

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Гольянттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ

(наименование института полностью)

«Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»

(наименование кафедры полностью)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки, специальности)

**«Сварка и пайка новых металлических и неметаллических неорганических
материалов»**

(направленность, (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Исследование процессов наплавки жаростойких покрытий системы
железо-алюминий

Студент

А.Г. Бочкарев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

А.И. Ковтунов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель программы

д.т.н., проф. Ковтунов А.И.

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2017 г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой

д.т.н., проф. Ельцов В.В.

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2017 г.

Тольятти 2017

Содержание

Введение	4
1. Кокильные покрытия и способы их формирования	7
1.1 Назначение и классификация постоянных кокильных покрытий	7
1.2. Материалы, применяемые в качестве постоянных кокильных покрытий	10
1.3 Способы улучшения свойств наплавленного металла	53
1.4. Способы нанесения постоянных кокильных покрытий	58
2 Методика исследования процессов и свойств наплавки постоянных кокильных покрытий	73
2.1 Методика исследования процессов наплавки	73
2.2 Методика исследования геометрических параметров наплавленных покрытий	79
2.3 Методика исследования химического состава наплавленных покрытий	80
2.4 Методика исследования механических и эксплуатационных свойств наплавленных покрытий	81
2.4.1 Методика исследования механических свойств наплавленных покрытий	81
2.4.2 Методика исследования эксплуатационных свойств наплавленных покрытий	82
3 Исследование процессов формирования, химического и фазового состава, структуры и свойств наплавленных покрытий на основе сплавов Fe-Al	87
3.1 Взаимосвязь энергетических характеристик и сварочных свойств процесса двухдуговой наплавки	87
3.2 Химический состав	100
3.3 Жаростойкость	102

3.4 Износостойкость	104
3.5 Эрозионная стойкость	104
3.6 Твердость	105
4 Исследование влияния легирующих элементов на процессы формирования и свойства наплавленных сплавов системы железо-алюминий.	106
4.1 Влияние кремния на процессы формирования и свойства наплавленных сплавов системы железо-алюминий	106
4.2 Влияние титана на процессы формирования и свойства наплавленных сплавов системы железо-алюминий	114
4.3 Влияние никеля на процессы формирования и свойства наплавленных сплавов системы железо-алюминий	116
Заключение	120
Библиографический список	122

Введение

Детали металлургического оборудования работают в условиях комплексного воздействия износа и высоких температур. Металлические кокильные формы в процессе эксплуатации испытывают воздействие переменных термических нагрузок. Вследствие чего металлические формы для литья имеют ограниченную стойкость, поэтому для повышения стойкости кокилей применяют защитные покрытия.

Основным назначением защитных покрытий металлических кокильных форм это: управление условиями охлаждения, предохранение рабочей поверхности (стенки) кокиля от термического удара и эрозийного воздействия. Также защитные покрытия предназначены для управления теплообменом между формой (кокилем) и отливкой.

По степени долговечности покрытий их подразделяют на: разовые, многоразовые и постоянные кокильные покрытия.

Разовые покрытия наносят на рабочие стенки кокиля перед каждой новой заливкой металла. Многоразовые покрытия наносятся несколько раз за смену. В качестве разовых и многоразовых покрытий применяются краски и водные суспензии. Постоянные покрытия — это покрытия полученные различными способами металлизации (наплавка, напыление и т.д.). Долговечность таких покрытий соизмерима с межремонтным сроком эксплуатации кокиля. Отсюда следует, что применение постоянных покрытий кокильных форм наиболее актуально.

На сегодняшний день известно применение оксида алюминия (Al_2O_3), оксида циркония (ZrO_2), а также никеля (Ni) и никелевых сплавов в качестве постоянных защитных покрытий металлических кокилей.

Большой интерес представляют интерметаллидные покрытия на основе алюминидов железа. Которые обладают высокими механическими и эксплуатационными свойствами. Жаростойкость сплавов на основе алюминидов железа около $950^{\circ}C$ [1].

Основными способами нанесения постоянных покрытий на металлические кокильные формы являются различные виды напыления. Такие как: газопламенное, плазменное. Однако покрытия полученные при помощи этих способов обладают рядом недостатков [2]:

- низкие адгезионные показатели, прочность сцепления покрытия с основным металлом $\sim 5-50$ МПа, при испытании на нормальный отрыв;
- наличие пористости в покрытии $\sim 5-25\%$. Что препятствует применению таких покрытий в контакте с расплавленным металлом, коррозионных средах без дополнительной обработки;
- низкая производительность;
- небольшая толщина покрытия наносимая за один слой.
- неравномерный слой нанесения покрытия по сечению.

Проанализировав имеющиеся недостатки напыления было предложено использовать наплавку. При наплавке достигается высокая прочность сцепления покрытия и основного металла, которая обуславливается образованием единой сварочной ванны в которой происходит перемешивание основного и присадочного металла с образованием прочных металлических связей. Также преимуществами наплавки являются: возможность нанесения металлического слоя большой толщины (что перспективно для изношенных деталей, которые подлежат восстановлению) от 0,1 до 5 мм за один проход, что уменьшает степень износа и термического удара на стенки кокилей при эксплуатации; высокая производительность. Следует отметить, что в наплавленном покрытии отсутствует пористость. Однако применение наплавки для покрытий на основе интерметаллидных сплавов алюминидов никеля и железа затруднено отсутствием присадочных материалов. Поэтому в качестве способов нанесения покрытий выбраны двухдуговая наплавка и аргонодуговая наплавка неплавящимся электродом с применением традиционных присадочных материалов.

Целью магистерской диссертации является повышение стойкости металлических форм для литья алюминия и его сплавов путем исследования

процессов и разработки технологии формирования постоянных интерметаллидных покрытий системы железо-алюминий.

1 Кокильные покрытия и способы их формирования

1.1 Назначение и классификация постоянных кокильных покрытий

«Литье в кокиль это процесс получения отливок свободной (под действием сил тяжести) заливкой расплавленного металла в металлические формы» [3].

«Основные операции технологического процесса литья в кокиль» [3]:

«Перед заливкой расплава новый кокиль готовят к работе: поверхность рабочей полости и разъем тщательно очищают от следов загрязнений, ржавчины, масла, проверяют легкость перемещения подвижных частей, точность их центрирования, надежность крепления» [3]. «Затем на поверхность рабочей полости и металлических стержней наносят слой огнеупорного покрытия – облицовки и краски». «Состав облицовок и красок зависит в основном от типа заливаемого сплава, а их толщина – от требуемой скорости охлаждения отливки: чем толще слой огнеупорного покрытия, тем медленнее отливка охлаждается. Вместе с тем слой огнеупорного покрытия предохраняет рабочую поверхность формы от резкого повышения ее температуры при заливке, оплавления и схватывания с металлом отливки» [3].

«Перед нанесением огнеупорного покрытия кокиль нагревают газовыми горелками или электрическими нагревателями до температуры 150 – 280°С». «Краски наносят на кокиль обычно в виде водной суспензии через пульверизатор. Вода каплей водной суспензии, попадающих на поверхность нагретого кокиля, испаряется, а огнеупорная составляющая ровным слоем покрывает поверхность» [3].

«После нанесения огнеупорного покрытия кокиль нагревают до рабочей температуры, зависящей в основном от состава заливаемого сплава, толщины стенки отливки, ее размеров и требуемых свойств» [3]. «Затем в кокиль устанавливают песчаные или керамические стержни, если таковые

необходимы для получения отливки, половины кокиля соединяют и скрепляют специальными зажимами, а при установке кокиля на кокильной машине – с помощью ее механизма запираения, после чего заливают расплав в кокиль. Часто в процессе затвердевания и охлаждения отливки, после того как она приобретет достаточную прочность, металлические стержни «подрывают», т.е. частично извлекают из отливки. Это делают для того, чтобы уменьшить давление затвердевающей отливки на металлический стержень и облегчить последующее извлечение его из отливки. После охлаждения отливки до заданной температуры кокиль раскрывают, полностью извлекают металлический стержень и удаляют из кокиля отливку. Из отливки выбивают песчаный стержень, обрезают литники, прибыли, выпоры, контролируют качество отливки. Затем описанный выше цикл повторяется» [3].

«Перед повторением цикла осматривают рабочую поверхность кокиля, плоскость разъема. Обычно огнеупорную краску наносят на рабочую поверхность кокиля 1 – 2 раза в смену, изредка восстанавливая ее в местах, где она отслоилась от рабочей поверхности. Так как за время извлечения отливки и окраски рабочей поверхности кокиля он охлаждается, в частности при литье тонкостенных отливок охлаждается чрезмерно, для повторения цикла требуется подогрев кокиля до рабочей температуры» [3].

Как видно из выше написанного большую часть процесса литья занимает нанесение огнеупорного покрытия и защитных красок, следовательно, если использовать постоянные защитные покрытия, то это сократит технологическую операцию литья и сократит затраты из-за отказа от разовых покрытий. Подводя итог выше изложенного, применение постоянных покрытий на металлических формах приводит к увеличению производительности и снижению стоимости процесса литья.

Кокиль работает в тяжелых условиях. Расплав заливается в относительно холодный кокиль, в результате чего создается термический удар.

Поверхность кокиля, соприкасающаяся с жидким металлом, сильно перегревается, что значительно увеличивает скорость коррозии. Основными причинами выхода кокиля из строя является: образование на рабочей поверхности кокиля сетки разгара, резко ухудшающей чистоту поверхности отливки, коробление кокиля, образование сквозных трещин в стенках кокиля, размыв поверхности кокиля жидким металлом [4].

Одним из главных недостатков процесса литья в кокиль являются [3]:

- Достаточно высокая стоимость металлического кокиля при его ограниченной стойкости, которая измеряется числом годных отливок, которые получают в данном кокиле. Также стоит отметить высокую сложность и трудоемкость при изготовлении металлических кокилей.

Поэтому применение защитных покрытий металлических форм играет большую роль в литейном производстве.

Назначений у кокильных покрытий достаточно много. При помощи покрытий управляют условиями затвердевания (охлаждения) отливки, также покрытия предохраняют рабочую зону кокиля от термического и эрозионного воздействия. В некоторых случаях покрытия обеспечивают поверхностное модифицирование отливки и т.д.

Однако основное предназначение кокильных покрытий – это сохранение целостности стенки кокиля, а также управление теплообменом между отливкой и кокилем [3].

«На практике применяют покрытия различной долговечности. В связи с этим их целесообразно условно подразделить на три подгруппы – разовые, многоразовые и постоянные. Они в свою очередь делятся на две группы тонкостенные и толстостенные. Под постоянными понимают такие покрытия, долговечность которых соизмерима с межремонтным сроком формы. К таким покрытиям относятся, например покрытия, напыленные пламенным или плазменным способом, полученные методами электрохимической или химико-термической обработки и другие. Также покрытия должны обладать определенными термофизическими,

термомеханическими, термохимическими и технологическими свойствами. Простота нанесения (восстановления) и долговечность являются важнейшими характеристиками покрытий» [3].

Термофизические свойства – это способность покрытия проводить теплоту (теплопроводность) полученную от расплавленного металла [3].

Термомеханическими свойствами – это способность покрытия выдерживать нагрузку в условиях нагрева. Данные свойства определяют стабильность свойств и эффективность применения покрытий при эксплуатации (способность сопротивляться растрескиванию, отслоению от поверхности кокиля, а также размыву расплавом). Эти свойства и определяют качество отливки и сроки эксплуатации кокилей [3].

К технологическим свойствам относятся: инертность покрытия в отношении расплавленного металла (материал отливки) [3].

1.2. Материалы, применяемые в качестве постоянных кокильных покрытий

На сегодняшний день в качестве постоянных защитных покрытий известно применение таких материалов как: оксид алюминия (Al_2O_3) и оксид циркония (ZrO_2) которые стабилизированны оксидом кальция (CaO), никель (Ni) и никелевые сплавов. Чтобы повысить адгезионную способность керамического покрытия на металлические формы наносят промежуточный слой (подлой). Толщина которого приблизительно равна 0,2 мм. В качестве материала подслоя используют сплавы системы $Ni-Cr$, также известно применение сплава системы никель-алюминий-фосфор ($Ni-Al-P$). Который формируется способом напыления. В промежуточном слое образуются интерметаллидные соединения системы $Ni-Al$ которые улучшают адгезионные свойства керамических покрытий[3].

При литье алюминия и его сплавов кокили чаще всего изготавливают из чугуна и из стали [4]. Данные материалы не обладают высокой стойкостью

к образованию окалины, вследствие чего изменяются геометрические размеры кокиля, а далее и изменение габаритов отливки. Нанося на такие кокили защитное покрытие из алюминидов никеля и железа можно избежать этого, так как интерметаллидные сплавы на основе фаз FeAl, Fe₃Al обладают высокой жаростойкостью (окалиностойкостью) для сплавов на основе Fe-Al показатель жаростойкости около 950°C [1].

Рассмотрим диаграмму состояния железо-алюминий (Рисунок 1.2)

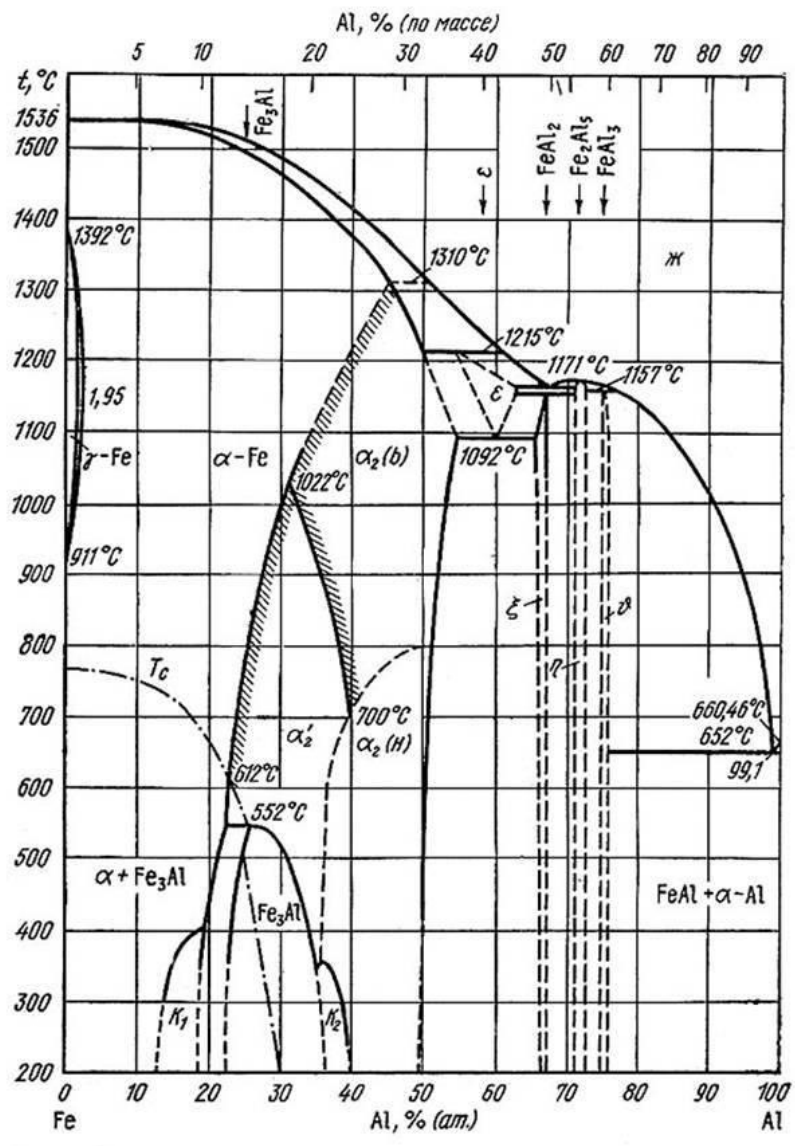


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния железо-алюминий [5]

Диаграмме состояния Fe-Al посвящено большое число исследований, обстоятельные обзоры которых даны в работах [6-9]. В общем,

представленные обзоры согласуются между собой, хотя в отдельных деталях не совпадают [5]. Диаграмма состояния характеризуется наличием нескольких металлических соединений Fe_3Al , ϵ , $FeAl_2$, Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ и ограниченных твердых растворов как со стороны Fe, так и со стороны Al. Она представлена на рисунке 1.2 по данным работ [8,9]. Со стороны Fe имеет место значительная по протяженности область твердых растворов Al в αFe с ОЦК решеткой – (αFe). Область твердых растворов на основе γFe с ГЦК решеткой – (γFe) является замкнутой и небольшой по протяженности. Согласно исследованиям [8] максимальная растворимость Al в γFe при температуре 1150°C составляет 1,285 % (ат.) [0,623 % (по массе)]. В точке, соответствующей максимальному содержанию Al на границе двухфазной области (γFe) + (αFe) со стороны (αFe) при той же температуре, концентрация Al равна 1,95 % (ат.) [0,95 % (по массе)]. Ранее для максимальной растворимости Al в (γFe) приводилось также значение 2,4 % (ат.) [1,2 % (по массе)] и ~ 2 % (ат.) [1 % (по массе)] [5].

«В пределах области твердых растворов на основе (αFe) с ОЦК решеткой наблюдаются различные типы упорядочения. Упорядочение по типу CsCl происходит в твердых растворах, богатых Al, и рассматривается как образование фазы α_2 или соединения FeAl. Считается, что упорядочение твердого раствора на основе (αFe) с образованием α_2 (FeAl) происходит как реакция упорядочения второго порядка [8] и поэтому области существования (αFe) и α_2 разделяются одной линией. Имеется также точка зрения, что фаза α_2 образуется непосредственно из расплава по перитектической реакции $Ж + (\alpha Fe) \rightleftharpoons \alpha_2$ (FeAl), протекающей при 1310°C [8]. В свою очередь упорядоченная фаза α_2 может существовать в двух модификациях α_2 (ВТ) – высокотемпературной и α_2 (НТ) – низкотемпературной. Превращение α_2 (ВТ) \rightleftharpoons α_2 (НТ) связано с упорядочением вакансий в решетке типа CsCl [17]. Высокотемпературная модификация α_2 (ВТ) при понижении температуры претерпевает вторичное упорядочение α_2 (ВТ) \rightarrow α_2' по типу CsCl \rightarrow CsCl',

которое предположительно связывается с изменением типа дальнего порядка [9]. Границы областей существования фаз α_2 (ВТ), α_2 (НТ) и α'_2 показаны на диаграмме» (Рисунок 1.2).

При температуре 552°C и более низких температур в области, соответствующей образованию твердых растворов на основе Fe с ОЦК решеткой, образуется фаза Fe₃Al. Она имеет кристаллическую решетку, производную от ОЦК решетки Fe, и достаточно широкую область гомогенности, расширяющуюся с понижением температуры. Согласно работе [9] образование фазы Fe₃Al при температуре 552°C происходит по вырожденному перитектоидному превращению $(\alpha\text{Fe}) + \alpha'_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{Al}$ с концентрацией фазы α'_2 - 26,8 % (ат.) Al. Для максимальной точки области существования фазы Fe₃Al указываются также следующие координаты: ~520 °C и 25 % (ат.) Al; 520 °C и 26 % (ат.) Al; 530 °C и 25 % (ат.) Al; 560 °C и ~27 % (ат.) Al; 565 °C и ~28 % (ат.) Al [7].

Согласно работе [8] переход $(\alpha\text{Fe}) / \text{Fe}_3\text{Al}$ является реакцией упорядочения первого порядка, а переход Fe₃Al / FeAl гомогенным.

К области существования соединения Fe₃Al примыкают две области K₁ и K₂. Это области своеобразного расслаивания твердого раствора, так называемое K-состояние, которое наблюдается при температуре ниже 400°C [8,9].

«Ранее в области близкой к Fe₃Al, предполагалось образование соединений Fe₁₃Al₃ и Fe₇Al, однако их образование вызывает сомнение [7,10] и в последующих построениях диаграммы состояния Fe-Al [8,9] они не указываются».

Из фаз, существующих в области 50-100 % (ат.) Al, лишь фаза Fe₂Al₅ плавится конгруэнтно. Температура плавления 1171°C принята по данным работ [8,9], в то время как в работе [6] приводится значение 1173°C.

Фаза ε образуется по перитектической реакции $\text{Ж} + \alpha_2 \text{ (ВТ)} \rightleftharpoons \varepsilon$ при температуре 1215 °C и распадается эвтектоидно $\varepsilon \rightleftharpoons \alpha_2 \text{ (ВТ)} + \text{FeAl}_2$ при

температуре 1092 °С [8,9]. Для температуры перитектического превращения были определены также значения 1230, 1207, 1232, 1210°С [7], а для температуры эвтектоидного превращения значения ~1100, 1080 и 1103°С [7].

