Fe$ и промышленными электродами Т-620 на сталь 45, а также необработанной поверхности материала подложки. В покрытиях, наплавленных СВС-электродами $Ti+2V+0,9Co$ при сварочном токе 100 А и СВС-электродами $Ti+1,7V+0,6Fe$ при сварочном токе 70 А был выявлен незначительный износ поверхности наплавленных слоев и контртела. Коэффициент трения указанных выше покрытий был минимальным среди испытанных образцов и составил 0,05-0,06. Покрытия, наплавленные промышленными электродами марки Т-620, показали высокий уровень износа по сравнению с покрытиями, наплавленными СВС-электродами.

Результаты полевых испытаний разработанных СВС-электродов исходного состава $Ti+2B+0,9Co$ и режимы наплавки при нанесении покрытий на зубья ковшей малогабаритных экскаваторов показали увеличение срока службы упрочненных деталей в 2,6 раза.

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Впервые изучены закономерности фазо- и структурообразования материала, полученного из состава $Ti+2V+0,9Co$ методом СВС-экструзии. Установлено, что в процессе СВС в первую очередь образуется фаза TiV_2 и при дальнейшем охлаждении формируются τ -фаза ($Ti_3Co_{20}V_6$) и Co_2V .

Исследовано влияние технологических параметров процесса получения материала из шихты состава $Ti+2V+0,9Co$ в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с высокотемпературным деформированием. На основе известных математических моделей установлены рациональные режимы процесса СВС-экструзии для получения электродов длиной более 100 мм. Определены характеристики формруемости материала. Установлено, что с увеличением времени задержки в синтезированном материале глубже проходят диффузионные процессы и увеличивается количество боридов кобальта.

Впервые методом СВС-экструзии получены электроды из порошковой смеси состава $Ti+2V+0,9Co$ диаметром 3 мм, длиной 150 мм. Показано, что структура таких изделий однородная во всем объеме материала. Установлено повышение микротвердости электродов по сравнению с микротвердостью электродов с комплексной металлической связкой железо-титан исходного состава $Ti+1,7V+0,6Fe$.

Показана возможность получения покрытий методом ЭДН, наплавленных СВС-электродами, с высокой адгезионной прочностью и износостойкостью. Установлено, что упрочняющие износостойкие частицы TiV_2 распределены по всему наплавленному слою, обеспечивая высокие значения микротвердости покрытия по всему сечению наплавки.

Впервые определены рациональные режимы наплавки металлокерамических покрытий СВС-электродами исходного состава $Ti+2V+0,9Co$ и $Ti+1,7V+0,6Fe$, при которых формируемый защитный слой обладает высоким уровнем триботехнических характеристик по сравнению с

покрытиями, полученными наплавкой промышленными электродами Т-620. Установлено, что такие покрытия способствуют увеличению износостойкости поверхности в более чем 3 раза и снижению коэффициента трения в 6-8 раз по отношению к промышленной наплавке.

Разработанные СВС-электроды исходного состава $Ti+2B+0,9Co$ и режимы наплавки прошли полевые испытания на ООО «АГРОГАЗСТРОЙ». Установлено, что нанесения покрытий на зубья ковшей малогабаритных экскаваторов компании Hitachi обеспечивает увеличение срока службы упрочненных деталей в 2,6 раза.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Pawar, S. Effect of different carbides on the wear resistance of Fe-based hardfacing alloys / S. Pawar, A.K. Jha, G. Mukhopadhyay // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Т. 78. – С. 288-295.
2. Bendikiene, R. Wear behaviour of Cr₃C₂-Ni cermet reinforced hardfacings / R. Bendikiene, A. Ciuplys, R. Sertvytis, A. Suzhenkov, D. Tkachivskyi, M. Viljus, R. Traksmas, M. Antonov, P. Kulu // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Т. 9. – №. 4. – С. 7068-7078.
3. Venkatesh, B. Wear characteristics of hardfacing alloys: state-of-the-art / B. Venkatesh, K. Sriker, V.S.V. Prabhakar // Procedia Materials Science. – 2015. – Т. 10. – С. 527-532.
4. Громов, В.Е. Структура и свойства износостойких покрытий, наплавленных электродуговым методом на сталь порошковыми проволоками / В.Е. Громов, Е.В. Капралов, С.В. [и др.] // Успехи физики металлов. – 2014. – Т. 15. – С. 213-234.
5. Малинина, Е.А. Новый метод синтеза бинарных боридов с заданными свойствами / Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Г.А. Бузанов, В.В. Авдеева, Н.Н. Ефимов, Н.Т. Кузнецов // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 487. – №. 2. – С. 154-158.
6. Tobi, A.L.M. Abrasive wear failure analysis of tungsten carbide hard facing on carbon steel blade / A.L.M. Tobi, Z. Kamdi, M.I. Ismail, M. Nagentrau, L.N.H. Roslan, Z. Mohamad, A. S. Omar, N.A. Latif // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Т. 165. – №. 1. – С. 012020.
7. Малышев, Б.Д., Мельник В. И., Гетия И. Г. Ручная дуговая сварка: Учебник для проф.-тех. училищ / Б.Д. Малышев, В.И. Мельник, И.Г. Гетия. – Стройиздат, 1990. – 320 с.
8. Хасуи, А. Наплавка и напыление / А. Хасуи, О. Моригаки. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.