Температура эвтектики между фазами ε и Fe_2Al_5 , равная 1164°С, принята по данным работы [8], в то время как в работе [6] приведена температура 1165 °С. Температура перитектоидной реакции образования FeAl_2 ($\varepsilon + \text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightleftharpoons \text{FeAl}_2$) принята равной 1158 °С по данным работы [6]. Согласно работам [6,8,9] соединение FeAl_3 образуется по перитектической реакции, температура протекания которой составляет 1157°С по [6]. В работе [6] она принималась равной 1160°С. Области гомогенности фаз FeAl_2 , Fe_2Al_5 и FeAl_3 приведены ориентировочно согласно данным последних обзоров [8,9]. В обзоре [6] на диаграмме эти области указаны за исключением одной границы сплошными линиями.

Со стороны Al система Fe-Al характеризуется наличием эвтектического равновесия $\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{Al}) + \text{FeAl}_3$ с температурой, близкой к температуре плавления Al, и незначительной растворимостью Fe в твердом (Al), уменьшающейся с понижением температуры. температура эвтектики по данным различных авторов находится в пределах 646-655°С с концентрациями эвтектической точки в пределах 1,7-2,5 % (по массе) Fe [6]. Согласно работе [7] наиболее надежными значениями температуры эвтектического превращения являются 654-655°С и концентрации эвтектической точки 0,9 % (ат.) [1,8 % (по массе)] Fe.

Максимальная растворимость Fe в (Al) по данным различных авторов составляет около 0,03 % (ат.) [0.062 % (по массе)] [6,8]. В работе [8] принято, что она составляет 0,03 % (ат.) [0.062 % (по массе)] Fe при температуре 652°С.

Наибольший интерес из образующихся соединений представляют фазы Fe_3Al и FeAl , так как они обладают наилучшими механическими и эксплуатационными свойствами по сравнению с другими соединениями, образующимися на диаграмме железо-алюминий. Использование сплавов на

основе фаз FeAl_2 , Fe_2Al_5 , FeAl_3 является нецелесообразным, так как они обладают высокой хрупкостью, поэтому они не рассматриваются в качестве композиционных материалов. Жаростойкость интерметаллидных сплавов на основе Fe_3Al и FeAl приблизительно равна $950\text{ }^\circ\text{C}$ [1,13].

«Интерметаллид Fe_3Al является хорошим модельным сплавом системы FeAl вследствие склонности к упорядочению по схеме $\text{A}_2\text{-B}_2\text{-D}_0_3$ при понижении температуры. Интерметаллид Fe_3Al перспективен для промышленного применения из-за благоприятного сочетания прочностных свойств, коррозионной стойкости, низкой плотности и стоимости производства» [13]. «Сплавы на основе интерметаллида Fe_3Al применяются в качестве материала, работающего в условиях динамических нагрузок, для изготовления лопаток газовых турбин авиадвигателей и производства дисков регенераторов автомобильных газотурбинных систем, как заменители нержавеющей стали в системе выхлопа, в качестве магнитострикционного материала в сердечниках магнитомеханических преобразователей ультразвуковой техники» [13]. «Сплавы на основе интерметаллида Fe_3Al образуют класс относительно легких конструкционных недорогостоящих материалов, предназначенных для работы при температурах до $680\text{ }^\circ\text{C}$ ». «Ограничения при производстве и эксплуатации связаны с низкой пластичностью при комнатных температурах» [13].

«Повышение пластичности Fe_3Al возможно посредством дополнительного легирования, например хромом, и управлением размером зерна» [13]. «Получение мелкозернистой структуры возможно при применении особых методов литья или деформирования, например литья из расплава или интенсивной пластической деформации (ИПД)» [13]. «Нестабильность структуры при повышенных температурах связана с изменением физических и механических свойств интерметаллида Fe_3Al при фазовом превращении $\text{D}_0_3\text{-B}_2$ » [13]. «Частичная замена Al на Si в интерметаллиде Fe_3Al повышает температуру фазового перехода и стабильность D_0_3 структуры» [13]. «Неупругая деформация, возникающая

при динамическом нагружении изделий из Fe_3Al , и указанные ограничения при его эксплуатации делают очевидной необходимость исследования структуры и выявления механизмов неупругих процессов в этом материале» [13]. «Метод механической спектроскопии позволяет изучать неупругие эффекты, обусловленные поведением точечных и линейных дефектов кристаллической структуры» [13]. «В сочетании со структурными методами исследования он позволяет расширить представления о строении изучаемых объектов» [13].

Основная проблема использования данных материалов в качестве композиционных заключается в том, что существует мало технологий по созданию присадочных материалов на основе интерметаллидных фаз Fe_3Al , FeAl . Поэтому для формирования интерметаллидного покрытия системы никель-алюминий и железо-алюминий в качестве способов нанесения покрытий выбирали двухдуговую, аргонодуговую наплавку плавящимся и неплавящимся электродом. Используя при этом традиционные присадочные материалы.

Для повышения свойств алюминидов железа применяют такие операции как легирование. В качестве легирующих элементов рекомендуется использовать Si, Ni, Cu, Cr, Ti, Co, Zr.

Рассмотрим обзор на статью авторов Zi-Kui Liu and Y. Austin Chang – Thermodynamic Assessment of the Al-Fe-Si System (Термодинамическая оценка системы Al-Fe-Si).

Термодинамическая оценка системы Al-Fe-Si

В работе авторов Zi-Kui Liu and Y. Austin Chang анализировались фазовые равновесия и термодинамические свойства тройной системы Al-Fe-Si. Получено полное термодинамическое описание тройной системы. Термодинамические описания трех бинарных систем были взяты из литературы. Большинство бинарных интерметаллидных фаз, за исключением $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (θ), $\text{FeSi}_2\text{-L}$ и $\text{FeSi}_2\text{-H}$, считались не имеющими тройной

растворимости. Исходя из этого по экспериментальным данным в системе рассматривались семь устойчивых троичных интерметаллических фаз. Две из них были обработаны как полустехиометрические соединения с диапазонами гомогенности для Al и Si, а остальные рассматривались как стехиометрические соединения. Было достигнуто разумное соглашение между результатами расчетов и экспериментальной информацией в тройной системе.

Влияние дополнительных элементов на фазовые равновесия в сплавах имеет большое значение при проектировании и изготовлении материалов. Фазовая диаграмма, графическое представление фазовых соотношений и термодинамических свойств системы сплавов широко используется в области металлургии и материаловедения. Имеются многочисленные компиляции фазовых диаграмм и термодинамических данных. Однако обычно нет проверки согласованности между термодинамическими данными и предложенными фазовыми диаграммами.

Термодинамическое моделирование необходимо, если мы хотим связать фазовую диаграмму и термодинамические данные. Это единственный метод, с помощью которого можно сравнивать различные типы экспериментальной информации и оптимизировать описание всех его термодинамических свойств. Этот метод часто называют вычислением метода фазовой диаграммы (CALPHAD). [14] В этом методе термодинамические свойства систем сплавов анализируются с использованием термодинамических моделей для энергий Гиббса отдельных фаз. Модели включают в себя регулируемые параметры, которые оцениваются по экспериментальной термодинамической и фазовой диаграмме. Это стало возможным благодаря все более мощным компьютерам и компьютерным программам. Когда получается последовательное описание термодинамических свойств системы сплавов, в принципе, можно вычислить диаграмму любого типа, что далеко выходит за рамки традиционных компиляций.

Целью статьи являлось, в рамках систематических экспериментальных и теоретических исследований многокомпонентных алюминиевых сплавов [15-18], состоит в том, чтобы получить термодинамическое описание системы Al-Fe-Si. Тройная система Al-Fe-Si, представляет интерес поскольку железо и кремний являются двумя наиболее распространенными примесями в алюминиевых сплавах и оказывают очень сильное влияние на механические свойства этих сплавов. Несколько авторов [19-21] исследовали эту тройную систему. Однако Kaufman [19] и Murry [20] рассматривали только несколько тройных соединений Al, и работа, упомянутая Kolby [21], может быть более полной, но недоступна в открытой литературе.

Три конституциональных бинарных описания, используемых в рассматриваемой статье (Al-Fe, [22] Al-Si, [23] и Fe-Si [24]), были оценены с одинаковыми ссылочными состояниями и одинаковым описанием чистых элементов. Рассчитанные фазовые диаграммы из этих описаний представлены на рисунках 1.3, 1.4, 1.5. Термодинамическое описание системы Al-Fe которое производилось такими авторами как Kattner и Burton [25] здесь не использовалось, поскольку использовались разные исходные состояния и стабильность решетки. В следующих разделах экспериментальная информация представлена впервые. Затем обсуждаются термодинамические модели и оцениваются термодинамические параметры. Наконец, обсуждаются и сравниваются с экспериментальной информацией расчеты из настоящего термодинамического описания.

Экспериментальная информация

Авторами Zi-Kui Liu and Y. Austin Chang было проведено множество экспериментальных исследований фазовых равновесий системы Al-Fe-Si. Однако многие экспериментальные исследования проводились в условиях непрерывного охлаждения, в которых равновесие в сплавах могло не быть достигнуто. Экспериментальных термодинамических исследований тройной системы очень мало. В литературе описано несколько обширных обзоров этой системы [26-30].

В этом разделе будет обобщена критическая экспериментальная информация. Сначала будут представлены тройные растворимости бинарных фаз, а затем данные о тройных соединениях, ликвидусе, изоплетах, твердофазных равновесиях и термодинамических данных.

Двоичные фазы

В трех двойных системах, как показано на рисунках 1.3, 1.4, 1.5, помимо фаз раствора (жидкой, ГЦК, ОЦК A2 и Si) имеется девять интерметаллических соединений. ОЦК B2-фаза является упорядоченной формой ОЦК-фазы A2. Экспериментальные данные о тройной растворимости в большинстве бинарных интерметаллидов отсутствуют. Gueneau и др. [31] обсудили растворимость Al в FeSi₂-L и FeSi₂-H, но не дали подробных данных. Растворимость Si в Al₁₃Fe₄ (θ) была исследована Stefaniya и др. [32] и Xie. [15] Растворимость Fe и Si в ГЦК-фазе, будет обсуждаться в разделе *Фазовые равновесия в твердом состоянии*.

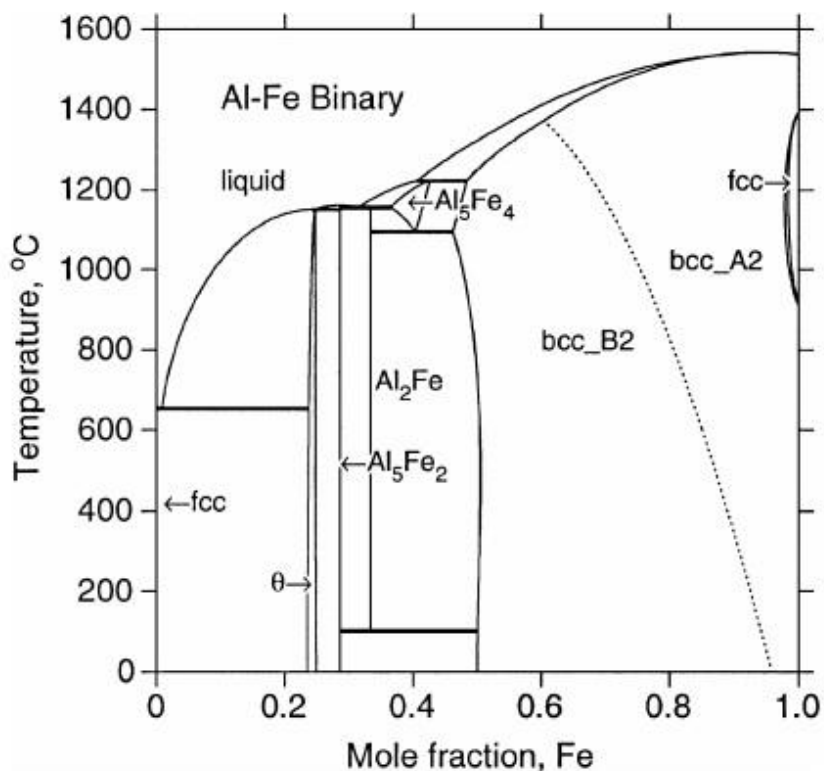


Рисунок 1.3 - Двойная фазовая диаграмма Al-Fe, рассчитанная по термодинамическому описанию Seierstern [22].

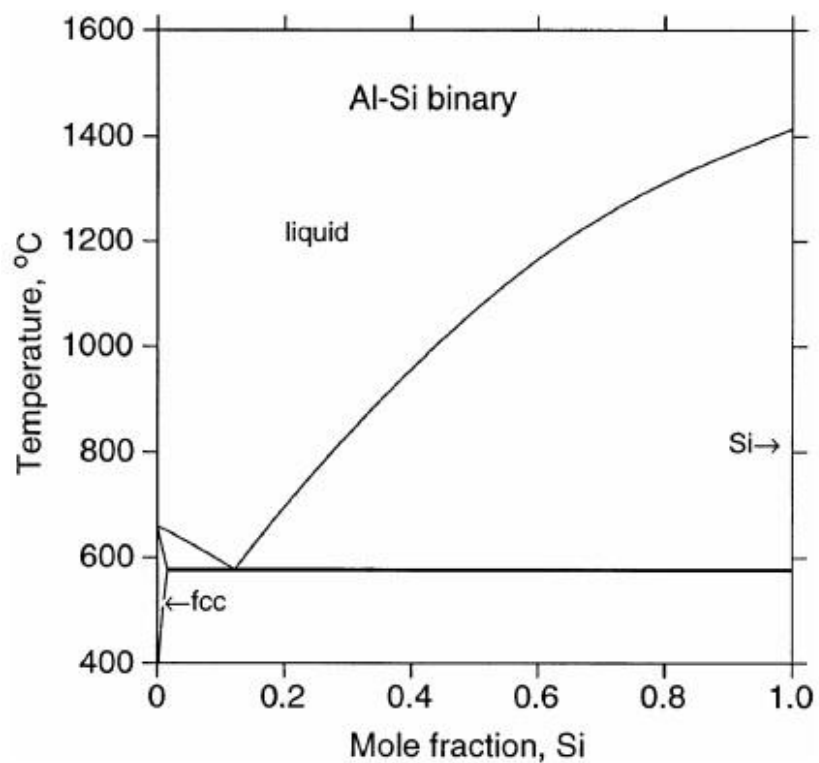


Рисунок 1.4 - Бинарная фазовая диаграмма Al-Si, рассчитанная по термодинамическому описанию Chakraborti и Lukas [23]

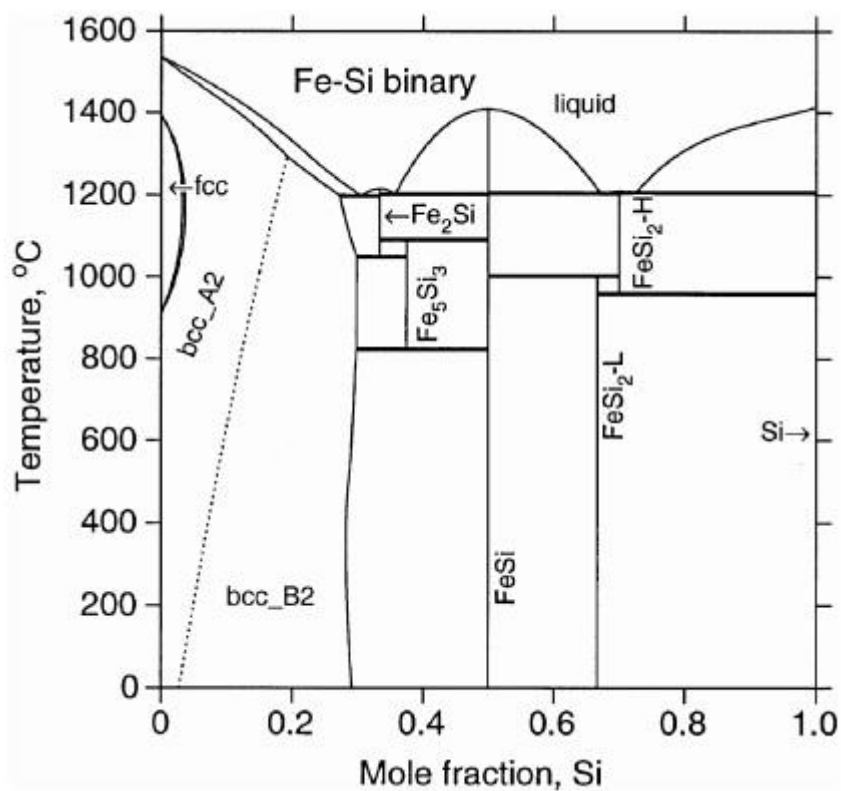


Рисунок 1.5 - Бинарная фазовая диаграмма Fe-Si, рассчитанная по термодинамическому описанию Lacaze и Sundman [24]

Ликвидус и изоплеты

Наиболее полное исследование ликвидуса было проведено Takeda и Mutuzaki [33], которые охватывают всю тройную систему, главным образом, термическим анализом. Другие исследования охватывали область «Al» [34,35] и область «Fe» [36].

Gwyer и Philips [34] измерили температуры термического замещения многих Al сплавов, содержащих соответственно 1, 2, 3, 4, 6, 10, 15, 20 и 30 мас.% Fe, с содержанием Si от 0 до 30 мас. % и скорости охлаждения от 8°C до 10°C в минуту. Результаты для сплавов с 4 вес. % Fe были сведены в таблицу, в то время как другие были только нанесены на диаграммы. Эксперименты по охлаждению проводились при различных температурах ниже ликвидуса, чтобы соотнести кривые охлаждения со структурами. Сообщается, что помимо двух тернарных фаз (α и β) образовывалась тройная фаза, обозначенная ϵ из жидкости с высоким содержанием Fe и Si, но это не было подтверждено другими. Они также отметили, что равновесие редко, если вообще когда-либо, достигается при непрерывном охлаждении, отчасти из-за особенностей перитектических реакций в системе. Nishimura [35] провел аналогичные эксперименты с неопределенными скоростями охлаждения и обнаружил только одно тройное соединение в составах сплавов в диапазоне от 1 до 30 мас.% Fe, так и Si.

Takeda и Mutuzaki [33] приводили таблицы наблюдаемых термических температур для всех своих сплавов и строили множество изоплетов. Оцененные скорости охлаждения в их экспериментах варьировались от 2-8°C до 7°C в течение 5-10 секунд. Они сообщили о 19 инвариантных реакциях, в которых одна из фаз была жидкой, но они не наблюдали тройную γ -фазу, обнаруженную позднее Armand [37] и Munson [38]. Топология ликвидуса, близкая к областям Al, сообщенная Armand и Munson, была принята Mondolfo [27], а также принята в настоящем исследовании. Однако составы фаз при инвариантных реакциях не приводились в ссылках, а должны были

быть прочитаны из диаграмм. Существует также некоторый разброс в сообщаемых температурах нескольких инвариантных реакций с участием жидкости, а также в представленных составах реагирующих фаз, которые суммированы Raynor и Rivlin [28]. Однако они, как правило, согласуются друг с другом, когда мы рассматриваем присутствующие примеси сплава и различные скорости охлаждения.

Захаров и др. [39] уравнивали два сплава при разных температурах с присутствием как жидкой, так и твердой фаз. Жидкую фазу затем отделяли центрифугированием и ее состав измеряли с помощью химического и рентгеновского анализов. Bonnet и др. [40] вывели ликвидус из разрывов в измерениях ЭМФ относительно температуры с интервалами 30 К для пяти сплавов с $x_{\text{Fe}} / x_{\text{Si}} = 0,501$. Lihl и др. [36] представили схематическую трехмерную поверхность жидкости, близкую к области, богатому железом. Одной интересной особенностью фазовых равновесий в области Fe является переход порядок-беспорядок в ОЦК-фазе.

Тройные соединения

В литературе имеется до десяти стабильных тройных интерметаллических соединений, которые были обобщены Ghosh [29] в дополнение к двум новым соединениям ($\text{Al}_8\text{Fe}_5\text{Si}_7$ и $\text{Al}_4\text{Fe}_5\text{Si}_6$), недавно опубликованным Anglezio и др. [41]. Стехиометрия $\text{Al}_8\text{Fe}_5\text{Si}_7$ была позднее модифицирована до формулы $\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Si}_6$ [42]. Основываясь на следующем обсуждении, только семь из них считаются стабильными в настоящей работе, и они перечислены в таблице 1.1. Обозначения семи тройных соединений в основном взяты из литературы по алюминиевым сплавам [27-29]. Модели семи соединений, перечисленных во второй колонке, будут рассмотрены позже. Четвертый столбец в таблице перечисляет их другие имена, используемые в литературе.

Фазы α и β являются двумя тройными соединениями с наименьшим количеством Fe и Si и обычно считаются стабильными в литературе [26]. Однако представленные композиции в литературе довольно разбросаны [26-

30]. Это может быть связано с различиями в чистоте материалов и скорости непрерывного охлаждения, используемых различными исследователями. В двух недавних исследованиях Stefaniay и др. [32] и Xie [15] образцы подвергались изотермическому отжигу при температурах 600°C или 570°C в течение периода до 1 месяца [32] и от 1 месяца до 1 года [15]. Их результаты, как правило, находятся в согласии друг с другом; Результаты Xie считаются более точными, хотя, поскольку Xie обнаружил, что использование чистых элементов в качестве стандартов электроночувствительного микроанализа (ЕРМА), хотя и является обычной практикой, дало гораздо менее точные результаты, особенно для содержания Fe. Следовательно, Xie использовал в своих измерениях однофазный образец в качестве стандарта ЕРМА.

Ранее были некоторые разногласия относительно того, имеет ли фаза гексагональную или кубическую структуру. В настоящее время общепризнано, что кубическая структура нестабильна в тройной системе Al-Fe-Si и может стабилизироваться некоторыми примесями или быстрым охлаждением [29].

Фаза γ впервые была обнаружена Armand [37] и подтверждена Munson [38], Sun и Mondolfo [47], Stefaniay и др. [32], и Xie. [15]. О различных фазах δ сообщили [29]. Как γ , так и δ фазы, по-видимому, имеют определенные диапазоны гомогенности.

Имеются значительные неопределенности в отношении существования и диапазонов состава других соединений с более высоким содержанием Fe и Si, поскольку большинство экспериментальных исследований сосредоточено на фазах с составами, близкими к области Al. Работа Takeda и Mutuzaki [33] является наиболее полной, с около 200 сплавами неуточненной чистоты. Используемые скорости охлаждения составляли от 2 до 7°C в течение от 5 до 10 секунд. Их результаты были детально обобщены в обзоре Raynor и Rivlin [28]. В дополнение к α , β и δ Takeda и Mutuzaki сообщили еще три тройных соединения, то есть K1, K2 и K3 (Таблица 1.1), но не γ -фазу.

Соединение τ_1 (обозначенное K_1 Takeda и Mutuzaki) представляет собой соединение с самым низким содержанием Al. Он также был найден в одном из образцов Xie [15].

Что касается фазовых равновесий с участием K_2 и K_3 , Zi-Kui Liu and Y. Austin Chang поняли, что температура и состав жидкости при инвариантной реакции $L + K_3 + Si + \delta$ Takeda и Mutuzaki совпадают с таковыми для $L + Al_8Fe_5Si_7 + Si + \delta$ Anglezio и др. [41] которые подтвердили существование соединения K_3 , но не обсуждало несогласованность, связанную с инвариантной реакцией. Так как содержание Fe в соединениях K_2 и K_3 , изученных Takeda и Mutuzaki, почти одинаково, представляется разумным предположить, что они могут быть фактически одним соединением с диапазоном гомогенности Al и Si. Его диапазон составов близок к составу фазы F или G, описанному Zarechnyuk и др. [44] Исходя из предыдущих рассуждений, K_2 и K_3 считаются однофазными τ_{23} , а соединение $Al_8Fe_5Si_7$, идентифицированное Anglezio и др. [41], названо τ -фазой в данной статье.

Zarechnyuk с соавторами [44, 48] сообщали о двух других соединениях с содержанием Fe и Si, близкими к таковым для фазы τ_1 . Их стабильный диапазон существования неизвестен и, следовательно, не должен рассматриваться, пока не появится больше информации. Фаза $Al_4Fe_5Si_6$, сообщенная Anglezio и др. [41], не рассматривается по той же причине.

Фазовые равновесия в твердом состоянии

Наиболее обширные измерения твердофазных равновесий, близких к областям Al, были сделаны Stefaniay и др. [32] и Xie [15]. В первых измерениях были приготовлены девять сплавов неуточненной чистоты и подвергнуты термической обработке, как описано ранее, и композиции были измерены путем картирования через образцы в точках, где содержание железа превышает определенный уровень. Поэтому детальные равновесные составы различных фаз не приводились. В последних измерениях 19 сплавов были изготовлены из чистых элементов 99,999% путем дугового плавления, а

составы для связующих линий и трехфазных треугольников были сведены в таблицу [15].

Существует несколько измерений пределов растворимости Si и Fe в ГЦК-фазе, предложенных Jaeniche [49]. Holik и др. [50] Philips, [26] и Xie. [15] Эти экспериментальные данные широко разбросаны.

Таблица 1 – Тройные интерметаллические соединения в системе Al-Fe-Si

Название и символ	Модель	Кристаллическая структура	Другие имена в литературе
Alpha, a	$Al_{0.66} Fe_{0.19} Si_{0.05} (Al, Si)_{0.10}$	Гексагональная [43]	$\tau 5, [28]K_5, [33]\beta, [34]M$ [44]
Beta, b	$Al_{0.598} Fe_{0.152} Si_{0.10} (Al, Si)_{0.15}$	Моноклинная [45]	$\tau 6, [28]K_6, [33]X, [34]L$ [44]
Gamma, g	$Al_{0.635} Fe_{0.205} Si_{0.16}$	Моноклинная [38]	K [44]
Delta, d	$Al_{0.49} Fe_{0.16} Si_{0.35}$	Тетрагональная [46]	$\tau 4, [28]K_4, [33]\delta, [34]A$ [44]
Tau1, t1	$Al_{0.35} Fe_{0.37} Si_{0.28}$	Неизвестно	$\tau 1, [28]K_1, [33]C$ или D или E [44]
Tau23, t23	$Al_{0.54} Fe_{0.26} Si_{0.2}$	Неизвестно	$\tau 2, \tau 3, [28]K_2, K_3, [33]F$ или G [44]
Tau, t	$Al_{0.40} Fe_{0.25} Si_{0.35}$	Неизвестно	$Al_8Fe_5Si_7, [41]B$ [44]

Термодинамические данные

Было проведено несколько экспериментальных измерений активности Al в жидкой фазе: коэффициента активности Al при 1627°C Bedon и др. [51] При нескольких постоянных соотношениях мольных долей (x_{Si} / x_{Fe}); Что в отношении активности Al от 800°C до 1100°C Nagai и Mitanii [52] и активности Al при 900°C Perkins и Desre [53] и Bonnet и др. [40] Sundavtsova

and Batalin [54] сообщали о активности Al в Fe-1Al-1Si (мас.ч.) при 1485°C и 1546°C как 0.001596 и 0.005794 соответственно, что свидетельствует о нереалистичной температурной зависимости.

Теплота смешивания была измерена Oelsen [55] путем выливания жидкого сплава Al-Si и жидкого Fe в водный калориметр. Более обширные измерения из той же исследовательской группы были представлены в ссылке 56. Следует отметить, что в экспериментах не могло быть достигнуто равновесное состояние. Соответственно, их данные не использовались при оценке термодинамических свойств.

Используя два однофазных образца, предоставленных Xie [15], с составами Al-32.976 Fe-9.425 Si и Al-32.482 Fe-7.664 Si (Вес, %). Meschel и Kleppa [57] описали образование фазы с использованием калориметра прямого синтеза [58]. Теплота образования принималась как разность температур между однофазным образцом и механической смесью чистых Al, Fe и Si с одинаковым составом. Эксперименты проводились путем погружения их в калориметр при $T = 1000^\circ\text{C}$ и выдерживания в течение 2500 секунд. Теплота образования была получена как $-16,8 \pm 1,6$ и $-11,1 \pm 1,4$ кДж/моль соответственно. К сожалению, два образца не находятся в одной области жидкой фазы при $T = 1000^\circ\text{C}$, согласно Takeda и Mutuzaki [33]. Это делает результаты зависящими от того, достигнет ли однофазный образец и смеси чистого Al, Fe и Si в конечном итоге того же конечного состояния в конце экспериментов. Тем не менее, их данные могут быть использованы для проверки порядка величины оцененной теплоты образования для α -фазы в настоящей работе.

Термодинамические модели

В системе существуют в основном два типа фаз, то есть фазы растворов и интерметаллические соединения. Фазы раствора могут иметь две структуры, упорядоченные и неупорядоченные. Фазы неупорядоченных растворов моделируются с использованием одной подрешетки. Фаза упорядоченного раствора, т.е. B2-структура ОЦК-фазы в Al-Fe и Fe-Si,

моделируется с использованием двух подрешеток. Интерметаллические соединения обычно имеют две или более подрешеток. Подробные выражения для энергии Гиббса фаз будут представлены позже, и все они будут выражены через 1 моль единицы формулы.

Решения фазы: Жидкость, ГЦК, ОЦК А2 и порядок в этих двух бинарных системах основывались на ячейке (Si)

Жидкая фазы, ГЦК, ОЦК А2 и ячейка (Si) обрабатываются как растворы замещения с энергией Гиббса, выраженной в виде:

$$G_m^\Phi = x_{Al} {}^oG_{Al}^\Phi + x_{Fe} {}^oG_{Fe}^\Phi + x_{Si} {}^oG_{Si}^\Phi + RT(x_{Al} \ln x_{Al} + x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_{Si} \ln x_{Si}) \quad (1.1)$$

Где ${}^oG_i^\Phi$ - молярная энергия Гиббса элемента i ($i = Al, Fe$ и Si) со структурой Φ в немагнитном состоянии, от Dinsdale. [59] В бинарной системе Fe-Si [24] железо обрабатывали так, чтобы оно не имело растворимости в ячейке (Si). Термин ${}^{xs}G_m^\Phi$ является избыточной энергией Гиббса, выраженной в многочленах Редлиха-Кистера.

$${}^{xs}G_m^\Phi = x_{Al}x_{Fe} \sum_{j=0}^n {}^jL_{Al,Fe}^\Phi (x_{Al}-x_{Fe})^j + x_{Al}x_{Si} \sum_{j=0}^n {}^jL_{Al,Si}^\Phi (x_{Al}-x_{Si})^j + x_{Fe}x_{Si} \sum_{j=0}^n {}^jL_{Fe,Si}^\Phi (x_{Fe}-x_{Si})^j + x_{Al}x_{Fe}x_{Si} {}^jL_{Al,Fe,Si}^\Phi \quad (1.2)$$

Где ${}^jL_{Al,Fe}^\Phi$, ${}^jL_{Al,Si}^\Phi$, ${}^jL_{Fe,Si}^\Phi$ параметры бинарного взаимодействия, взятые из составных бинарных систем [22-24], а $L_{Al,Fe,Si}^\Phi$ - параметр тройного взаимодействия, имеющий следующий вид:

$$L_{Al,Fe,Si}^\Phi = x_{Al} {}^oL_{Al,Fe,Si}^\Phi + x_{Fe} {}^1L_{Al,Fe,Si}^\Phi + x_{Si} {}^2L_{Al,Fe,Si}^\Phi \quad (1.3)$$

Где ${}^jL_{Al,Fe,Si}^\Phi = a + bT$, и a и b являются параметрами модели, подлежащими оценке из экспериментальной информации. Они имеют разные значения для разных фаз, хотя одни и те же слова используются во всем тексте.

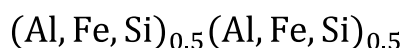
Fe проявляет антиферромагнитное упорядочение в ГЦК-фазе и ферромагнитное упорядочение в ОЦК-фазе А2. Магнитный вклад в энергию Гиббса ($\Delta^{mg}G_m^\Phi$) описывается выражением

$$\Delta^{mg}G_m^\Phi = RT \ln \beta + 1 f(\tau) \quad (1.4)$$

Где τ определяется как T/T_c ; T_c - критическая температура для магнитного упорядочения, т.е. Температура Нееля (T_N) для антиферромагнитного упорядочения в ГЦК-фазе и температура Кюри (T_C) для ферромагнитного упорядочения в ОЦК фазе A2; β - величина, связанная с полной магнитной энтропией и в большинстве случаев задаваемая равной магнитному моменту Бора на моль атомов. Член $f(\tau)$ представляет собой многочлен, полученный Hillert и Jarl [60]. Подробные выражения для $f(\tau)$, T_c и β в двоичной и тройной системах можно найти в литературе [60,61].

ОЦК-фаза B2

ОЦК-фаза демонстрирует переход порядок-беспорядок в двойных системах Al-Fe [22] и Fe-Si [24]. Обработка упорядочения B2 в этих двух двойных системах была основана на модели Bragg–Williams–Gorski путем введения двух подрешеток с равным числом узлов [24]. Для тройной системы Al-Fe-Si модель



В недавнем докладе [62] энергия Гиббса фазы B2 была разделена на три части, чтобы упростить выражение энергии Гиббса упорядоченной фазы, т.е.

$$G_m = G_m^{ord} y_i^1, y_i^2 + G_m^{dis} x_i - G_m^{ord} x_i, x_i \quad (1.5)$$

Где x_i представляет собой мольную долю компонента i компонента сплава, а y_i^1 и y_i^2 представляют собой так называемые фракции сайта, то есть моль в первой и второй подрешетках, соответственно.

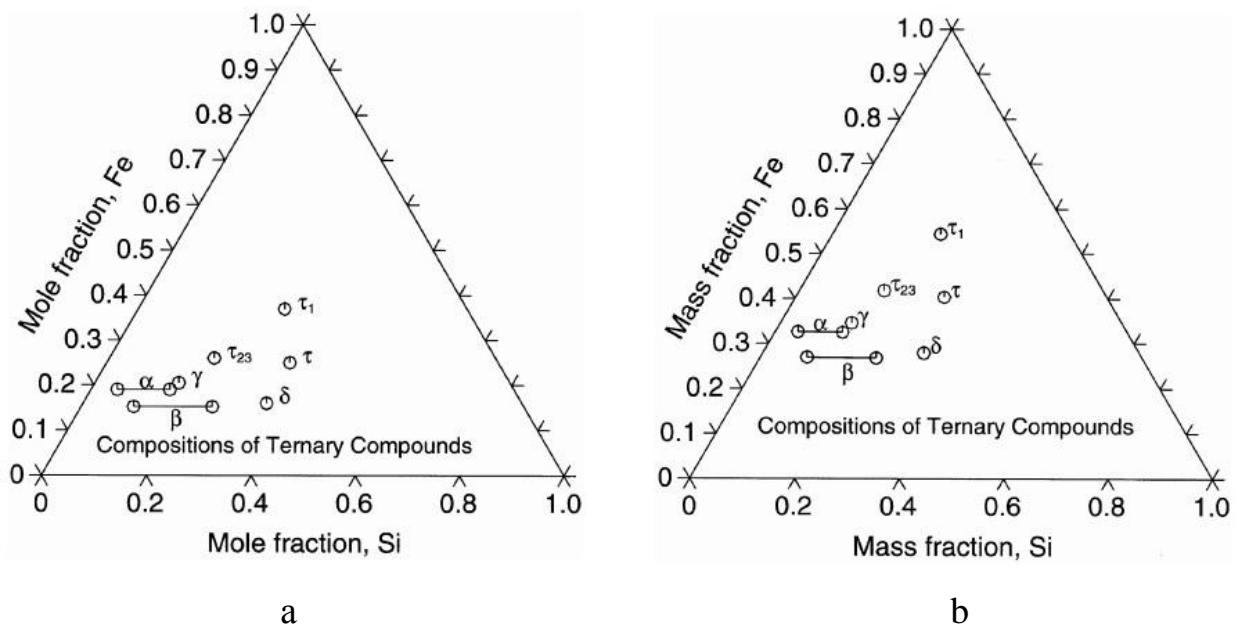


Рисунок 1.6 – Диапазоны состава семи тройных соединений в Al-Fe-Si в молярной доле (а) и (б) массовой доли.

Выражение для упорядоченной части:

$$G_m^{ord} y_i^1, y_i^2 = \sum_{i \neq j} y_i^1 y_i^2 {}^oG_{i,j} + 0.5 RT \sum_i (y_i^1 \ln y_i^1 + y_i^2 \ln y_i^2) \quad (1.6)$$

Параметры ${}^oG_{i,j}$, где двоеточие разделяет элементы в разных подрешетках, содержат информацию упорядочения. По соображениям симметрии

$${}^oG_{i,j} = {}^oG_{j,i} = -RT_{ij}^{max} \quad (1.7)$$

Где T_{ij}^{max} представляет максимальную температуру упорядочения в двоичной системе i-j.

Беспорядочная часть, G_m^{dis} представляет энергию Гиббса фазы ОЦК A2, как показано в разделе «Решения фазы: Жидкость, ГЦК, ОЦК A2 и порядок в этих двух бинарных системах основывались на ячейке (Si)». Третий Член в формуле. (1.5) рассчитывается с помощью уравнения (1.6) $y_i^1 = y_i^2 = x_i$. В двойных системах были оценены значения T_{ij}^{max} для Al-Fe и Fe-Si [22,24]. Его значение в Al-Si принимается равным нулю, так как в системе нет фазы B2.

Интерметаллические соединения

В системе Al-Fe имеется четыре стабильных интерметаллических соединения и пять в системе Fe-Si, то есть θ , Al_5Fe_2 , Al_2Fe , Al_5Fe_4 , Fe_2Si , Fe_5Si_3 , $FeSi$, $FeSi_2-L$ и $FeSi_2-H$, соответственно. Они были смоделированы с использованием так называемой модели составных энергий [63]. В системе Al-Si нет интерметаллических соединений. Соединения θ и Al_5Fe_4 были смоделированы с конечными диапазонами растворимости, а все остальные бинарные интерметаллические соединения были смоделированы как стехиометрические фазы. В настоящей работе в стоичной системе Al-Fe-Si все бинарные интерметаллические соединения, кроме θ , $FeSi_2-L$ и $FeSi_2-H$, обрабатывают так, чтобы они не имели растворимости третьего элемента из-за отсутствия экспериментальной информации.

Фаза θ была обработана трехподрешеточной моделью в двойной системе Al-Fe, [24], т.е. $Al_{0,6275} Fe_{0,235} (Al, Si, Va)_{0,1375}$, где Va обозначает вакансию. В настоящей работе Si предполагается распустить в третьей подрешетке, т.е. $Al_{0,6275} Fe_{0,235} (Al, Si, Va)_{0,1375}$, поскольку измеренная растворимость Si в соединении находится в диапазоне состава этой модели. Его функция энергии Гиббса записывается как:

$$G_m^\theta = y_{Al}^3 \circ G_{Al:Fe:Al}^\theta + y_{Si}^3 \circ G_{Al:Fe:Si}^\theta + y_{Va}^3 \circ G_{Al:Fe:Va}^\theta + 0.1375 RT (y_{Al}^3 \ln y_{Al}^3 + y_{Si}^3 \ln y_{Si}^3 + y_{Va}^3 \ln y_{Va}^3) + y_{Al}^3 y_{Va}^3 L_{Al:Fe:Al,Va} + y_{Al}^3 y_{Si}^3 L_{Al:Fe:Al,Si} + y_{Si}^3 y_{Va}^3 L_{Al:Fe:Si,Va} \quad (1.8)$$

Где y_j^3 обозначает долю j элементов ($j \equiv Al, Si, Va$) в третьей подрешетке

$$\circ G_{Al:Fe:X} = 0.625 \circ G_{Al}^{fcc} + 0.235 \circ G_{Fe}^{bcc} + 0.1375 \circ G_X^\phi + a + bT \quad (1.9)$$

При этом X представляет собой Al, Si или Va и $\circ G_{Va} = 0$. Термин ϕ является ГЦК для Al и для ячейки Si. Термин $L_{Al:Fe:i,j}$ представляет собой взаимодействие между элементами i и j в третьей подрешетке, выраженное в полиномах Редлиха-Кистера.

FeSi₂-L и FeSi₂-H были смоделированы как стехиометрические соединения [24], т.е. FeSi₂ и Fe₃Si₇, соответственно. Их продолжение на тройную фазу рассматривалось Gueneau и др. [31] С моделями подрешеток двух фаз в виде Fe(Al, Si)₂ и (Fe)₃(Al, Si)₇, соответственно. Эти модели приняты в настоящей работе.

Как обсуждалось ранее, в настоящей работе будут рассмотрены семь тройных соединений (таблица 1.1). Пять из них (γ , δ , τ_1 , τ_2 и τ) моделируются как стехиометрические фазы (Al_xFe_ySi_z), а и b моделируются как полустехиометрические (Al_xFe_ySi_z(Al, Si)_w). Их модельные диапазоны составов представлены на рисунках 1.6 (а) и (б) в мольной доле и массовой доле, соответственно, выбранных таким образом, чтобы покрывать различные диапазоны измеряемых композиций. Выражение энергии Гиббса для любого из стехиометрических соединений записывается как:

$${}^0G_{Al:Fe:Si}^{Al^xFe^ySi^z} = x {}^0G_{Al}^{fcc} + y {}^0G_{Fe}^{bcc} + z {}^0G_{Si}^{dia} + a + bT \quad (1.10)$$

И для любого из полустехиометрических соединений, как:

$$G_m^{Al_xFe_ySi_z(Al,Si)_w} = y_{Al}^4 {}^0G_{Al:Fe:Si:Al} + y_{Si}^4 {}^0G_{Al:Fe:Si:Si} + wRT(y_{Al}^4 \ln y_{Al}^4 + y_{Si}^4 \ln y_{Si}^4) + y_{Al}^4 y_{Si}^4 L_{Al:Fe:Si:Al,Si} \quad (1.11)$$

Где $L_{Al:Fe:Si:Al,Si}$ представляет собой взаимодействие между Al и Si в четвертой подрешетке, выраженной как многочлены Редлих-Кистера. В следующем разделе описана процедура оценки всей модели. Параметры, то есть значения a и b в предыдущих выражениях для 0G и L, будут представлены и сопровождаться подробным сравнением с экспериментальной информацией.