9. Артемьев, А.А. Влияние микрочастиц диборида титана и наночастиц карбонитрида титана на структуру и свойства наплавленного металла / А.А. Артемьев, Г.Н. Соколов, В.И. Лысак //Металловедение и термическая обработка металлов. – 2011. – №. 12. – С. 32-37.

10. Buchely, M.F. The effect of microstructure on abrasive wear of hardfacing alloys / M.F. Buchely, J.C. Gutierrez, L.M. León, A. Toro // Wear. – 2005. – Т. 259. – №. 1-6. – С. 52-61.

11. Ишков, А.В. Модификация твердых сплавов системы Fe-Cr-C как эффективный способ повышения износостойкости упрочняющих покрытий, полученных индукционной наплавкой / А.В. Ишков, В.В. Иванайский, Н.Т. Кривочуров, В.Ф. Аулов, В.П. Ляляки //Аграрная наука-сельскому хозяйству. – 2020. – С. 43-45.

12. Хорн, Ф. Атлас структур сварных соединений / Ф. Хорн. – М.: Металлургия. – 1977. – 288 с.

13. Петров, Г.Л. Теория сварочных процессов / Г.Л. Петров, А.С. Тумарев. – М.: Высшая школа. – 1972. – 472 с.

14. Филиппов, М.А. Износ и износостойкие материалы: учеб. пособие / М.А. Филиппов, А.В. Макаров, О.Ю. Шешуков, О.И. Шевченко, А.А. Метелкин. – Нижний Тагил : НТИ (филиал) УрФУ, 2019. – 372 с.

15. Иванов, Д.И. Дисперсноупрочненные волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы / Д.И. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин. – М. : МГИУ, 2010. – 228 с.

16. Арзамасов, Б.Н. Конструкционные материалы: Справочник / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше. – М.: Машиностроение. – 1990. – 687 с.

17. Ding, H.Y. Biotribological properties of Ti/TiB₂ multilayers in simulated body solution / H.Y. Ding, G.H. Zhou, T. Liu, M.J. Xia, X.M. Wang // Tribology International. – 2015. – Т. 89. – С. 62-66.

18. Fattahi, M. On the simulation of spark plasma sintered TiB₂ ultra high temperature ceramics: A numerical approach / M. Fattahi, M.N. Ershadi, M. Vajdi,

F.S. Moghanlou, A.S. Namini, M.S. Asl // *Ceramics international*. – 2020. – T. 46. – №. 10. – C. 14787-14795.

19. Kumar, P.S. Effect of TiB₂ on the Corrosion Resistance Behavior of In Situ Al Composites / P.S. Kumar, V.M. Krishna, V. Kavimani, K.S. Prakash, G.S. Kumar // *International journal of metalcasting*. – 2020. – T. 14. – № 1. – C. 84-91.

20. Zhou, M.Y. Progress in research on hybrid metal matrix composites / M.Y. Zhou, L.B. Ren, L.L. Fan, Y.W.X. Zhang, T.H. Lu, G.F. Quan, M. Gupta // *Journal of alloys and compounds*. – 2020. – T. 838. – C. 155274.

21. Bao, Y. Insights into arcassisted self-propagating high temperature synthesis of TiB₂-TiC ceramic coating via wire-arc deposition / Y. Bao, L.J. Huang, Q. An, S. Jiang, R. Zhang, L. Geng, X.X. Ma // *Journal of the European ceramic society*. – 2020. – T. 40. – № 13. – C. 4381-4395.

22. Kumar, H. Friction and wear behaviour of Ni-Cr-B hardface coating on 316LN stainless steel in liquid sodium at elevated temperature / H. Kumar, V. Ramakrishnan, S.K. Albert, A.K. Bhaduri, K.K. Ray // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – T. 495. – C. 431-437.

23. Balaguru, S Investigations on different hardfacing processes for High temperature applications of Ni-Cr-B-Si alloy hardfaced on austenitic stainless steel components / S. Balaguru, M. Abid, M. Gupta // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – T. 9. – №. 5. – C. 10062-10072.