Оценка термодинамических параметров

Параметры модели оцениваются с использованием модуля Parrot [64] в Thermo-Calc. [65] Эта программа способна обрабатывать различные экспериментальные данные за одну операцию. Он работает, сводя к минимуму сумму ошибок с каждым из выбранных значений данных,

учитывая определенный вес. Вес выбирается и корректируется на основе неопределенностей данных, в оригинальных публикациях и по мнению модератора, до тех пор, пока большая часть выбранной экспериментальной информации не будет воспроизведена в пределах ожидаемых пределов неопределенности. Все термодинамические расчеты проводятся с использованием Thermo-Calc.

Жидкая фаза

Термодинамическое описание жидкой фазы сначала разрабатывается путем подгонки измерений активности Al. Измерения активности Bedon и др. [51] для сплавов с высоким содержанием Si при 1627°C, а все остальные для сплавов с содержанием Al от 50 до 90 ат. % в интервале температур от 800°C до 1100°C. Первоначальная подгонка данных предполагает положительное значение взаимодействия около 20000 Дж / моль, основанное на данных Bedon и др. [51] и отрицательного значения взаимодействия в диапазоне от 40 000 до 70 000 Дж / моль для всех других данных. Поэтому, по-видимому, существует сильная композиция и температурная зависимость параметра взаимодействия. Следовательно, предварительные значения ${}^jL_{Al, Fe, Si}$ в уравнении [16]. Были дополнительно скорректированы во время оценки термодинамических описаний твердых фаз, чтобы соответствовать другим экспериментальным данным. Ясно, что величина взаимодействия 19,047 Дж / моль, полученная Murry [20], не может соответствовать измеренным данным активности вблизи области богатой Al.

Бинарные фазы

Как уже упоминалось в разделе термодинамической модели, только три бинарных интерметаллических соединения (θ , FeSi₂-L и FeSi₂-H) обрабатываются с трехкомпонентной растворимостью. Тройная растворимость фаз FeSi₂-L и FeSi₂-H необходима для того, чтобы расширить диапазоны их ликвидуса, наблюдаемые Takeda and Mutuzaki [33]. Из-за ограниченной информации, доступной в литературе, параметры модели, оцененные Gueneau и др. [31], частично основанные на их собственных

неопубликованных экспериментальных данных, приняты в настоящей работе.

Термодинамическое описание θ -фазы в тройной системе оценивается в связи с трехфазными равновесиями.

Из-за отсутствия экспериментальных данных для ОЦК-фазы и нашего интереса к алюминиевым сплавам тройное взаимодействие не вводится в ОЦК-фазе. Растворимость Fe и Si в ГЦК-фазе, близкой к области Al, довольно мала, в основном определяются бинарными термодинамическими параметрами и практически не зависят от параметров тройного взаимодействия. Таким образом, для ГЦК-фазы отсутствует параметр тройного взаимодействия.

Тройные соединения

С предварительным термодинамическим описанием жидкости сначала были оценены свойства θ -фазы, затем были оценены свойства соединений α , β , γ и δ путем подгонки различных инвариантных реакций и фазовых равновесий, выявленных Хие [15] и Захаровым и др. [39] Фазовые соотношения и фазовые равновесия, близкие к области обогащенной Al, были предварительно определены. Поэтому, как только были получены предварительные термодинамические описания τ_1 , τ_{23} и τ , была проведена общая оптимизационная процедура для наилучшего соответствия всем отобраным экспериментальным данным. Это, без сомнения, самая сложная часть настоящего исследования и часть процедуры оценки, требующей наибольшего опыта.

Поскольку существует пять стехиометрических тройных соединений, их относительная стабильность во всем температурном диапазоне - это то, что трудно контролировать. Принимаются меры к тому, чтобы все тройные соединения были стабильными до комнатной температуры.

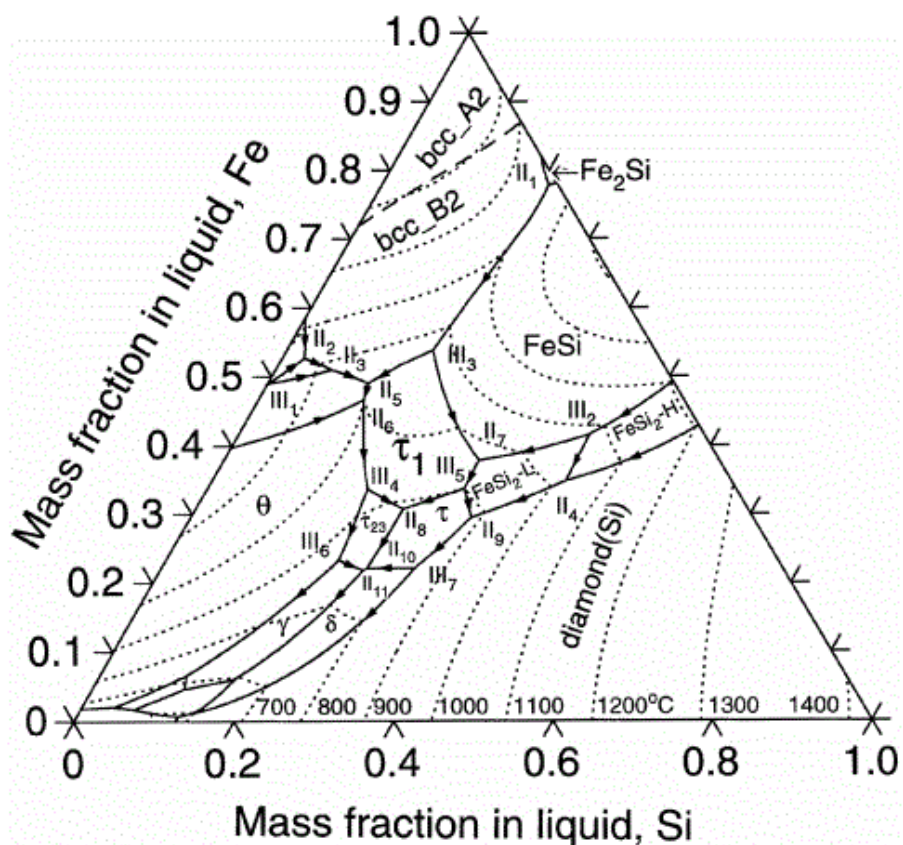


Рисунок 1.7 – Наложение ликвидуса на композиционный треугольник с изотермами (пунктирными линиями), наложенными друг на друга, и их температуры, обозначенные рядом с горизонтальной осью.

Инвариантные реакции ликвидуса (состав в мас.%) можно увидеть на рисунке 1.8.

Reaction	Class	Experiments				Present Calculation			Symbols in	
		$T, ^\circ\text{C}$	w_{Fe}	w_{Si}	Ref.	$T, ^\circ\text{C}$	w_{Fe}	w_{Si}	Ref. 20	Ref. 15
$L + \text{Fe}_2\text{Si} \leftrightarrow \text{bcc} + \text{FeSi}$	II ₁	—	—	—	—	1178	77.9	21.0	—	—
$L + \text{Al}_3\text{Fe}_2 + \text{Al}_3\text{Fe}_4 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{Fe}$	III ₁	—	—	—	—	1155	49.0	0.16	—	—
$L + \text{Al}_3\text{Fe}_4 \leftrightarrow \text{Al}_3\text{Fe} + \text{bcc}$	II ₂	1120	51.5	2.5	20	1127	52.7	2.81	O ₁	U ₁
$L + \text{FeSi} + \text{FeSi}_2\text{-H} \leftrightarrow \text{FeSi}_2\text{-L}$	III ₂	—	—	—	—	1076	41.6	44.0	—	—
$L + \text{Al}_2\text{Fe} \leftrightarrow \text{Al}_3\text{Fe}_2 + \text{bcc}$	II ₃	1115	51.0	3.0	20	1073	51.0	7.19	O ₂	—
$L + \text{bcc} + \text{FeSi} \leftrightarrow \tau_1$	III ₃	1050	50.0	19.0	—	1050	53.8	18.4	O ₃	P ₁
$L + \text{FeSi}_2\text{-H} \leftrightarrow \text{Si} + \text{FeSi}_2\text{-L}$	II ₄	—	—	—	—	1019	34.8	44.4	—	—
$L + \text{bcc} \leftrightarrow \text{Al}_3\text{Fe}_2 + \tau_1$	II ₅	1030	48.5	14.0	20	1004	49.0	12.6	O ₄	U ₂
$L + \text{Al}_3\text{Fe}_2 \leftrightarrow \tau_1 + \theta$	II ₆	1020	48.0	14.0	—	1000	46.7	13.2	O ₅	U ₃
$L + \text{FeSi} \leftrightarrow \tau_1 + \text{FeSi}_2\text{-L}$	II ₇	1000	42.0	32.0	—	940	37.9	32.0	O ₆	U ₄
$L + \tau_1 + \theta \leftrightarrow \tau_{23}$	III ₄	940	40.0	19.0	—	921	33.7	20.1	O ₇	P ₂
$L + \tau_1 + \text{FeSi}_2\text{-L} \leftrightarrow \tau$	III ₅	885	28.0	36.0	—	899	33.8	32.2	O ₉	U ₅
$L + \tau_1 \leftrightarrow \tau + \tau_{23}$	II ₈	935	39.0	22.0	—	884	30.8	26.0	O ₈	P ₃
$L + \text{FeSi}_2\text{-L} \leftrightarrow \tau + \text{Si}$	II ₉	880	26.0	36.0	—	877	29.5	35.2	O ₁₀	U ₆
$L + \theta + \tau_{23} \leftrightarrow \gamma$	III ₆	855	25.0	17.0	—	851	23.3	21.6	O ₁₂	P ₅
$L + \text{Si} + \tau \leftrightarrow \delta$	III ₇	865	23.0	32.0	—	834	22.2	31.7	O ₁₁	P ₄
$L + \tau \leftrightarrow \tau_{23} + \delta$	II ₁₀	835	22.0	22.0	—	825	22.1	25.7	O ₁₃	U ₇
$L + \tau_{23} \leftrightarrow \gamma + \delta$	II ₁₁	790	18.0	21.0	—	823	21.8	25.4	O ₁₄	U ₈
$L + \theta + \gamma \leftrightarrow \alpha$	III ₈	710	9.0	12.1	24	715	6.64	10.8	—	—
		—	7.6	12.6	25	—	—	—	—	—
$L + \gamma + \delta \leftrightarrow \beta$	III ₉	700	6.5	14.0	21	694	6.11	17.1	O ₁₅	P ₆
		700	8.0	14.0	20	—	—	—	—	—
$L + \gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$	II ₁₂	675	6.2	13.3	24	680	4.68	11.6	—	—
		—	5.2	12.6	25	—	—	—	—	—
$L + \theta \leftrightarrow \text{fcc} + \alpha$	II ₁₃	629	2.0	4.0	21	630	2.11	4.10	O ₁₆	U ₉
		645	2.7	5.1	36	—	—	—	—	—
		635	1.4	5.0	55	—	—	—	—	—
		620	2.0	3.0	20	—	—	—	—	—
$L + \alpha \leftrightarrow \text{fcc} + \beta$	II ₁₄	611	1.5	7.5	21	616	1.76	6.56	O ₁₇	U ₁₀
		615	2.0	5.0	20	—	—	—	—	—
$L + \delta \leftrightarrow \beta + \text{Si}$	II ₁₅	595	2.0	13.0	21	598	1.22	14.3	O ₁₈	U ₁₁
		580	1.1	15.5	55	—	—	—	—	—
		619	2.0	14.6	56	—	—	—	—	—
		597	1.05	13.3	26	—	—	—	—	—
		600	1.0	14.0	20	—	—	—	—	—
$L \leftrightarrow \text{fcc} + \beta + \text{Si}$	I ₁	577	0.8	11.6	21	575	0.73	12.7	O ₁₉	E ₁
		573	0.4	11.3	36	—	—	—	—	—
		566	0.5	12.0	55	—	—	—	—	—
		577	1.0	11.8	56	—	—	—	—	—
		577	—	11.6	20	—	—	—	—	—
		576.5	0.78	12.2	26	—	—	—	—	—

Рисунок 1.8 – Инвариантные реакции ликвидуса (состав в мас.%)

Результаты и обсуждение результатов статьи авторов Zi-Kui Liu and Y. Austin Chang

С помощью компьютеризированной оптимизации, упомянутой в предыдущем разделе, получено полное и самосогласованное термодинамическое описание тройной системы Al-Fe-Si и перечислены в приложении. Исходным состоянием энергии Гиббса отдельных фаз является так называемая стандартная ссылка на элемент, то есть энтальпии чистых элементов в их устойчивом состоянии при 298,15 К.

Поскольку выражения для фазы ОЦК В2 в настоящей работе написаны не так, как в оригинальных публикациях, в таблицу были включены также термодинамические функции всех трех двойных систем. Термодинамические

описания трех чистых элементов (Al, Fe и Si) взяты из Dinsdale. [59]

Как показано на рисунке 1, Al_2Fe становится нестабильным при температурах ниже $100^\circ C$, что не было упомянуто в оригинальной публикации [22]. С небольшими изменениями термодинамических описаний фаз Al_2Fe и Al_5Fe_4 , таких как

$$G_m^{Al_2Fe} = -99,104.6 + 19.4516 T \left(\frac{J}{mol} \right) \quad (1.12)$$

$${}^oL_{Al,Fe}^{Al_5Fe_4} = -131,975.8 + 29.7104 T \left(\frac{J}{mol} \right) \quad (1.13)$$

А также:

$${}^1L_{Al,Fe}^{Al_5Fe_4} = -18,674.4 \left(\frac{J}{mol} \right) \quad (1.14)$$

Можно сделать Al_2Fe стабильным до комнатной температуры. Однако исходное описание сохраняется, поскольку соответствующий состав и температурные диапазоны в настоящей работе не важны. Следует отметить, что модификация этих двух фаз не влияет на настоящую оценку.

Жидкая фаза и изоплет

Проецирование ликвидуса, рассчитанное с использованием настоящего описания, представлено на рисунке 5. Пунктирные линии представляют собой изотермы с номерами, указывающими температуру в градусах Цельсия. Изотерма с самой низкой температурой находится при $600^\circ C$, не обозначена на рисунке 1.7. Температуры и составы жидкости при инвариантных реакциях приведены в порядке убывания температуры по сравнению с экспериментами на рисунке 6 при соблюдении разумных соглашений. Номенклатура и формат инвариантных реакций во второй колонке соответствуют именам Rhines [66] и Chang и др. [67], т.е. класс 1 представляет собой эвтектическую реакцию, а классы 2 и 3 представляют собой перитектические реакции с нижними индексами после нисходящей температура. В целом, соглашение об инвариантах в области Al лучше, чем в середине композиционного треугольника. Это связано с тем, что больший вес дают данные, близкие к области, обогащенной Al, и фазы α и β обрабатывают с диапазоном растворимости Al и Si, в то время как остальные пять тройных

соединений рассматриваются как стехиометрические фазы, что значительно ограничивают свободу аналитика при подгонке экспериментальных данных.

Используя компьютерную программу MATLAB, * трехмерный ликвидус изображен на рисунке 1.9, с температурой по вертикальной оси и содержанием Fe и Si в горизонтальной плоскости. Разность температур между двумя соседними изотермами составляет 50 К. Используя эту диаграмму, легко визуализировать топологию ликвидуса и типы инвариантных реакций на нем.

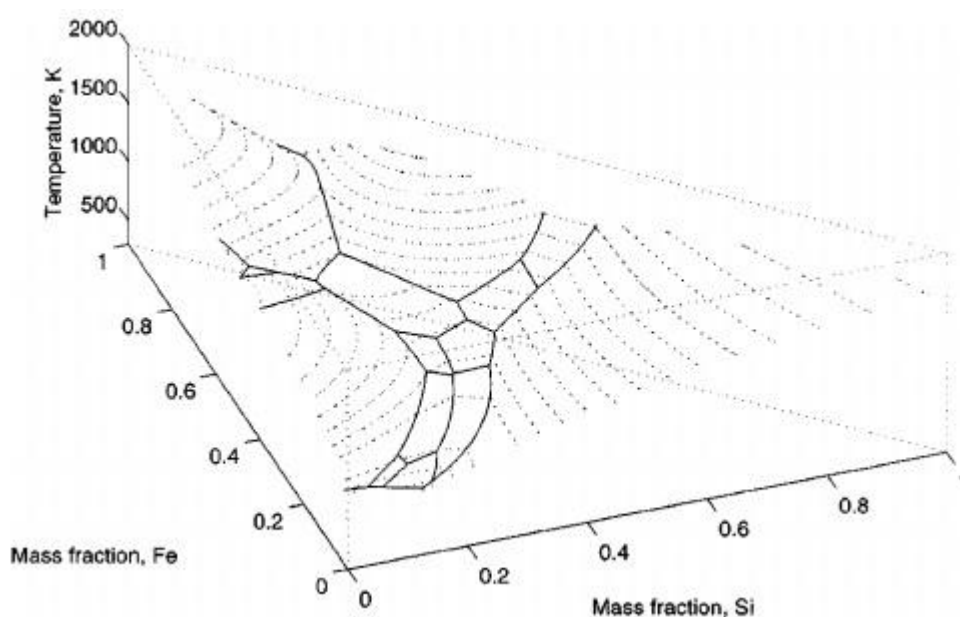


Рисунок 1.9 – Трехмерное изображение ликвидуса, как показано на рисунке 1.7, пунктирные линии обозначают изотермы

Первичные фазы, затвердевшие от жидкостей, как это определено Takeda и Mutuzaki [33], представлены на рисунке 1.10 с различными символами для разных фаз. Сплошные линии - рассчитанная проекция ликвидуса. Между расчетами и экспериментами наблюдается очень хорошее согласие. Область, близкая к середине двойной фазы Al-Fe, увеличена на рисунке 1.11. Большинство экспериментальных точек хорошо воспроизведены. Диапазон составов для Al_5Fe_2 и Al_2Fe несколько нечеткий, из-за несоответствий на двойной стороне Al-Fe.

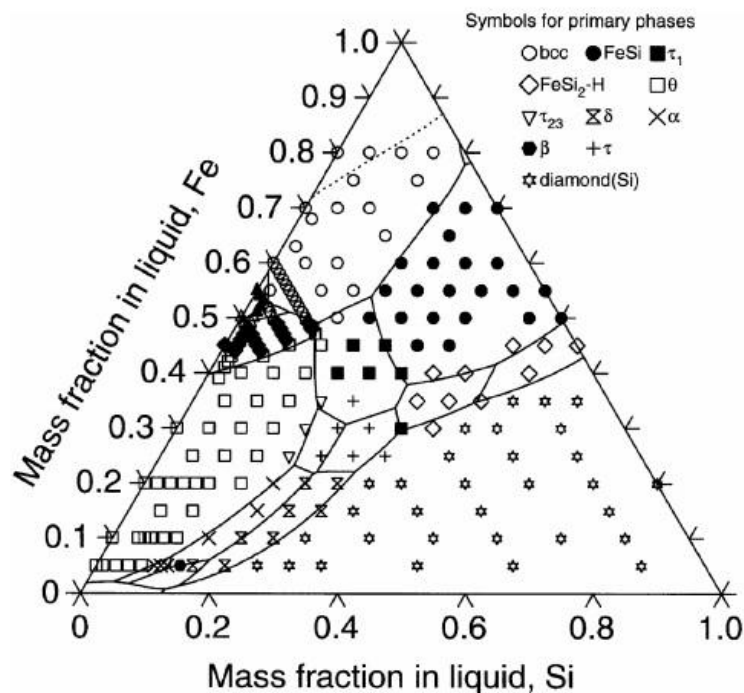


Рисунок 1.10 – Первичные фазы осаждались из жидкости Takeda and Mutuzaki [33]. Символы представляют экспериментальные сплавы. Сплошными линиями рассчитываются проекции ликвидуса, а пунктиром - В2-упорядочение ОЦК-фазы.