24. Chakraborty, G. Study on microstructure and wear properties of different nickel base hardfacing alloys deposited on austenitic stainless steel / G. Chakraborty, N. Kumar, C.R. Das, S.K. Albert, A.K. Bhaduri, S. Dash, A.K. Tyagi // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – T. 244. – C. 180-188.

25. Deng, H. Influence of coating thickness and temperature on mechanical properties of steel deposited with Co-based alloy hardfacing coating / H. Deng, H. Shi, S. Tsuruoka // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – T. 204. – №. 23. – C. 3927-3934.

26. Fouilland, L. Role of welding process energy on the microstructural variations in a cobalt base superalloy hardfacing / L. Fouilland, M.El Mansori, M. Gerland // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – T. 201. – №. 14. – C. 6445-6451.
27. Chaidemenopoulos, N.G. Aspects on carbides transformations of Fe-based hardfacing deposits / N.G. Chaidemenopoulos, P.P. Psyllaki, E. Pavlidou, G. Vourlias // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – T. 357. – C. 651-661.
28. Jankauskas, V. Assessment of the reliability of hardfacings for soil rippers / V. Jankauskas, E. Katinas, V. Varnauskas, A. Katinas, M. Antonov // *Journal of Friction and Wear*. – 2015. – T. 36. – №. 1. – C. 89-95.
29. Kumar, I. Effect of Multilayer Hardfacing on Metallurgical and Wear Behaviour of Mild Steel using SMAW Process / I. Kumar, S.C. Verma // *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology (IJRASET)*. – 2017. – T. 5. – №. 7. – C. 1153-1160.
30. Liu, S. Effect of Nb additive on wear resistance and tensile properties of the hypereutectic Fe-Cr-C hardfacing alloy / S. Liu, Z. Shi, X. Xing, X. Ren, Y. Zhou, Q. Yang // *Materials Today Communications*. – 2020. – C. 101232.
31. Jankauskas, V. Effect of WC grain size and content on low stress abrasive wear of manual arc welded hardfacings with low-carbon or stainless steel matrix / V. Jankauskas, M. Antonov, V. Varnauskas, R. Skirkus, D. Goljandin // *Wear*. – 2015. – T. 328. – C. 378-390.
32. Wang, X. Microstructure of the Fe-based hardfacing layers reinforced by TiC-VC-Mo₂C particles / X. Wang, F. Han, S. Qu, Z. Zou // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – T. 202. – №. 8. – C. 1502-1509.
33. Gramajo, J. Study of the welding procedure in nanostructured super-hard Fe-(Cr, Mo, W)-(C, B) hardfacing / J. Gramajo, A. Gualco, H. Svoboda // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2020. – T. 88. – C. 105178.
34. Badisch, E. Wear behaviour of hardfaced Fe-Cr-C alloy and austenitic steel under 2-body and 3-body conditions at elevated temperature / E. Badisch, C.

Katsich, H. Winkelmann, F. Franek, M. Roy // Tribology International. – 2010. – Т. 43. – №. 7. – С. 1234-1244.

35. Оо, H.Z. Wear behaviour of hardfacing on 3,5% chromium cast steel by submerged arc welding / H.Z. Оо, P. Muangjunburee // Materials Today: Proceedings. – 2018. – Т. 5. – №. 3. – С. 9281-9289.

36. Кальянов, В.Н. Износостойкость наплавленного металла с повышенной долей карбидов титана / В.Н. Кальянов, А.Н. Петренко // Автоматическая сварка. – 2004. – № 12. – С. 59-60.

37. Самсонов, Н.Г. Температурный режим при электрошлаковой наплавке порошковой проволокой / Н.Г. Самсонов, Н.В. Королев, Л.Н. Бармин // Автоматическая сварка. – 1981. – № 1. – С. 34-38.

38. Миннеханов, Г. Н. Влияние модифицирования наночастицами карбонитрида титана на кристаллизацию жаропрочного никелевого сплава ЖС-32 / Г.Н. Миннеханов, Р. Г. Миннеханов, Е.Н. Еремин // Омский научный вестник. – 2009. – № 1. – С. 39-42.

39. Лившиц, Л.С. Металловедение сварки и термическая обработка сварных соединений / Л.С. Лившиц, А.Н. Хакимов // М.: Машиностроение. – 1989. – 236 с.

40. Зубков, Н.С. / Твердость наплавленных рабочих валков холодной прокатки / Н.С. Зубков, В.А. Терентьев, Н.С. Федоров // Автоматическая сварка. – 1978. – № 11. – С. 56-61.

41. Лившиц, Л.С. / Оптимизация состава наплавленного металла и параметров технологии износостойкой наплавки / Л.С. Лившиц, О.Ю. Елагина // Сварочное производство. – 1992. – № 8. – С. 19-20.