Проецирование ликвидуса в области A1 показано на рисунке 1.12. Наблюдается разумное согласие между расчетами и экспериментальными данными, за исключением трех инвариантных реакций, связанных с γ -фазой, то есть III_8 , III_9 и II_{12} . Ясно, что если бы были воспроизведены жидкие составы этих трех инвариантных реакций, то область для первичной γ -фазы была бы очень узкой и общее согласие с рентгенографическими данными было бы не таким хорошим, как настоящее (рисунок 1.10). Более того, концентрации трех инвариантных точек не были указаны в оригинальных публикациях, но их пришлось считывать с увеличенной диаграммы, что вносит большие неопределенности в дополнение к тем, которые возникают, когда диаграммы рисуются прежде всего вручную.

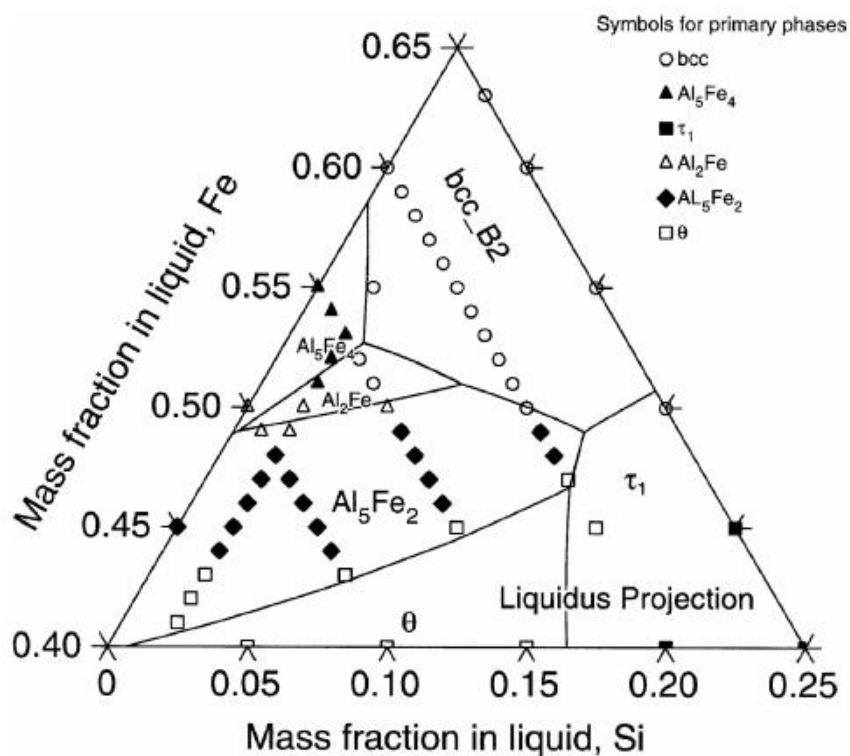


Рисунок 1.11 – То же, что на рисунке 1.10, но для областей, близких к середине двойного Al-Fe.

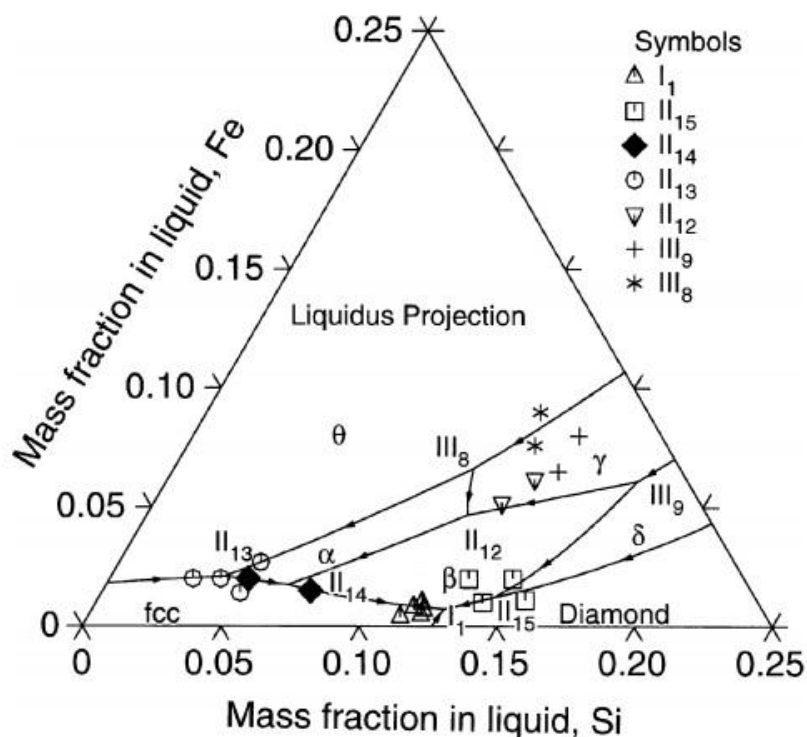


Рисунок 1.12 – Проекция ликвидуса вблизи области Al с символами, представляющими составы жидкости, экспериментально определенные для инвариантных реакций. Их значения и ссылки приведены на рисунке 1.8.

Сплошные линии - расчетная проекция ликвидуса с настоящим термодинамическим описанием.

Из рисунков 1.13-1.18 видно, что различные измеренные активности Al в жидкости разумно воспроизводятся. Дальнейшее улучшение невозможно без ухудшения согласия с другими экспериментальными данными.

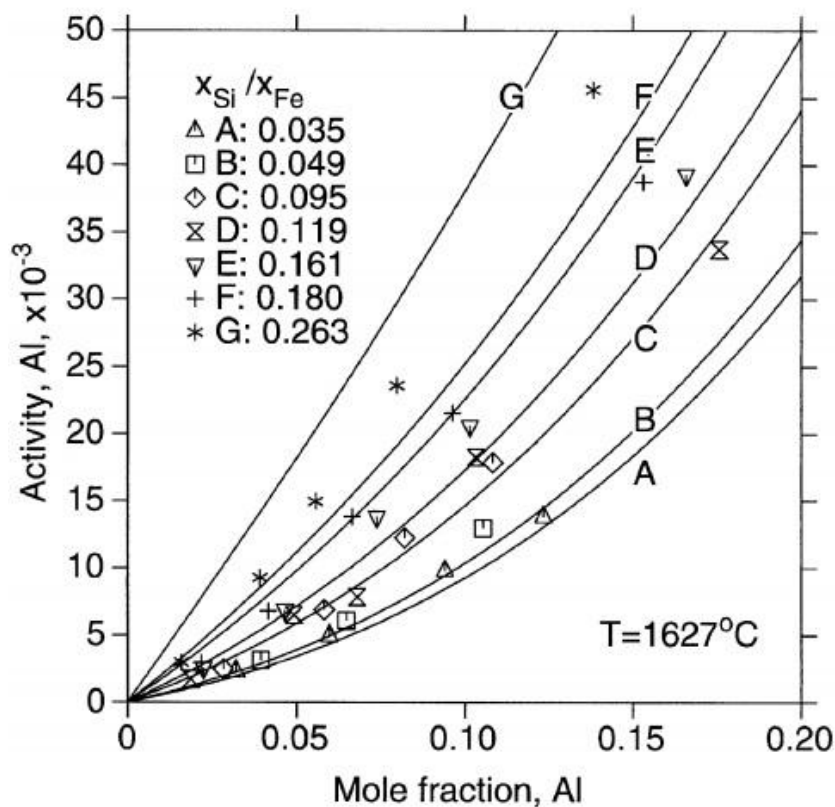


Рисунок 1.13 – Активность Al при 1627°C в соответствии с настоящим описанием, по сравнению с экспериментальными данными Vedon и др. [51]. Исходным состоянием является чистый жидкий Al при той же температуре.

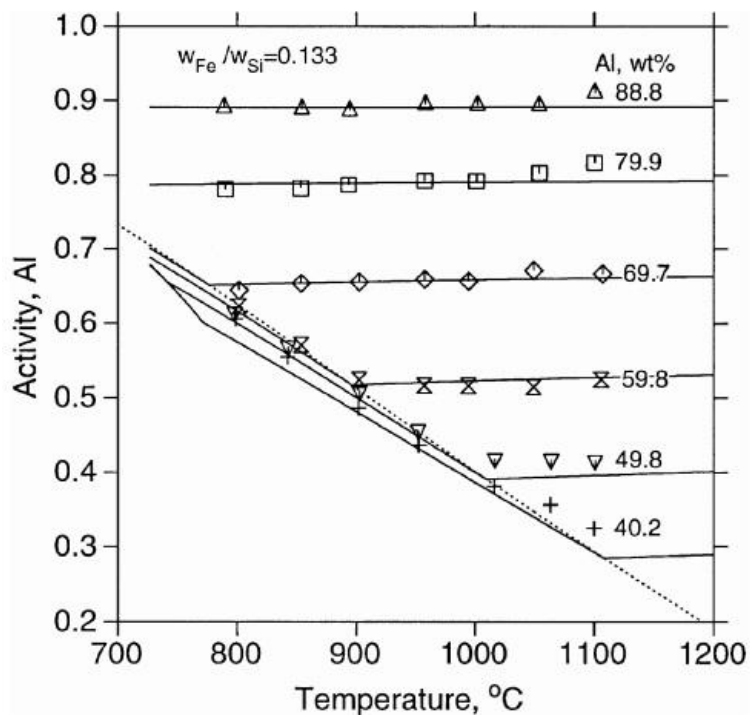


Рисунок 1.14 – Приведенные расчетная активность Al для $w_{Fe} / w_{Si} = 0,133$ при различных содержаниях и температурах Al по сравнению с экспериментальными данными Nagai и Mitani [52]. Исходным состоянием является чистый жидкий Al при экспериментальных температурах. Пунктирной линией является текущий расчетный ликвидус.

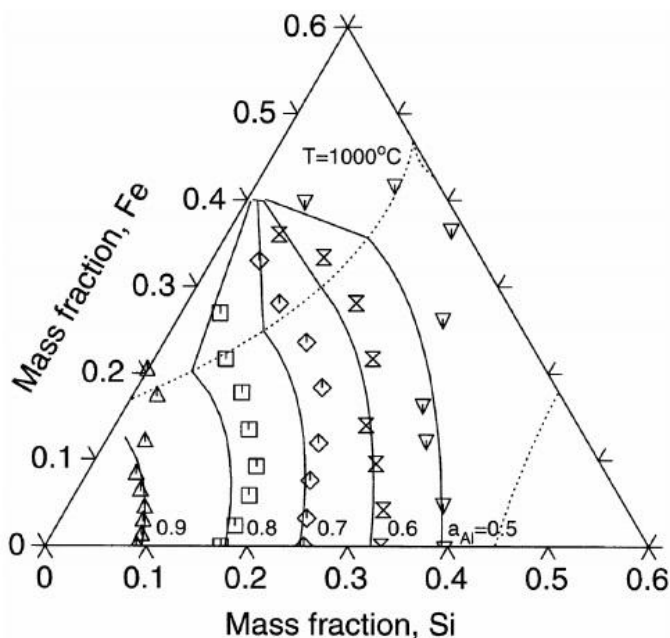


Рисунок 1.15 – Активность Al при 1000°C в соответствии с настоящим описанием, по сравнению с экспериментальными данными Nagai и Mitani [52]. Пунктирные линии представляют собой настоящий расчетный ликвидус.

Исходным состоянием является чистый жидкий Al при экспериментальных температурах.

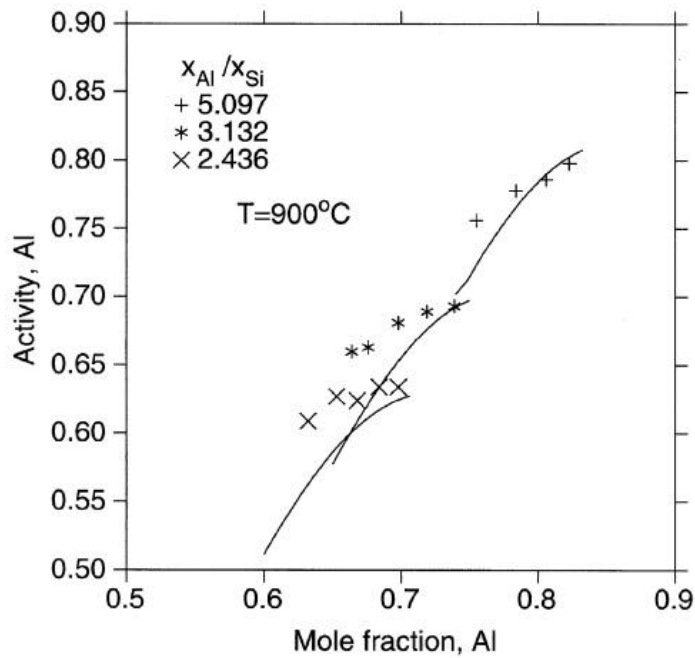


Рисунок 1.16 – График зависимости активации Al от мольной доли Al при 900°C для трех отношений $x_{\text{Al}}/x_{\text{Si}}$ в настоящей работе, по сравнению с экспериментальными данными Perkins и Desre [53]. Исходным состоянием является чистый жидкий Al при экспериментальных температурах.

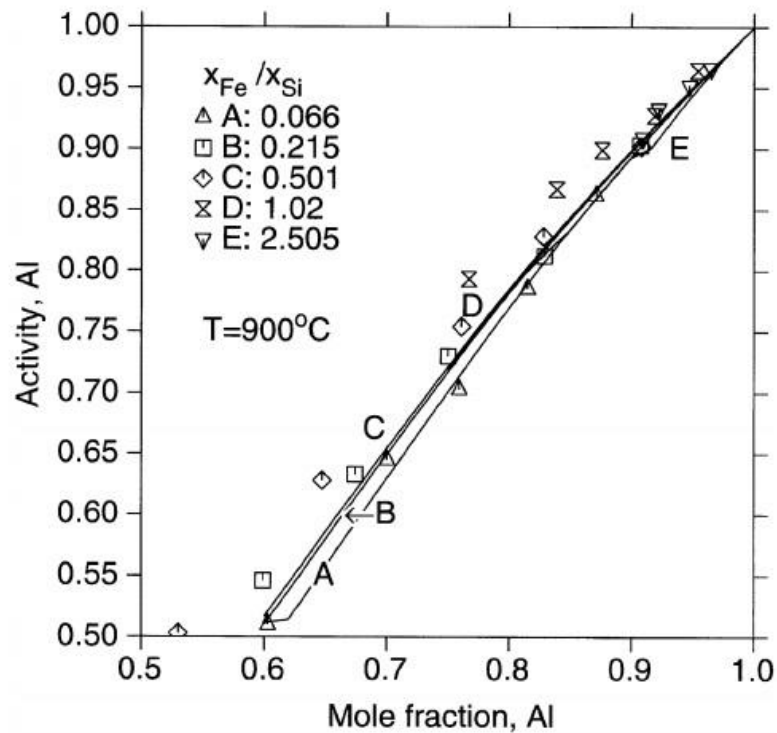


Рисунок 1.17 – График зависимости активации Al от мольной доли Al при

900°C для пяти отношений x_{Fe} / x_{Si} в настоящей работе, по сравнению с экспериментальными данными Perkins и Desre [53]. Исходным состоянием является чистый жидкий Al при экспериментальных температурах.

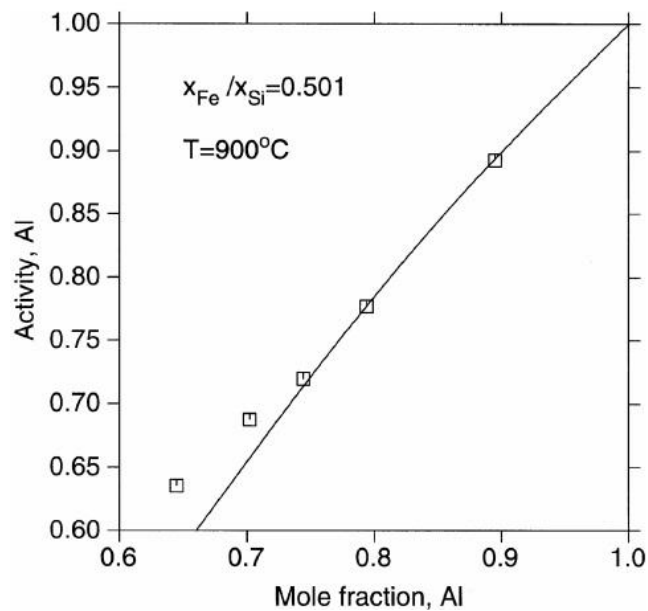


Рисунок 1.18 – График зависимости активации Al от мольной доли Al при 900°C для $x_{Fe} / x_{Si} = 0,501$ согласно настоящему описанию, по сравнению с экспериментальными данными Bonnet и др. [40]. Исходным состоянием является чистый жидкий Al при экспериментальных температурах.

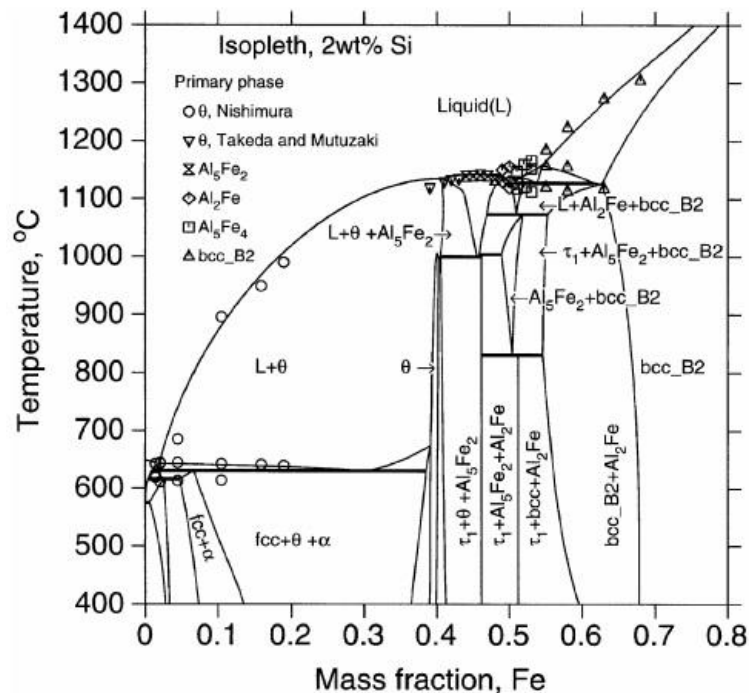


Рисунок 1.19 – Вычисленная изоплетность для 2 весовых процентов Si в настоящей работе по сравнению с экспериментальными данными Nishimura

[35] и Takeda и Mutuzaki [33] с разными символами для разных первичных фаз.

Некоторые расчетные изоплеты показаны на рисунках с 1.20 по 1.24 и сравниваются с экспериментальными данными для 2% Si и 1.3, 2, 5 и 10% Fe, соответственно, все в массовых процентах. Некоторые фазовые области обозначены на диаграммах. Рассмотрение соответствующих двоичных систем и соседних фазовых областей может легко идентифицировать фазы в областях немеченой фазы. Как показано, большинство экспериментально определенных температур термической остановки хорошо воспроизводятся.

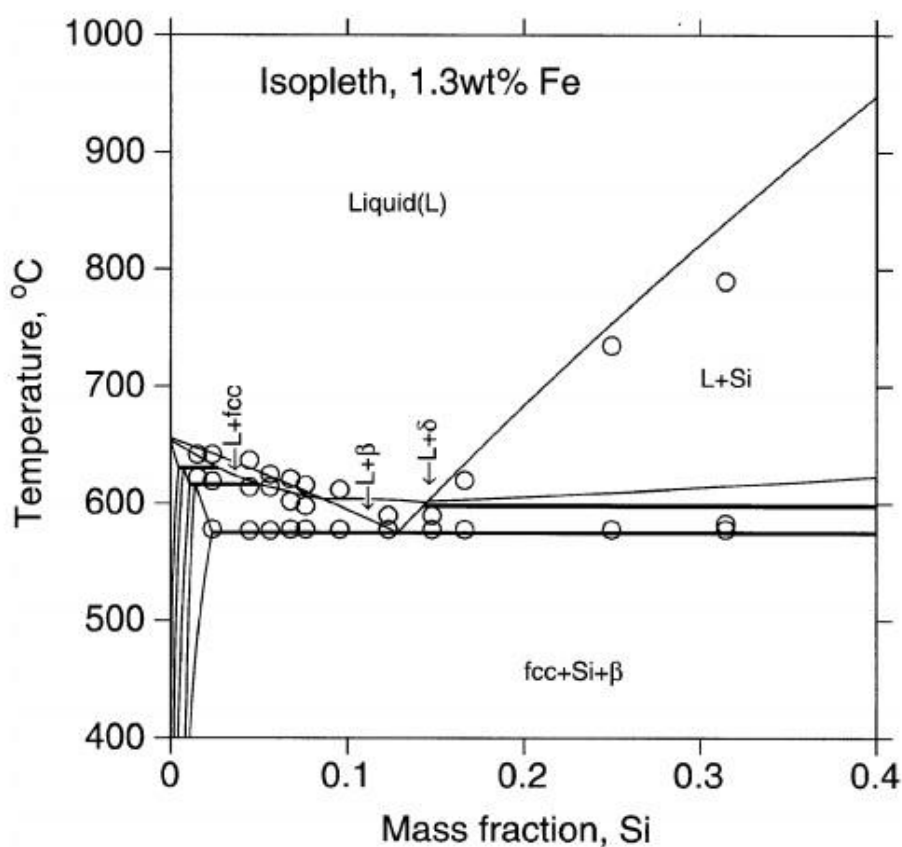


Рисунок 1.20 – Вычисленная изоплетность для 1,3 вес. % Fe по сравнению с экспериментальными данными Nishimura [35]. Двухфазная область L + δ очень мала.

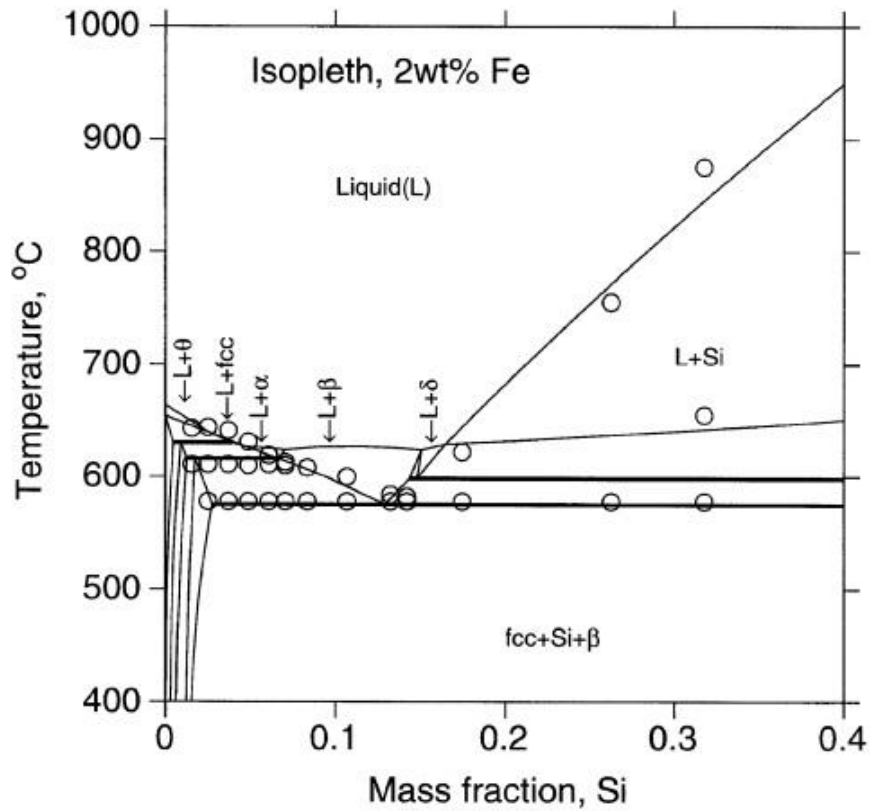


Рисунок 1.21 – Вычисленная изоплетность для 2 вес. % Fe в сравнении с экспериментальными данными Nishimura [35].

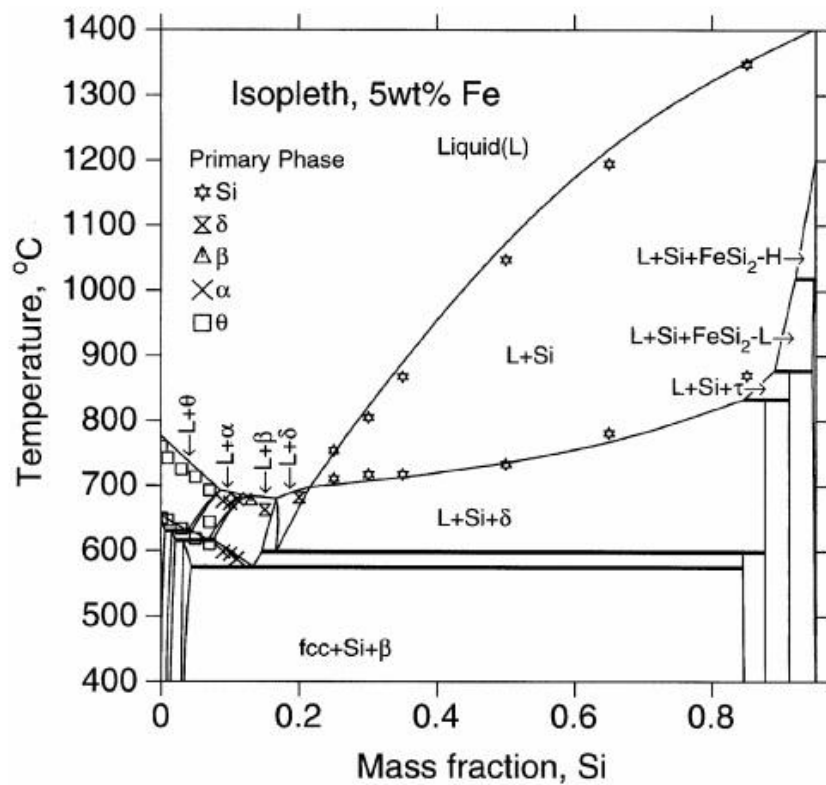


Рисунок 1.22 – Вычисленная изоплетность для 5 вес. % Fe по сравнению с экспериментальными данными Takeda и Mutuzaki [33].

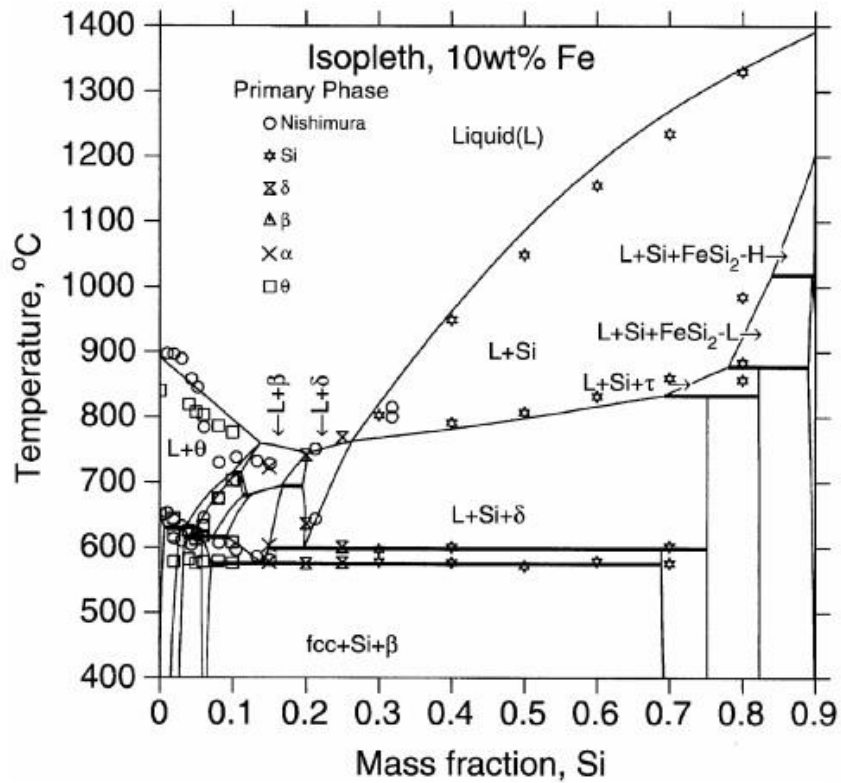


Рисунок 1.23 – Вычисленная изоплетность для 10 вес. % Fe в сравнении с экспериментальными данными Nishimura [35] и Takeda и Mutuzaki [33] с разными символами для разных первичных фаз.

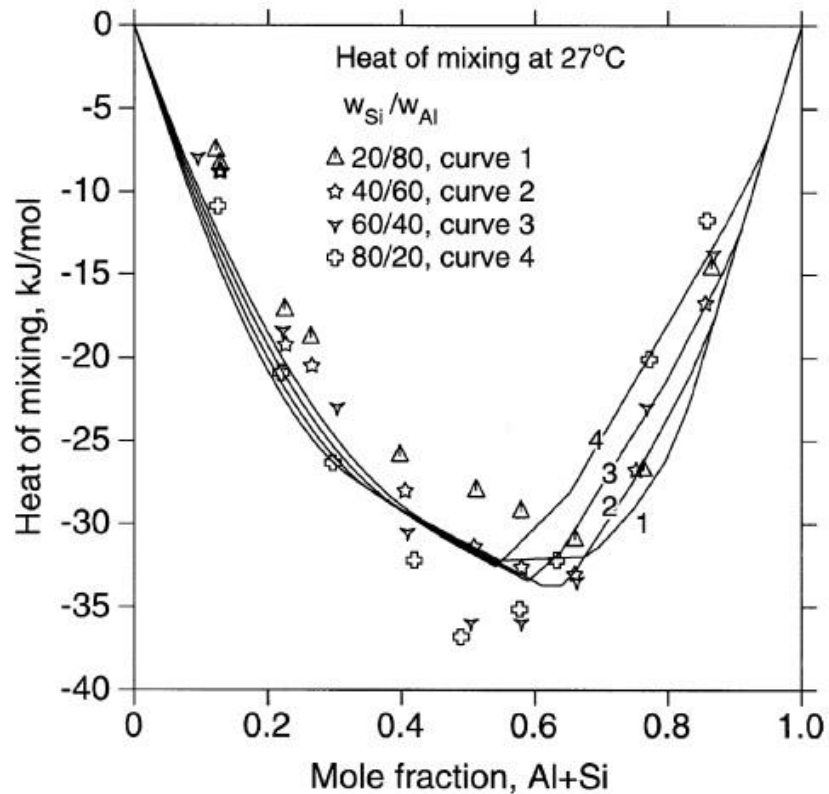


Рисунок 1.24 – Вычисленная теплота смешивания при 27°C из настоящего

термодинамического описания по сравнению с экспериментами Коебер и др. [56] Путем замачивания жидкого Fe и жидкого сплава Al-Si в водный калориметр.

Жидкие составы, измеренные Захаровым и др. [] Сравниваются с данными расчетов, приведенными в таблице 1.2. Все экспериментальные данные снова хорошо воспроизводятся.

Таблица 1.2 – Жидкие композиции (весовые проценты).

Температура (°C)	Состав сплава		Эксперименты [26]		Текущие расчеты	
	w_{Fe}	w_{Si}	w_{Fe}	w_{Si}	w_{Fe}	w_{Si}
590	2,0	9	1,02	10,10	0,97	10,70
580			0,83	11,75	0,80	12,11
576,5			0,78	12,22	0,75	12,59
600	2,5	15	1,07	13,52	1,26	14,34
590			0,91	12,80	1,01	13,71
576,5			0,78	12,20	0,75	12,80

Общая тенденция теплоты смешения, измеренная Коебер и др. [56] При комнатной температуре, воспроизводится, как показано на рисунке 1.25, хотя расчеты проведены для равновесных состояний, а конечные состояния экспериментальных сплавов неизвестны.

ГЦК-фаза в области богатой Al

Композиции ГЦК-фазы в инвариантных реакциях с участием жидкой фазы приведены в таблице 1.3 и сравниваются с экспериментальными данными Philips [36]. Наблюдается разумное согласие. Растворимость Fe и Si в ГЦК-фазе, близкой к области Al, при температурах ниже инвариантных температур реакции представлена в таблице 4. Данные Jaeniche [49] и Holik и др. [50] Близки друг к другу, в то время как Philips [26] дал более низкие значения, а Xie [15] дал более высокие значения. Расчеты являются самыми

низкими из всех, в основном из-за низкой растворимости Fe в двойной системе Al-Fe. Для подгонки экспериментальных данных потребуется очень нереалистичное тернарное взаимодействие или изменение в двоичном описании Al-Fe. Считается, что лучшим выбором в настоящее время является принятие существующего описания до тех пор, пока в тройной системе не будут доступны более убедительные экспериментальные данные.

Тройные соединения

Фазовые равновесия, вычисленные в области Al при 600°C и 570°C, сравниваются с экспериментами Хие [15] на рисунках 1.25 (а) и (б), с хорошим соглашением. Стефани и др. [32] не измеряли связующие линии, а только задавали диапазоны однородности θ , α , β и γ . Их данные более разбросаны по сравнению с Хие, особенно для содержания Fe, что частично объясняется использованием стандартов чистых элементов, как обсуждалось ранее.

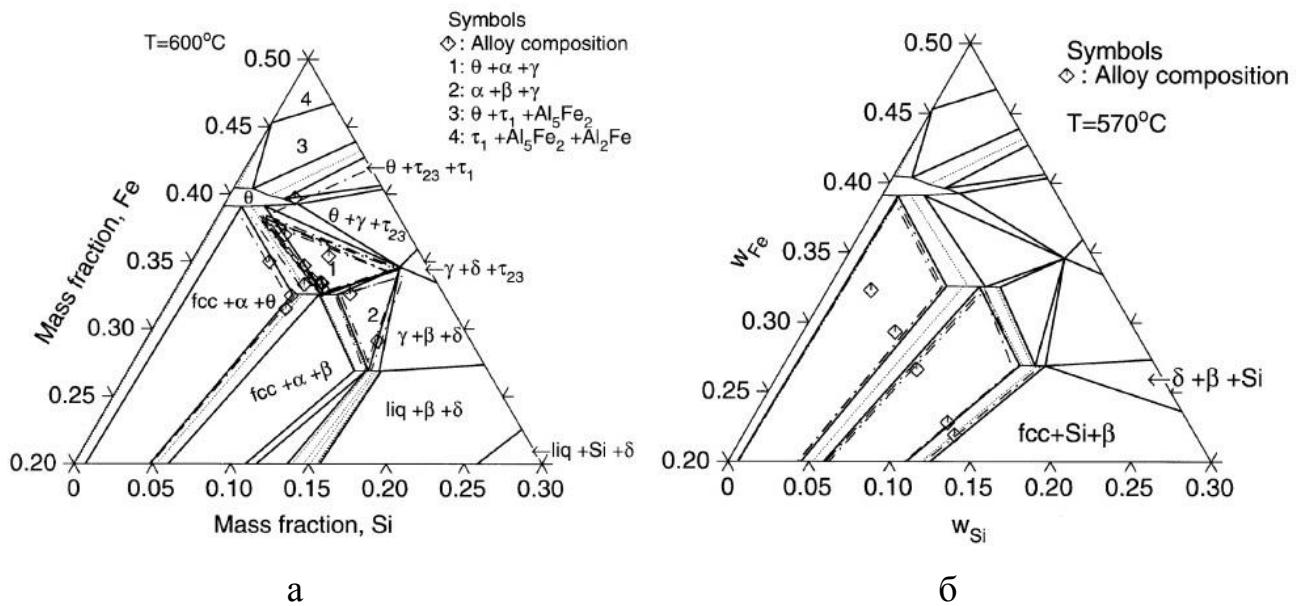


Рисунок 1.25 – Вычисленный изотермический разрез (сплошные линии) и связующие линии (пунктирные линии) при (а) 600°C и (б) 570°C по сравнению с измерениями Хие [15] (пунктирно-пунктирные линии). Символами являются экспериментальные составы сплавов.

В таблице 1.3 приведены рассчитанные термодинамические свойства семи тройных соединений и θ -фазы при 298,15 К. Три значения для α , β и θ

фаз находятся в области богатой Al, и области богатой Si в диапазонах состава их термодинамических моделей.

Как упоминалось ранее, энтальпия образования α -фазы измерялась калориметрически при двух составах [57] при 1000°C. Однако на основе экспериментальных данных Takeda and Mutuzaki [33] и настоящего термодинамического описания эти два сплава, т.е. Al-32.976 Fe-9.425 Si и Al-32.482 Fe-7.664 Si (вес, %), фактически находятся в двухфазной области жидкости и θ , содержащей 0,78 и 0,69 (мольная доля) жидкости, соответственно. Поэтому измерения теплосодержания будут зависеть от состояния после выдержки в течение 2500 секунд при 1000°C.

Если образец однофазной α фазы и образец смеси чистого Al, Fe и Si с одинаковым составом не достигают одного и того же конечного состояния, измеренная энтальпия образования не представляет равновесное значение. Например, если образец чистого Al, Fe и Si достигает равновесного состояния жидкости и θ , но образец одной фазы α находится в состоянии жидкости плюс α , то «скорректированная» энтальпия образования для двух одиночных фаз, тогда сплавы будут составлять 28,1 и 25,4 (кДж / моль), соответственно, на основе измеренных значений 16,8 и 11,1 (кДж / моль). Это также объясняет, почему измеренная энтальпия образования изменяется с небольшим изменением состава сплава. Поскольку конечные состояния ни одного из сплавов неизвестны, дальнейшие суждения не могут быть сделаны. Тем не менее расчетная энтальпия образования тройных соединений по порядку величины совпадает с экспериментальной энтальпией образования α -фазы и энтальпией образования θ -фазы.

Трехмерные фазовые составы и изотермические сечения

Известно, что Thermo-Calc обладает способностью сопоставить фазовое равновесие одновременно по пяти осям, но, похоже, эта столь необходимая особенность при рассмотрении фазовых равновесий в трех измерениях не исследовалась. Для тройной системы путем отображения по трем осям, то есть температуры и двух концентраций, можно построить

полную трехмерную фазовую диаграмму. Однако система Al-Fe-Si настолько сложна, что построенная диаграмма почти не читаема и поэтому не включена сюда. Тем не менее, стабильные диапазоны состава фаз θ , α и β показаны в трех измерениях для всего температурного диапазона на рисунке 1.26. При этом можно видеть, как границы фаз изменяются с температурой, и можно исследовать диапазон стабильности различных фаз.

Поскольку точные значения составов фаз трудно отобразить на трехмерной диаграмме, показанной ранее, изотермические сечения необходимы для более детального изучения фазовых равновесий. Например, изотермические сечения при 1000°C и 600°C показаны на рисунках 1.26 и 1.27. Изотермические сечения при других температурах могут быть легко рассчитаны.

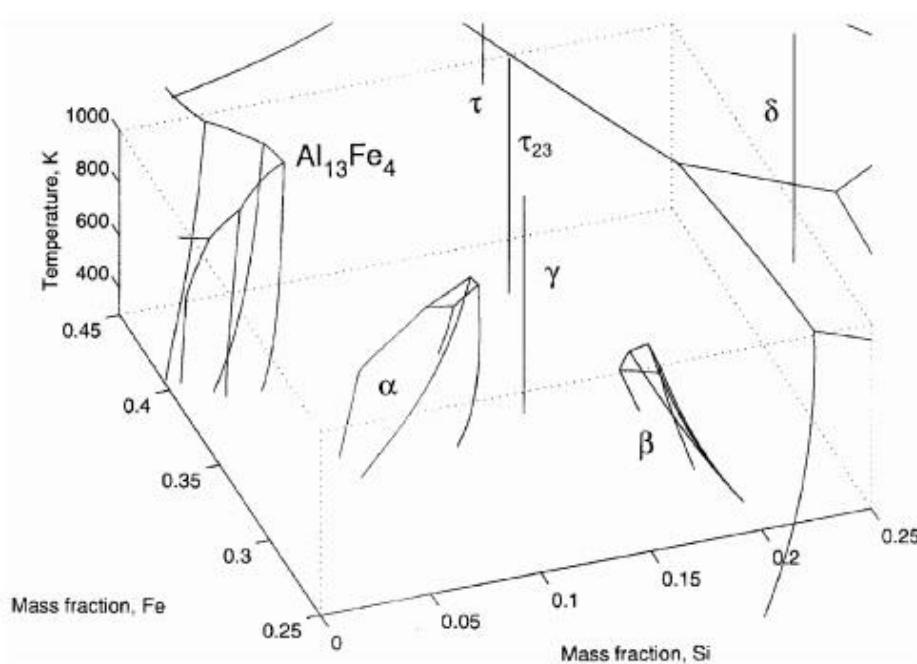


Рисунок 1.26 – Фазовые границы фаз α , β и θ показаны тремя габаритными размерами

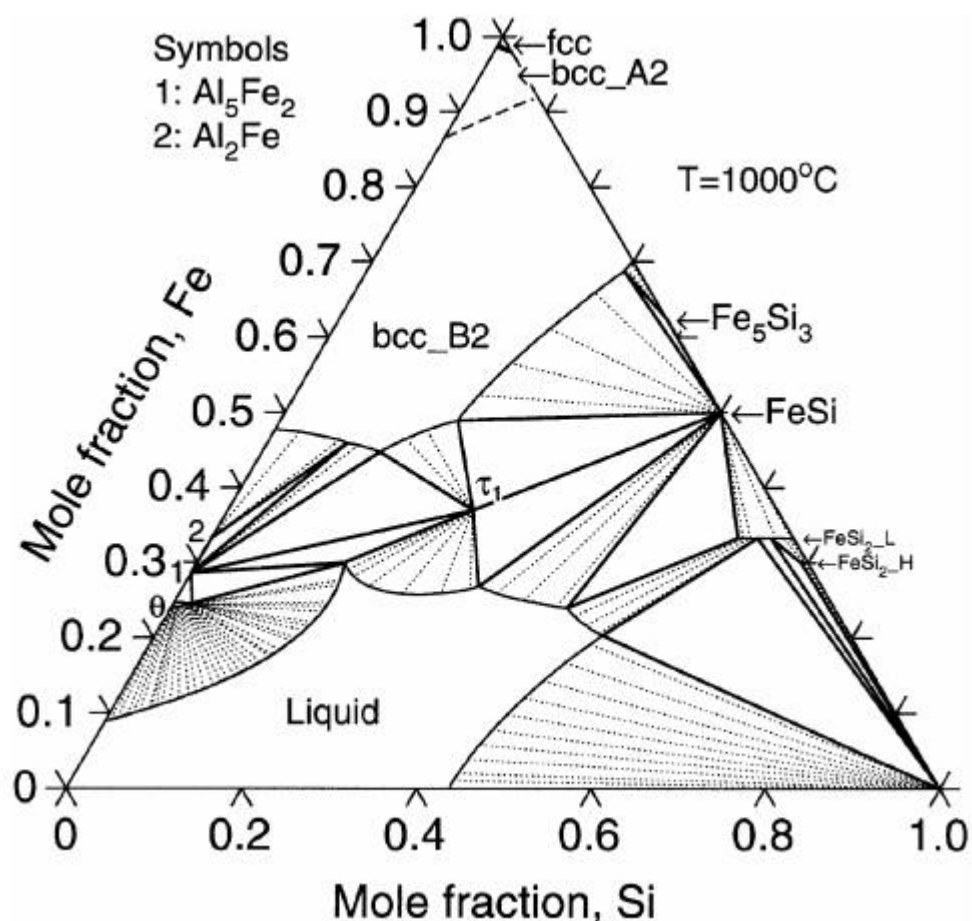


Рисунок 1.27 – Изотермический разрез при 1000°C рассчитан с учетом термодинамического описания системы. Пунктирные линии - это связующие линии.