42. Акулов, А.И. Технология и оборудование сварки плавлением / А.И. Акулов, Г.А. Бельчук, В.Г. Демянцевич // М.: Машиностроение. – 1989. – 482 с.

43. Теория сварочных процессов: учеб. для вузов / В.В. Фролов [и др.] – М: Высшая школа. – 1988. – 559 с.

44. Луняка, В.Л. Разработка электродных материалов, содержащих карбид и нитрид бора / В.Л. Луняка // Оборудование и материалы для наплавки. Сб. науч. трудов. – Киев: ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ. – 1990. – С. 79-81.

45. Миличенко, С.Л. Влияние бора на кавитационно эрозионную стойкость наплавленного металла типа высокохромистой стали / С.Л. Миличенко, А.Г. Александров; И.В. Пиньковский // Автоматическая сварка. – 1974. – № 5. – С. 22-24.

46. Сараев Ю.Н. Структура и твердость наплавленных на низкоуглеродистую сталь износостойких покрытий при низкочастотной модуляции тока / Ю.Н. Сараев, В.П. Безбородов, М.В. Перовская, В.М. Семенчук // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63. – №. 6. – С. 469-473.

47. Коберник, Н.В. Аргодуговая наплавка износостойких композиционных покрытий / Н.В. Коберник, Г.Г. Чернышов, Р.С. Михеев, Т.А. Чернышева, Л.И. Кобелева // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 11. – С. 51-55.

48. Быстров, В.А. Исследование процессов на поверхности раздела КМ на основе карбидов титана / В. А. Быстров // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2002. – № 8. – С. 28-37.

49. Попов, С.Н. Оптимизация износостойкого наплавочного сплава системы Fe-C-Ti-B для условий изнашивания закрепленным абразивом / С.Н. Попов, А.Д. Антонюк // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. – 2009. – № 1. – С. 93-99.

50. Thermally sprayed metal-based composite coatings: пат. CA2201969A1 Канада: МПК С 23 С 4/10 / Dallaire S., Eevert H.; заявитель и патентообладатель National research council of Canada. – заявл. 03.04.97; опубл. 10.10.97. – 29 с.

51. Пальти, А.М. Влияние электромагнитных сил на течение шлака у поверхности плавящегося электрода при электрошлаковом процессе / А.М. Пальти, В.Л. Шевцов // Сварочное производство. – 2002. – № 4. – С. 17-19.
52. Борд, Ю.Н. Специальные боросодержащие лигатуры для наплавочных материалов / Ю.Н. Борд // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2006. – № 12. – С. 14-15.
53. Данильченко, Б.В. Износостойкий наплавленный металл системы С-Сг-Fe / Б.В. Данильченко // Сварочное производство. – 1992. – № 1. – С. 22-23.
54. Соколов, Г.Н. Совершенствование состава наплавленного металла системы Fe-Сг-Мо-С для дуговой и электрошлаковой наплавки / Г.Н. Соколов // Наплавленный металл. Состав, структура, свойства: Сб. науч. тр., Киев: ИЭС им. Е. О. Патона. – 1992. – С. 49-51.
55. Фоминых, В.П. Электросварка / В.П. Фоминых, А.П. Яковлев. – М.: Высшая школа. – 1976. – 288 с.
56. Ожегов, Н.М. Упрочнение почворезущих поверхностей деталей машин твердыми сплавами / Н.М. Ожегов, В.А. Ружьев, Д.А. Капошко, С.В. Шмагин // Известия Международной академии аграрного образования. – 2017. – №. 35. – С. 88-92.
57. Либенсон, Г.А. Производство порошковых изделий: Учебник для техникумов / Г.А. Либенсон – М.: Металлургия. – 1990. – 240 с.
58. Яковлев, В.Н. Ремонт оборудования машиностроительных заводов. Справочное пособие / В.Н. Яковлев. – М.: Машгиз. – 1962. – 292 с.
59. Урбанович, Н. И. Сварочные материалы / Н.И. Урбанович – Минск, БНТУ. – 2019. – 294 с.
60. Электроды покрытые для ручной дуговой сварки сталей и наплавки. Классификация и общие технические условия : ГОСТ 9466-75 – 2007. – Введ. 1976-01-01. – Москва: Стандартинформ, 2007. – 24 с.
61. Износостойкий наплавочный материал: пат. RU2644718С2 Российская Федерация: МПК В 23 К 35/32, В 23 К 35/36 / Томарев Г.И.,

Кязымов Ф.А., Валитов М.З., Персиянов С.В.; заявитель и патентообладатель ООО «КЗБИ» – № 2016110057; заявл. 18.03.2016; опубл.13.02.2018, Бюл. № 5. – 9 с.

62. Subrahmanyam, J. Self-propagating high-temperature synthesis / J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar // *Journal of Materials Science*. – 1992. – Т. 27. – №. 23. – С. 6249-6273.

63. Гальченко, Н.К. Взаимодействие СВС-композита TiB₂-Fe с высокохромистым сплавом в процессе электронно-лучевой наплавки покрытий / Н.К. Гальченко, К.А. Колесникова, С.И. Белюк // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – № 4. – С. 31-36.

64. Lepakova, O. K. Self-propagating high-temperature synthesis of composite material TiB₂-Fe / O. K. Lepakova, L. G. Raskolenko, Yu. M. Maksimov // *Journal of materials science*. – 2004. – Т. 39. – № 11. – С. 3723-3732.

65. Ситников, А.А. Покрытия из механоактивированных СВС-материалов для рабочих органов сельскохозяйственных машин, наплавленные ручным дуговым способом / А.А. Ситников, В.И. Яковлев, А.В. Собачкин, М.Н. Сейдуров, М.Е. Татаркин // *Ползуновский вестник*. – 2012. – № 1/1. – С. 273-277.

66. Maglia, F. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC / F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, C. Deidda, F. Delogu, G. Cocco & Z. A. Munir // *Journal of Materials science*. – 2004. – Т. 39 – № 16-17. – С. 5227-5230.

67. Луцак, Д.Л. Формирование структуры и свойства композиционных покрытий TiB₂-TiC-сталь, полученных совмещением электродуговой наплавки и СВС / Д.Л. Луцак, П.М. Присяжнюк, М.О. Карпаш, В.М. Пылыпив, В.О. Коцюбинський // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2016. – Т. 38. – № 9. – С. 1265-1278.

68. Горшков, В.А. СВС-металлургия литого композиционного материала Cr₃C₂-NiAl и защитные покрытия на его основе / В.А. Горшков,

А.Р. Качни, В.И. Юхвид // Перспективные материалы. – 2014. – № 10. – С. 60-67.

69. Способ получения литого сплава в режиме горения: пат. RU2270877С1 Российская Федерация: МПК В 22 F 3/23, С 22 С 19/07/ Деев В.В., Елисеев Ю.С., Мержанов А.Г., Оспенникова О.Г., Поклад В.А., Санин В.Н., Юхвид В.И.; заявитель и патентообладатель ИСМАН, ФГУП «Московское машиностроительное производственное предприятие «САЛЮТ»– № 2004126277/02; заявл. 01.09.2004; опубл. 27.02.2006, Бюл. № 6 – 5 с.

70. Силяков, С.Л. Синтез литых композиционных материалов на основе карбидов вольфрама с никелевой связкой методом СВС-металлургии / С.Л. Силяков, В.И. Юхвид, Н.Ю. Хоменко, Т.И. Игнатьева, Н.В. Сачкова // Химическая физика. – 2020. – Т. 39. – № 9. – С. 94-99.

71. Stolin, A.M. SHS-extrusion of long components / A.M. Stolin // Intern. Journ. of Self-Propagation High-Temperature Syntesis. – 1992. – Т. 1 – № 1. – С. 135-140.

72. Podlesov, V.V. Technological basis of SHS extrusion / V.V. Podlesov, A.V. Radugin, A.M. Stolin, A.G. Merzhanov // Inzh.-Fiz. Zh. – 1992. – Т. 63. – № 5. – С. 525–537.

73. Stolin, A.M. Manufacture of Multipurpose Composite and Ceramic Materials in the Combustion Regime and High-temperature Deformation (SHS Extrusion) / A.M. Stolin, P.M. Bazhin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014.– Т. 48. – № 6. – С. 751-763.

74. Stolin, A.M. SHS extrusion: an overview / A.M. Stolin, P.M. Bazhin // Inter. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Т. 23. – № 2. – С. 65-73.

75. Panteleenko, F.I. Formation of composite coatings based on titanium carbide via electrospark alloying / F.I. Panteleenko, V.V. Sarantsev, A.M. Stolin, P.M. Bazhin, E.L. Azarenko // Surf. Eng. Appl. Electrochem. – 2011. – Т. 47. – № 4. – С. 328-337.

76. Кошкин, Г.А. Металлокерамические электроды для электроискрового легирования, полученные с помощью технологии СВС-экструзии / Г. А. Кошкин, Ч.Г. Пак // Инновации технических решений в машиностроении и транспорте. – 2016. – С. 284-287

77. Алымов, М.И. Исследование структуры и свойств защитных покрытий, полученных методом электроискрового легирования СВС-электродами (обзор) / М.И. Алымов, А.М. Столин, П.М. Бажин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 88. – №. 2. – С. 40-48.