Таблица 1.3 – ГЦК-композиции при инвариантных реакциях 0,0004 0,53 настоящий расчет (Весовой процент)

Реакция	Эксперименты [26]		Текущие расчеты	
	w_{Fe}	w_{Si}	w_{Fe}	w_{Si}
$L + \theta$ ГЦК + α	0,052	0,64	0,035	0,43
$L + \alpha$ ГЦК + β	0,04	1,00	0,022	0,74
L ГЦК + β + Si	0,01	1,65	0,004	1,68

Таблица 1.4 – Пределы растворимости ГЦК-фазы, близкой к области Al

Равновесные фазы	$T, ^\circ\text{C}$	w_{Fe} , (вес %)	w_{Si} , (вес %)	Справочный источник	
$\text{Fcc}, \theta, \alpha$	600	0.85	0.21	2	
		0.25	0.30	Настоящий расчет	
	550	0.036	0.262	36	
		0.035	0.17	37	
		0.016	0.20	13	
		0.016	0.15	Настоящий расчет	
	450	0.029	0.104	36	
		0.024	0.08	37	
		0.004	0.006	13	
		0.003	0.024	Настоящий расчет	
	$\text{Fcc}, \alpha, \beta$	600	0.85	0.66	2
			0.017	0.72	Настоящий расчет
550		0.035	0.22	37	
		0.016	0.42	13	
		0.008	0.46	Настоящий расчет	
450		0.024	0.11	37	
		0.004	0.11	13	
		0.001	0.18	Настоящий расчет	
$\text{Fcc}, \beta, \text{Si}$	550	0.032	1.38	36	
		0.030	1.10	37	
		0.008	1.30	13	
		0.002	1.37	Настоящий расчет	
	450	0.028	0.262	36	
		0.022	0.36	37	
		0.003	0.44	13	
		0.0004	0.53	Настоящий расчет	

	350	0.023	0.032	36
		0.00004	0.15	Настоящий расчет

1.3 Способы улучшения свойств наплавленного металла

Существует несколько способов улучшения механических и эксплуатационных свойств наплавленного металла.

1. «Легирование, при котором улучшения износостойкости наплавленного металла добиваются повышением содержания легирующих элементов в нем. Однако современные типы износостойких сплавов различных систем легированы рационально, что обуславливает актуальность исследования в области изменения их свойств путем целенаправленного формирования структуры другими способами, например, модифицированием» [70];

2. «Термическая обработка, которая предусматривает различные операции теплового воздействия на наплавленный металл, при котором происходит изменение его структурно-фазового состава» [71]. «Однако реализация такого процесса требует больших финансовых затрат»;

3. «Технологические приемы, обеспечивающие возможность диспергирования зерен как твердого, так и кристаллизующегося металла» [2,72-74]. «При использовании способа многопроходной наплавки термический цикл каждого последующего прохода, оказывая повторное термическое влияние на металл предыдущего слоя, как правило, приводит к измельчению зерен». «Верхний слой наплавленного металла сохраняет литую структуру, но возможен и его так называемый «самоотпуск», при котором уменьшаются напряжения, а структура становится более однородной и равновесной». «Проковка – импульсная пластическая деформация горячего, только что закристаллизовавшегося сплава дает возможность не только измельчить зерно, но и обеспечивает изменение морфологии структуры, в результате чего улучшаются его механические и эксплуатационные свойства.

Эффективны технологические приемы в виде механических воздействий на кристаллизующийся металлический расплав. К ним относятся:

- введение ультразвуковых (частота 18...22 кГц) и механических (5...100 Гц) колебаний в металл сварочной ванны);

- «электромагнитное воздействие на металлический расплав (электромагнитное перемешивание). Одной из главных причин диспергирования структуры в первом случае является разрушение растущих на фронте кристаллизации кристаллитов и формирование на их "обломках" новых зерен металла».

«Во втором случае изменение скорости перемещения расплава и траектории его движения в объемах металла, омывающих фронт кристаллизации в сварочной ванне, приводит к повышению частоты оплавления вершин растущих кристаллитов и также к формированию на них зародышей новых зерен.

Модифицирование является наиболее перспективным способом достижения высокой износостойкости наплавленного металла, позволяющим формировать необходимую структуру сплава в процессе наплавки. Этот процесс осуществляется путем введения в металлический расплав небольшого количества легирующих присадок, что приводит к существенной трансформации структуры сплава и улучшению его технологических и эксплуатационных свойств» [73-76].

«В последние годы как в литейном [77-79], так и сварочном [75, 80-82] производствах активно развиваются процессы модифицирования металла с использованием тугоплавких ультра- и нанодисперсных порошков химических соединений, которые при введении в металлический расплав обеспечивают так называемое экзогенное модифицирование и возможность целенаправленно управлять свойствами и качеством кристаллизующегося металла». «Модификаторы можно разделить на три группы». «Первая группа включает в себя растворимые добавки и термодинамически активные элементы». «В эту группу входят поверхностно-активные элементы (литий,

натрий, калий, стронций, кальций, барий, магний), способные тормозить рост кристаллов и влиять на их морфологию, в частности препятствовать развитию кристаллов игольчатой формы и способствовать сфероидизации избыточной фазы» [83]. «Также группа содержит элементы иттрий и лантан, которые имеют большую растворимость в кристаллах сплава, менее термодинамически активны по отношению к кислороду, но образуют устойчивые химические соединения с азотом и серой, способные служить центрами кристаллизации» [77]. «Ко второй группе можно отнести порошки металлов, а также тугоплавкие химические соединения, с использованием которых реализуются процессы суспензионного модифицирования» [77]. «К третьей группе относятся инокулирующие модификаторы – «холодильники», вызывающие охлаждение кристаллизующегося расплава». «Увеличенная скорость охлаждения способствует росту скорости кристаллизации и уменьшению развития ликвационных процессов, что положительно отражается на структуре и свойствах металла» [84,85]. «Наиболее перспективным способом модифицирования наплавленного металла является суспензионное модифицирование с использованием наночастиц тугоплавких химических соединений, осуществляющееся путем их введения в металлический расплав, в котором они образуют суспензии и могут служить центрами кристаллизации» [71,81,86-89]. «Примерами тугоплавких соединений являются карбиды, нитриды и бориды с высокой температурой плавления и минимальной энергией Гиббса, характеризующей их термодинамическую стойкость».

«Необходимо отметить, что в случае применения порошковых проволок с тугоплавкими микрочастицами в наполнителе определяющую роль, по всей видимости, играет именно диффузионное и электрохимическое растворение в сварочной ванне тугоплавких частиц, температура плавления которых, как правило, существенно превосходит температуру расплава». «Расплавляющиеся металлические шихта и оболочка проволоки формируют капли расплава, являющиеся носителями тугоплавких частиц и

предохраняющими их от непосредственного взаимодействия с плазмой дуги в реакционной зоне сварки». «В случае применения наночастиц тугоплавких соединений необходимо учитывать эффект понижения температуры их плавления при уменьшении размера в результате оплавления в реакционной зоне. Зависимость температуры плавления нанокристаллических частиц от их радиуса r можно представить в первом приближении уравнением» [90]:

$$T(r) = T_m (1 - \alpha/r), \quad (1.15)$$

где T_m – температура плавления массивного твердого тела; α – постоянная, зависящая от плотности и теплоты плавления материала и его поверхностной энергии.

«Критерием стойкости тугоплавких частиц в расплавах являются их контактное взаимодействие и краевой угол смачивания θ . Угол θ менее 90° свидетельствует о наличии смачивания тугоплавкого соединения данным металлом или сплавом и предопределяет их химическое взаимодействие с образованием диффузионных зон, содержащих твердые растворы и химические соединения». «И наоборот, максимальное значение угла θ свидетельствует об отсутствии взаимодействия». «При этом краевые углы смачивания чистых металлов и сплавов на их основе могут существенно отличаться» [91].

«Таким образом, минимальный угол смачивания является, с одной стороны, необходимым условием образования прочной связи между упрочняющей частицей и металлической связкой, а с другой – показателем их активного межфазного взаимодействия, которое может привести к растворению частицы и образованию хрупких химических соединений на ее границе». «При этом отмечается [92], что оптимальным для композиционных материалов после взаимодействия тугоплавкой и металлической фаз является образование взаимных ограниченных твердых растворов». «По всей видимости, при использовании макрочастиц тугоплавких соединений решающее значение приобретает высокая смачиваемость частиц расплавом, определяющая прочность сцепления частиц с матрицей, в то же время

применение микрочастиц (а тем более наночастиц) диктует необходимость ограничения интенсивности и времени их взаимодействия с расплавом для избежания их значительного растворения. Стойкость к окислению тугоплавких соединений может играть определенную роль при наплавке порошковыми проволоками». «Нагрев оболочки и наполнителя проволоки проходящим током, а также в результате теплопередачи от нагретой дугой капли металлического расплава на торце проволоки приводит к повышению температуры тугоплавких частиц, содержащихся в наполнителе, и взаимодействию их с кислородом из газовой фазы, содержащейся в микропорах наполнителя». «Интенсивность окисления определяется температурой и временем контактирования тугоплавких частиц с газовой фазой, зависящими от величины вылета электродной проволоки и скорости ее подачи». «Скорость окисления химического соединения зависит от скорости химической реакции и скорости диффузии окислителя через пленку окислов, а поэтому защитное действие пленки тем выше, чем лучше ее сплошность и меньше склонность к диффузионному проникновению». «Сплошность пленки можно оценить по отношению объема образовавшегося оксида к объему израсходованного на образование этого оксида соединения (фактор Пиллинга Бэдвордса α)». «Если $\alpha < 1$, образуется оксидная пленка с нарушением сплошности (скорость окисления подчиняется линейному закону), при $\alpha > 1$ продукты окисления тормозят дальнейшее проникновение кислорода через слой окалина (наблюдается параболический закон скорости окисления)». «При больших значениях α в окисленном слое возникают значительные внутренние напряжения, приводящие к его растрескиванию и потере защитных свойств [91]». «Эффективность применения тугоплавких химических соединений зависит от их вида, размеров и температурно-временных условий» [93]. «Условия кристаллизации наплавленного сплава и металла сварного шва при дуговой сварке и наплавке значительно отличаются от условий кристаллизации металла в процессе литья» [76]. «Во первых, в малый объем расплавленного металла сварочной ванны

непрерывно вводится тепловая энергия от высокотемпературного источника – сварочной дуги, имеющей температуру свыше 6000 °С, что превосходит температуру плавления всех тугоплавких химических соединений, приводя к их диссоциации» [76]. «В активном пятне на поверхности сварочной ванны температура расплава достигает температуры кипения металла, а границы сварочной ванны представляют собой изотермы с температурой плавления основного металла» [76]. «Это объясняет высокий градиент температуры в зоне кристаллизации сварочной ванны, который достигает величин 100...500 град/см на оси шва и 1000...2000 град/см на линии сплавления» [94]. «Во-вторых, на границе сварочной ванны уже присутствуют зародыши на поверхности частично оплавленных зерен, имеющих размерное и структурное соответствие кристаллизующемуся расплаву, поэтому размер зерна в металле шва или в наплавленном металле вблизи линии сплавления в основном определяется размером зерен основного металла» [76]. «В-третьих, в объеме сварочной ванны действуют интенсивные гидродинамические потоки, скорость которых превышает скорость наплавки» [94,95]. «Это обуславливает эффективный массообмен в расплаве, содержащем тугоплавкие химические соединения. Эти особенности процесса наплавки способствуют снижению эффективности модифицирования и затрудняют процесс целенаправленного управления формированием структуры металла» [70].

1.4. Способы нанесения постоянных кокильных покрытий

Основными способами формирования постоянных кокильных покрытий являются различные виды металлизации – напыление, наплавка. Рассмотрим наиболее целесообразные способы для нанесения постоянных кокильных покрытий.

Одним из возможных способов получения постоянных покрытий на стальных и чугунных металлических формах является напыление. Этот

способ нанесения покрытий включает в себя много разновидностей, таких как: плазменное, газопламенное, детонационное и электродуговое напыление [96]. Рассмотрим сущность, а также достоинства и недостатки каждого из предложенных способов.

Газопламенное напыление – это процесс, при котором материал в виде проволоки или порошка плавится в источнике тепловой энергии, образующемся в результате горения смеси кислород + горючий газ. «Газопламенное напыление в зависимости от состояния напыляемого материала может быть трех типов: напыление проволокой, прутком, порошком. На рисунке 1.28 показан принцип газопламенного напыления проволокой, аналогично напылению прутком. В обоих случаях напыляемый материал, имеющий форму прутка или проволоки подают через центральное отверстие горелки и расплавляют пламенем горючей смеси. Расплавленные частицы металла подхватываются струей сжатого воздуха и в мелко распыленном виде направляются на поверхность изделия» [2].

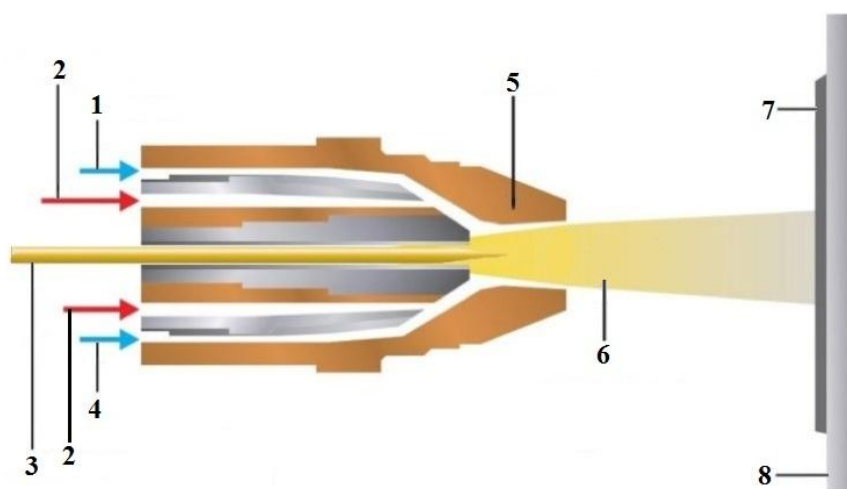


Рисунок 1.28 – Схема газопламенного напыления проволокой или прутком
1 – сжатый воздух; 2 – ацетилено-кислородная или пропано-кислородная горючая смесь; 3 – проволока или пруток; 4 – сжатый воздух; 5 – сопло;
6 – поток частиц; 7 – покрытие; 8 – основной материал;

«При напылении порошком последний поступает в горелку сверху из бункера через отверстие, разгоняется потоком транспортирующего газа

(смесь кислорода с горючим газом) и на выходе из сопла попадает в пламя, где происходит его нагрев. Увлекаемые струей горячего газа частицы порошка попадают на напыляемую поверхность. В порошковых горелках, как и в проволочных, подача напыляемого материала в пламя и разгон образующихся расплавленных частиц могут осуществляться струей сжатого воздуха» [2]. Температура пламени при газопламенном напылении находится на уровне около 3000 К [3].

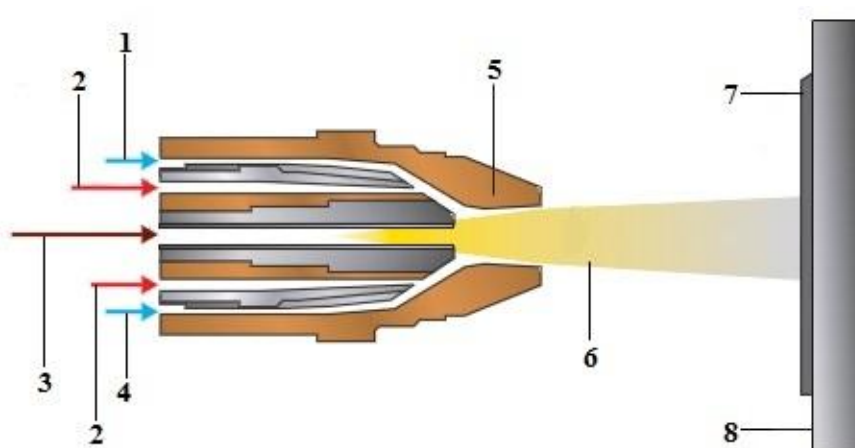


Рисунок 1.29 – Схема газопламенного напыления порошком

1 – сжатый воздух; 2 – ацетилено-кислородная или пропано-кислородная горючая смесь; 3 – порошок и транспортирующий газ; 4 – сжатый воздух; 5 – сопло; 6 – поток частиц; 7 – покрытие; 8 – основной материал;

К достоинствам данного способа относятся: простота способа; низкая стоимость оборудования и затраты на эксплуатацию; возможность нанесения покрытий из неметаллических материалов; возможность получения многокомпонентных покрытий (путем смешивания порошков различного состава). Недостатками данного способа являются: низкий коэффициент использования энергии газопламенной струи на нагрев порошка или проволоки (2-12%); невозможно нанесение покрытия из тугоплавких материалов с температурой плавления более 3000 К; наличие пористости (обычно в пределах 5-25% которая препятствует применению покрытий в коррозионных средах без дополнительной обработки); недостаточная в

некоторых случаях прочность сцепления покрытия с основным материалом (5-45 МПа) при испытании на нормальный отрыв.

Плазменное напыление. Принцип плазменного напыления показан на рисунке 1.30. «Между катодом и медным водоохлаждаемым соплом, служащим анодом, возникает дуга, нагревающая поступающий в сопло горелки рабочий газ, который истекает из сопла в виде плазменной струи. В качестве рабочего газа используют аргон или азот, к которым иногда добавляют водород. Порошковый наплавочный материал подается в сопло струей транспортирующего газа, нагревается плазмой и с ускорением переносится на поверхность основного материала для образования покрытия» [2]. Температура факела при плазменном напылении равна 8000 – 25000 К это позволяет получать покрытия из любых тугоплавких материалов. Покрытия, полученные методом плазменного напыления, обладают высокой плотностью. Также достоинствам данного способа можно отнести возможность регулирования температуры и скорости плазменной струи путем выбора формы, диаметра сопла и режима напыления. К недостаткам можно отнести – низкая производительность процесса; высокая стоимость оборудования и большие эксплуатационные затраты; наличие пористости (обычно в пределах 5—25 %), которая препятствует применению покрытий в коррозионных средах без дополнительной обработки; недостаточная в некоторых случаях прочность сцепления покрытия с основным материалом (80-100 МПа) при испытании на нормальный отрыв. [2].