78. Бажин, П.М. Упрочнение деталей электроискровым легированием СВС-электродами / П.М. Бажин, А.М. Столин // Сельский механизатор. – 2014. – №. 6. – С. 38-40.

79. Подлесов, В.В. СВС-экструзия электродных материалов и их применение для электроискрового легирования стальных поверхностей / В.В. Подлесов, А.М. Столин, А.Г. Мержанов // Инженерно-физический журнал. – 1992. – Т. 63. – № 5. – С. 636-647.

80. Способ изготовления дисперсно-упрочненного композиционного электродного материала для электроискрового легирования и электродуговой наплавки : пат. 2623942 С1 Рос. Федерация: МПК В 22 F 3/23, В 22 F 3/20, С 22 С 29/00, В 23 К 35/22/ Бажин П.М., Столин А.М., Аверичев О.А., Савельев А.С.; заявитель и патентообладатель ООО «СВС-инструмент». – № 2016121832; заявл. 02.06.2016; опубл. 29.06.2017, Бюл. № 19. – 8 с.

81. Жидович, А.О. Влияние газовой атмосферы на формирование МАХ-фазы на основе системы Ti-Al-C защитных электроискровых покрытиях / А.О. Жидович, А.П. Чижиков, А.С. Константинов // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – Москва: Изд-во ООО «Адмирал Принт», 2020. – С. 42.

82. Жидович, А.О. Исследование процесса нанесения защитных электроискровых покрытий электродами на основе TiB-Ti / А.О. Жидович, А.М. Столин, А.П. Чижиков, А.С. Константинов // Современные

твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы XII Международной научно-инновационной молодежной конференции. – Тамбов: Изд. Центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2020. – С. 75-76

83. Sheng, L.Y. Investigation on microstructure and wear behavior of the NiAl–TiC–Al₂O₃ composite fabricated by self-propagation high-temperature synthesis with extrusion / L.Y. Sheng, F. Yang, T.F. Xi, J.T. Guo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Т. 554 – С. 182-188.

84. Yang, H. Fabrication and characterization of in situ synthesized SiC/Al composites by combustion synthesis and hot press consolidation method / H. Yang, E. Dong, B. Zhang, Y. Yuan, S. Shu // *Scanning*. – 2017. – Т. 2017. – С. 1-11.

85. Gao, Y.Y. The superior elevated-temperature mechanical properties of Al-Cu-Mg-Si composites reinforced with in situ hybrid-sized TiC_x-TiB₂ particles / Y.Y. Gao, B.X. Dong, F. Qiu, R. Geng, L. Wang, Q.L. Zhao, Q.C. Jiang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2018. – Т. 728. – С. 157-164.

86. Sheng, L.Y. Microstructure evolution and mechanical properties of Ni₃Al/Al₂O₃ composite during self-propagation high-temperature synthesis and hot extrusion / L.Y. Sheng, F. Yang, T.F. Xi, J.T. Guo // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – Т. 555. – С. 131-138.

87. Zhidovich, A.O. Making Ceramic Protective Coatings on Titanium Boride Base by Electric Arc Surfacing with SHS Electrodes in an Argon Atmosphere / A.O. Zhidovich, A.M. Stolin, P.M. Bazhin, A.S. Konstantinov, A.P. Chizhikov // *Advanced Materials & Technologies*. – 2020. – Т. 20. – №. 4. – С. 12-16. DOI: 10.17277/amt.2020.04.pp.012-016

88. Бажин, П.М. Особенности микроструктуры наплавленного слоя, полученного СВС-электродами на основе Ti–Al–C / П.М. Бажин, П.А. Столин, А.М. Столин, О.А. Аверичев // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2016. – №. 1. – С. 20-24.

89. Бажин, П.М. Композиционные защитные покрытия на основе TiC–W₂C–Co, полученные электродуговой наплавкой СВС-электродами на

деталях сельскохозяйственной техники / П.М. Бажин, А.М. Столин, Н.В. Титов // Композиты и наноструктуры. – 2016. – Т. 8. – №. 1 (29). – С. 58-65.

90. Stolin, A.M. Deposition of protective coatings by electric arc cladding with SHS electrodes / A.M. Stolin, P.M. Bazhin, M.V. Mikheev, O.A. Averichev // *Welding International*. – 2015. – Т. 29. – №. 8. – С. 657-660.

91. Жидович, А.О. Структура и свойства электродуговых покрытий, полученных с использованием СВС-электродов на основе TiB-Ti / А.О. Жидович, П.М. Бажин, А.С. Константинов, А.М. Столин // XVII Всероссийская с международным участием школа – семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мерджанова: Сборник научных материалов. - Черногловка, ИСМАН, 2019. – С. 154-155.

92. Ardestani M.F. Preparation and high temperature oxidation behavior of plasma-spray TiB₂-Co composite coatings / M.F. Ardestani, A.R. Baboukani, H. Edris, M. Salehi // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2016. – Т. 55. – № 2. – С. 178-184.

93. Колесникова, К.А. Особенности структурообразования и свойства покрытий на основе диборида титана, полученных электронно-лучевой наплавкой и газопламенным напылением / К.А. Колесникова, Н.К. Гальченко // *Физическая мезомеханика. Спецвыпуск* – 2006. – № 9. – С. 165-168.

94. González, R. New binder phases for the consolidation of TiB₂ hardmetals / R. González, G. Barandika, D. Ona, J.M. Sanchez, A. Villellas, A. Valea, F. Castro // *Materials Science and Engineering: A*. – 1996. – Т. 216. – №. 1-2. – С. 185-192.

95. Ziemnicka-Sylwester, M. Phase evolution, microstructure and hardness of TiB₂-based Co-containing composite by SHS under pseudo-isostatic pressure / M. Ziemnicka-Sylwester, K. Matsuura, M. Ohno // *ISIJ international*. – 2012. – Т. 52. – №. 9. – С. 1698-1704.

96. Talas, S. ESD coating of copper with TiC and TiB₂ based ceramic matrix composites / S. Talas, E. Mertgenç, B. Gökçe // *IOP Conference Series*:

Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 146. – №. 1. – С. 012005.

97. Fu, Z. Pressureless sintering of TiB₂ with low concentration of Co binder to achieve enhanced mechanical properties / Z. Fu, R. Koc // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Т. 721. – С. 22-27.

98. Технология формирования износостойких покрытий на железной основе методами лазерной обработки / О. Г. Девойно [и др.]. – Минск : БНТУ, 2020. – 280 с.

99. Garbade, R.R, Overview on Hardfacing Processers, Materials and Applications / R.R. Garbade, N.B. Dhokey // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – №. 1017. – С. 012033

100. Константинов, А.С. СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования при получении длинномерных стержней и пластин из композиционных материалов на основе боридов титана: дисс. канд. техн. наук: 01.04.17 / Константинов Александр Сергеевич. – ИСМАН, Черногловка, 2021. – 160 с.

101. Ковалев, Д.Ю. Исследование *in situ* процессов горения гетерогенных сред методом динамической рентгенографии / Д.Ю. Ковалев, В.И. Пономарев, М.И. Алымов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 88. – №. 1 (I). – С. 49-61.

102. Галышев, С.Н. Синтез металлокерамики на основе Ti–Al–C в условиях свободного СВС-сжатия / С.Н. Галышев, П.М. Бажин, А.М. Столин, А.Е. Сычев // Перспективные материалы. – 2010. – № 2. – С. 81–86.

103. Петржик, М.И. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта / М.И. Петржик, Е.А. Левашов // Кристаллография. – 2007. – Т. 52. – №. 6. – С. 1002-1010.

104. Жидович, А.О. Характеристики горения системы Ti–Co–B / А.О. Жидович, А.П. Чижиков, А.С. Константинов // Сборник тезисов Всероссийской школы молодых ученых «Научные школы большой

химической физики»: Тезисы докладов. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2021. – С. 24-25.

105. Stolin, A.M. Mathematical Modeling of SHS compaction / Extrusion: An Autoreview / A.M. Stolin, L.S. Stelmakh // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2008. – Т. 13. – № 1. – С. 53-70.

106. Parshin D.A SHS extrusion of thick rods: A numerical simulation / D.A. Parshin, L.S. Stelmakh, A.M. Stolin // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Т. 23. – №. 2. – С. 74-77.

107. Столин, А.М. Общие принципы математического моделирования СВС-технологий / А.М. Столин, Л.С. Стельмах // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 20. – № 4. – С. 684-692.

108. Parshin, D.A. Mathematical modeling of solid-phase plunger extrusion with two-stage compression of composite materials / D.A. Parshin, L.S. Stelmakh, A.M. Stolin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2015. – Т. 49. – №. 3. – С. 344-349.

109. Дворецкий, С.И. Оптимизация аппаратно-технологического оформления процессов высокотемпературного синтеза твердосплавных материалов с учетом неопределенности / С.И. Дворецкий, Д.С. Дворецкий, Л.С. Стельмах, А.М. Столин // Цветные металлы. – 2015 – № 4. – С. 65-69.

110. Stel'makh, L.S. Establishment of rational modes of direct production of long products from powders of refractory compounds by SHS-extrusion / L.S. Stel'makh, A.O. Zhidovich, A.M. Stolin, S.V. Karpov. // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2022. – Т. 7. – № 3. – С. 172-180. DOI: 10.17277/jamt.2022.03.pp.172-180

111. Жидович, А.О. Металлокерамических электроды на основе диборида титана, полученные методом СВС-экструзии, и их применение / А.О. Жидович, А.М. Столин, А.П. Чижиков, А.С. Константинов, О.А. Аверичев // Новые материалы и технологии в условиях Арктики : Материалы

V Международной конференции с элементами научной школы. – Якутск: Изд. Дом СВФУ, 2022. – С. 146-147.

112. Жидович, А.О. Исследование покрытий, полученных методом электродуговой наплавки в атмосфере аргона СВС-электродами системы Ti-Co-B / А.О. Жидович, А.М. Столин, А.П. Чижиков, А.С. Константинов // Сварочное производство. – 2022. – №4. – С. 15–19. DOI: 10.34641/ТМ.2021.234.12.049

113. Жидович, А.О. Формирование покрытия при электродуговой наплавке СВС-электродами состава TiB₂-Co₂B на стали / А.О. Жидович, А.М. Столин, А.П. Чижиков, А.С. Константинов, О.А. Аверичев // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – Москва: Изд-во ООО «МЕКОЛ», 2021. – С. 157.

114. Zhidovich, A.O. The Effect of Gas Atmosphere on the Coating Formation by Electric Arc Surfacing with Cermet SHS Electrodes of the TiB₂-Co₂B Composition / A.O. Zhidovich, A.M. Stolin, A.P. Chizhikov, P.M. Bazhin, A.S. Konstantinov // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2021. – Т. 6. – № 3. – С. 216-224. DOI: 10.17277/jamt.2021.03.pp.216-224

115. Жидович, А.О. Исследование покрытий, полученных методом электродуговой наплавки в атмосфере аргона СВС-электродами системы Ti-Co-B / А.О. Жидович, А.М. Столин, А.П. Чижиков, А.С. Константинов // Технология машиностроения. – 2021. – №12. – С. 5–10. DOI: 10.34641/ТМ.2021.234.12.049

116. Жидович, А.О. Исследование защитных покрытий, наплавленных СВС-электродами системы Ti-B-Fe / А.О. Жидович, А.М. Столин, А.С. Константинов, А.П. Чижиков // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы XIII Международной научно-инновационной молодежной конференции. – Тамбов: Изд. Центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2021. – С. 103-105.

117. Bazhin, P.M. Features of the carbo-vibroarcsurfacing in the development of multicomponent cermet wear-resistant coatings / P.M. Bazhin,

N.V. Titov, A.O. Zhidovich, V.V. Avdeeva, A.V. Kolomeichenko, A.M. Stolin // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Т. 429. – № 127952. – С. 1–14. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127952

118. Титов, Н.В. Особенности строения композиционных металлокерамических покрытий, формируемых с использованием многокомпонентных паст на железной основе / Н.В. Титов, А.В. Коломейченко, П.М. Бажин, А.М. Столин, А.О. Жидович // Композиты и наноструктуры. – 2019. – Т. 11. – № 2. – С. 64–68.

ПРИЛОЖЕНИЯ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2779580

**Способ получения электродов для электроискрового
легирования на основе композиционного материала TiV
 $_2-Co_2V$**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова российской академии наук (RU)*

Авторы: *Столин Александр Моисеевич (RU), Бажин Павел Михайлович (RU), Чижиков Андрей Павлович (RU), Константинов Александр Сергеевич (RU), Жидович Александра Олеговна (RU)*

Заявка № 2021136827

Приоритет изобретения 13 декабря 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 09 сентября 2022 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 13 декабря 2041 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО

«АГРОГАЗСТРОЙ»



В.В. Чудо

«12» октября 2021 г.

АКТ

внедрения результатов научно-исследовательских работ
Жидович Александры Олеговны

Настоящим актом подтверждаем, что в Обществе с ограниченной ответственностью «АГРОГАЗСТРОЙ» Орловской области были внедрены результаты научно-исследовательских работ Жидович А.О. младшего научного сотрудника Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН) по разработке и нанесению СВС-электродными материалами состава TiB_2-Co_2W наплавочных защитных покрытий на рабочие поверхности зубьев ковшей малогабаритных экскаваторов компании Hitachi.

По результатам проведенных работ установлено повышение ресурса зубьев ковшей малогабаритных экскаваторов компании Hitachi с нанесенными защитными покрытиями в 2,6 раза по сравнению с зубьями ковшей, используемыми серийно.

Гл. инженер ООО «АГРОГАЗСТРОЙ»



О.В. Павелко

Зам. директора ИСМАН по научной работе, д.т.н.

П.М. Бажин

Мл. научн. сотрудник ИСМАН

А.О. Жидович