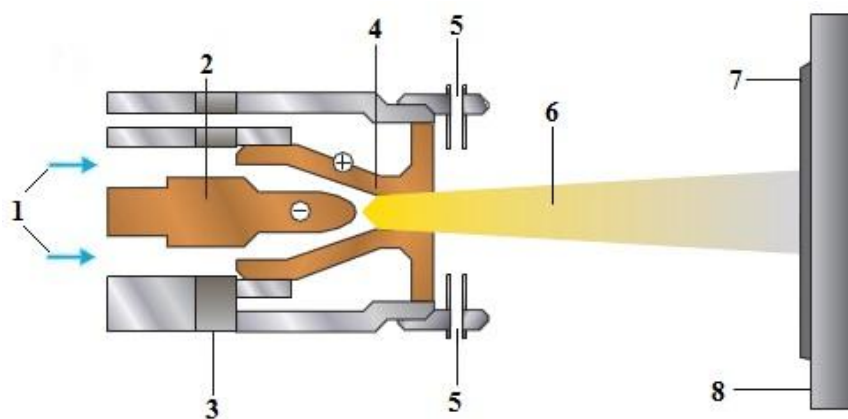


Рисунок 1.30 – Схема плазменного напыления

1 – место ввода плазмообразующего газа; 2 – катод; 3 – изолятор;
4 – водоохлаждаемое сопло (анод); 5 – место ввода порошка; 6 – поток частиц;

7 – покрытие; 8 – основной материал;

Принцип детонационного напыления покрытий основан на взрыве горючей газообразной смеси. При взрыве образуется ударная волна и выделяется большое количество тепла. Принципиальная схема детонационного напыления показана на рисунке 1.31. Установка состоит из металлического ствола детонационной пушки, обычно диаметр этого ствола достигает до 25 мм. В камеру этого ствола подаются газовые смеси, приведенные в таблице 1.5, но все-таки обычно применяют смесь кислород-ацетилен. Затем через специальное отверстие в камере ствола, азотом при давлении от 2 до 5 атмосфер выталкивается порошок напыляемого материала, например карбид вольфрама. Порошок напыляемого материала должен иметь определенный размер зерна не более 40-60 мкм, чтобы он находился в струе азота во взвешенном состоянии. Горючую газовую смесь поджигают электрическим разрядом. В результате взрыва порошок разогревается, а ударная волна направляет частицы порошка на деталь. При детонационном напылении частицы порошка получают большую кинетическую энергию, поэтому движутся с очень большой скоростью. Например, при использовании смеси кислорода и ацетилена в строго определенных пропорциях на расстоянии 75 мм от среза ствола скорость частиц может достигать 800 м/с [96].

При попадании частиц порошка на обрабатываемую деталь, помещенную на таком расстоянии, будет выделяться большое количество тепла, и температура напыляемого порошка может достигать от 3000 до 4000°C. За один цикл обработки наносится покрытие толщиной от 5 до 6 мкм [96].

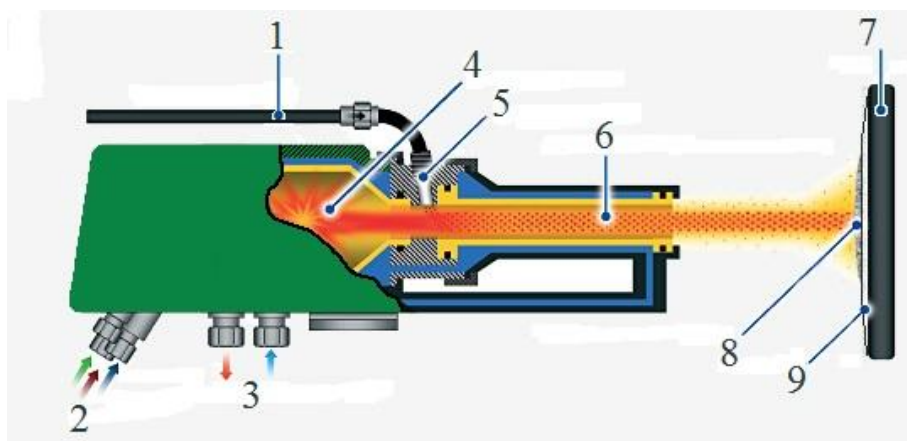


Рисунок 1.31 – Схема детонационного напыления

1 – подвод напыляемого порошка; 2 – подвод горючего газа; 3 – подвод и отвод охлаждающей жидкости; 4 – камера сгорания; 5 – место ввода порошка; 6 – поток частиц; 7 – основной материал; 8 – место столкновения частиц с поверхностью детали; 9 – покрытие

Таблица 1.5. Горючие смеси и их температура горения [96].

Горючая смесь	Температура горения, °С	Горючая смесь	Температура горения, °С
Кислород-ацетилен	3100	Воздух-ацетилен	2325
Кислород-бутан	3100	Воздух-водород	2055
Кислород-пропан	2760	Воздух-каменно-угольный газ	1530
Кислород-водород	2700		

Достоинствами детонационного напыления являются [96-98]: «возможность нанесения покрытий на изделия практически без ограничения их размеров при наличии средств механизации и обеспечении правил техники безопасности»; «возможность управлять химическим составом продуктов детонации (восстановительный, нейтральный, окислительный) и энергетическими характеристиками процесса за счет регулирования газового режима»; получение покрытий с пористостью от 0,5 до 1,5%; отсутствие деформации на напыляемой поверхности. Недостатками данного способа являются [96-98]: «высокий уровень шума в помещении, где производится детонационное напыление покрытий, достигающий 140 дБ»; «наличие

продуктов сгорания смеси горючий газ — кислород с образованием вредных компонентов (СО, углеводороды, оксиды азота)»; «наличие концентрации взвешенных в воздухе частиц напыляемого порошка размером 5—150 мкм >150 мг/м³». «В связи с перечисленными особенностями все детонационное оборудование необходимо размещать в специальных помещениях производственного участка» [96-98].

Электродуговое напыление или же по-другому электродуговая металлизация является еще одной разновидностью формирования покрытия способом напыления. В отличие от газопламенного, детонационного напыления при данном способе расплавление металла осуществляется за счет электрической дуги. Электрическая дуга может возбуждаться переменным или постоянным током. Но при использовании переменного тока дуга горит неустойчиво и сопровождается большим шумом. При использовании постоянного тока характер работы электрической дуги спокойный, устойчивый. Напыляемый материал имеет мелкозернистую структуру [96]. Принципиальная схема электродугового напыления представлена на рисунке 1.32.

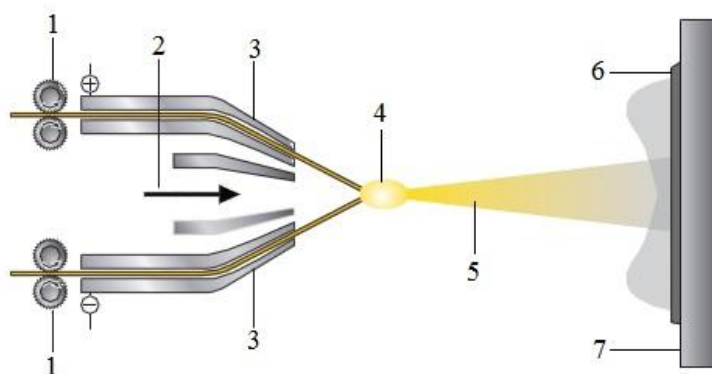


Рисунок 1.32 – Принципиальная схема электродугового напыления

- 1 – ролики для подачи проволоки; 2 – транспортирующий газ;
3 направляющие для подвода электродных проволок; 4 – дуга; 5 – поток частиц; 6 – покрытие; 7 – основной металл

На одной части металлатора устанавливают направляющие, через которые производится подача двух проволок напыляемого металла. Между концами этих проволок возбуждается электрическая дуга. В центральной части металлатора имеется сопло, через которое подается сжатый воздух. Поток воздуха срывает с концов поверхностей электродных проволок частицы расплавленного металла и уносит их к напыляемой поверхности. Обычно диаметр используемых проволок составляет от 0,8 до 2,0 мм.

Основными преимуществами электродугового напыления является: высокая производительность процесса; возможность применения разнородных проволок позволяет наносить сплавы; высокая прочность сцепления (адгезия) покрытия с основным металлом (10 МН/м^2). Недостатки данного процесса: перегрев и окисление напыляемого материала; большое количество теплоты, выделяемое при горении дуги, приводит к значительному выгоранию легирующих элементов, входящих в напыляемый сплав (например, содержание углерода в материале покрытия снижается на 40-60 %, а кремния и марганца на 10-15 %). Поэтому это необходимо иметь в виду при металлзации и использовать проволоки с повышенным содержанием легирующих элементов [96].

Также не менее перспективным способом нанесения покрытий является наплавка, которая включает в себя различные способы нанесения покрытий. Рассмотрим наиболее целесообразные для нанесения защитных покрытий металлических форм.

Аргонодуговая наплавка плавящимся электродом в среде защитного газа. Принцип аргонодуговой наплавки показан на рисунке 1.33. Сущность способа заключается в том, что в зону дуги поступает аргон, который служит в качестве защиты сварочной ванны. В процессе горения дуги выделяемое ею тепло расплавляет присадочный и основной металл. Преимуществами данного способа нанесения покрытий являются: высокая производительность процесса наплавки, легко поддается механизации и автоматизации,

возможность нанесения покрытия на детали сложной формы. К недостаткам можно отнести разбрызгивание электродного металла.

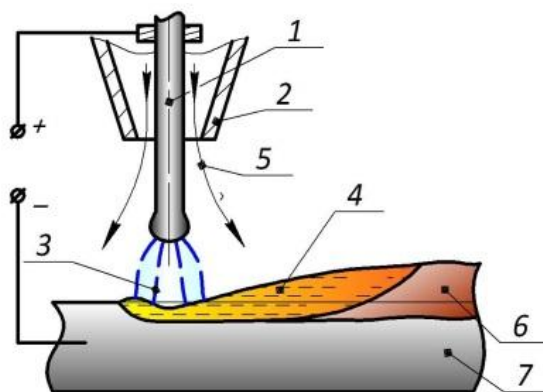


Рисунок 1.33 – Схема процесса аргодуговой наплавки плавящимся электродом

1 – электродная проволока; 2 – сопло; 3 – сварочная дуга; 4 – сварочная ванна; 5 – защитный газ; 6 – наплавленный металл; 7 – основной материал

Аргодуговая наплавка неплавящимся электродом в среде защитного газа. Принцип аргодуговой наплавки показан на рисунке 1.34. В процессе горения дуги она расплавляет основной металл, образуя сварочную ванну. Присадочный материал подается в расплавленную сварочную ванну, тем самым присадочный материал расплавляется и формируется наплавленный слой. Достоинствами этого способа являются – малое разбрызгивание присадочных материалов, хорошее качество и формирование наплавленного покрытия. К недостаткам можно отнести то что, в наплавленном покрытии содержится большая доля основного металла.

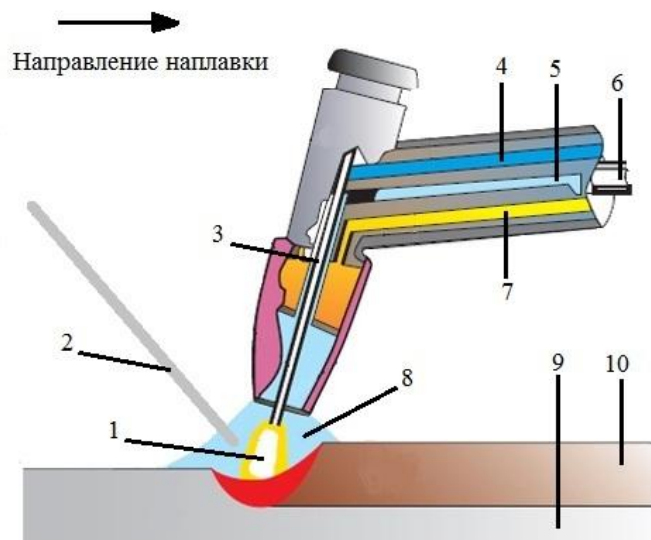


Рисунок 1.34 – Схема процесса аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом

1 – дуга; 2 – присадочный материал; 3 – неплавящийся электрод; 4 – подвод охлаждающей жидкости; 5 – место ввода защитного газа; 6 – место подвода тока; 7 – отвод охлаждающей жидкости; 8 – защитная газовая атмосфера; 9 – основной металл; 10 – наплавленный металл

Аргонодуговая наплавка может осуществляться как слева направо (ввод присадочной проволоки осуществляется в хвостовую часть сварочной ванны) так и справа налево (ввод присадочной проволоки осуществляется в переднюю часть сварочной ванны). В ходе проведения экспериментов установлено, что наилучшее качество покрытия наблюдается при наплавке слева направо (т.е присадочная проволока поступает в хвостовую часть сварочной ванны).

Плазменная наплавка. На рисунке 1.35 показан принцип плазменной наплавки. Источником теплоты для расплавления присадочного материала является двухдуговой разряд. Одна дуга (маломощная) горит между неплавящимся электродом 4 и соплом 3, вторая (основная) – между неплавящимся электродом и проволокой 8. Защитный газ подается по соплу 2. Основной металл разогревается теплотой перегретого расплавленного металла проволоки и плазменной дугой. Изменяя при помощи сопротивления

7 величину тока плазменной дуги и силу тока проходящего по проволоке, а также устанавливая необходимое расстояние от изделия до горелки и торца проволоки, можно регулировать долю основного металла и производительность процесса. Плазменная наплавка по этому способу может выполняться как на прямой, так и на обратной полярности постоянного тока. При прямой полярности процесс ведут как с включением основного металла в сварочную цепь, так и без него. Дуга, горящая между неплавящимся электродом и изделием, служит только для дополнительного подогрева основного металла с целью улучшения смачивания его поверхности расплавом. При обратной полярности всегда горят две дуги: между неплавящимся электродом и изделием, а также между неплавящимся электродом и проволокой. Дуга в системе «неплавящийся электрод – изделие» обеспечивает катодную очистку поверхности основного металла и сварочной ванны от окислов, и загрязнений. В обоих случаях при правильном ведении процесса наплавки передача тепла происходит главным образом через жидкий присадочный металл, переходящий в виде капель с проволоки на изделие в перемещающуюся по его поверхности сварочную ванну. Проплавление основного металла меньше при прямой полярности, но многие металлы и сплавы, образующие при нагреве тугоплавкие оксиды (к примеру, жаропрочные сплавы на основе никеля) не удастся наплавлять на прямой полярности без специальных технологических приемов [98].

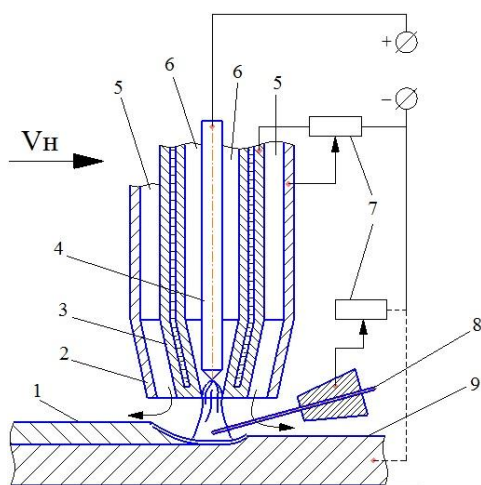


Рисунок 1.35 – Схема процесса плазменной наплавки с применением присадочной проволоки

- 1 – наплавленное покрытие; 2 – сопло; 3 – водоохлаждаемое сопло;
4 – неплавящийся электрод; 5 – место ввода защитного газа; 6 – место ввода плазмообразующего газа; 7 – реостат; 8 – присадочная проволока;
9 – основной металл

Также при плазменной наплавке в качестве присадочного материала используют порошки (Рисунок 1.36). Плазменно-порошковая наплавка обеспечивает высокую производительность процесса и качественный наплавленный металл при минимальном проплавлении за счет изменения соотношения между тепловой мощностью дуги, количеством и температурой подаваемого в сварочную ванну ли плазменную дугу порошка. В способе наплавки с вдуванием гранулированного металлического порошка в плазменную дугу нагрев порошка и изделия осуществляется дугой прямого действия. Косвенная дуга выполняет вспомогательные функции [98].

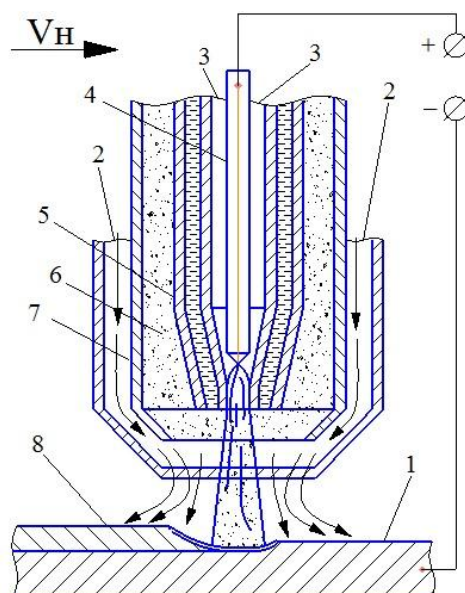


Рисунок 1.36 – Схема процесса плазменной наплавки с вдуванием порошка в дугу

1 – основной металл; 2 – место ввода защитного газа; 3 – место ввода плазмообразующего газа; 4 – неплавящийся электрод; 5 – водоохлаждаемое сопло; 6 – порошок с транспортирующим газом; 7 – сопло; 8 – наплавленное покрытие

Достоинства способа плазменной наплавки – высокое качество наплавленного покрытия, малая глубина проплавления основного металла при высокой прочности сцепления. К недостаткам можно отнести – невысокая производительность процесса, необходимость в сложном дорогостоящем оборудовании.

Альтернативным способом получения интерметаллидных покрытий на основе алюминидов никеля и железа может быть процесс сварки (наплавки) в защитных газах с дополнительной холодной присадкой. Суть данного способа заключается в том, что дополнительная холодная проволока вводится в сварочную ванну, получившуюся в результате плавления электродной проволоки и основного металла. Схема процесса сварки (наплавки) в защитных газах с дополнительной холодной проволокой изображена на рисунке 1.37. [99]

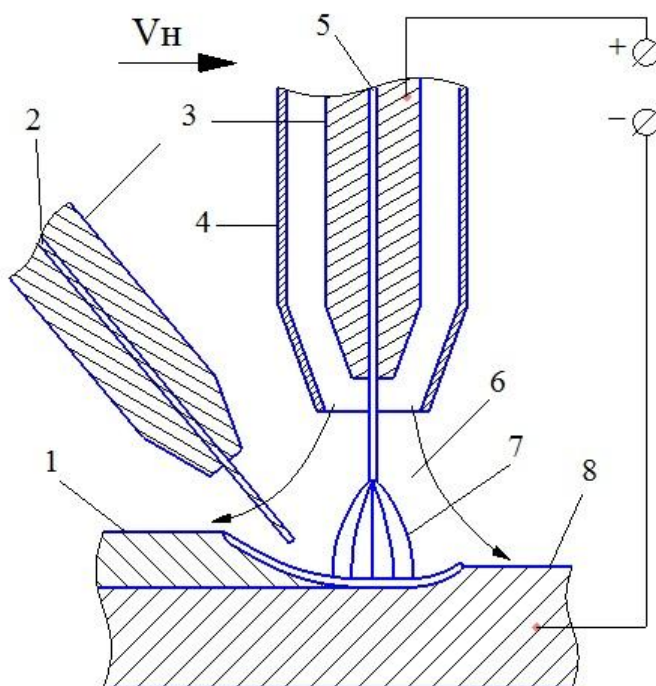


Рисунок 1.37 –Схема процесса сварки (наплавки) в защитных газах с дополнительной холодной проволокой

1 – наплавленное покрытие; 2- присадочная проволока; 3 – наконечник; 4 – сопло; 5 – электродная проволока; 6 – защитная атмосфера; 7 – сварочная дуга; 8 – основной металл

Двухдуговая наплавка. На рисунке 1.38 представлен принцип двухдуговой наплавки. Сущность способа двухдуговой наплавки заключается в использовании двух горелок закрепленных на подвижном портале, через сопло одной горелки подается никелевая проволока, а через сопло другой горелки алюминиевая электродная проволока. В качестве электродных компонентов могут быть использованы любые другие электродные проволоки. В процессе горения дуги проволоки перемешиваются в сварочной ванне, и формируется наплавленный слой. Для защиты сварочной ванны применяется аргон, таким образом, дуга горит в струе защитного газа, который защищает зону сварки. Достоинствами двухдуговой наплавки является – высокая производительность процесса, низкая стоимость оборудования и наплавочных материалов, высокая прочность сцепления наплавленного покрытия и основного металла. В качестве источников питания могут служить два маломощных источника, в отличие от наплавки одной дугой. К недостаткам можно отнести – разбрызгивание электродных проволок, сложная система управления процессом.

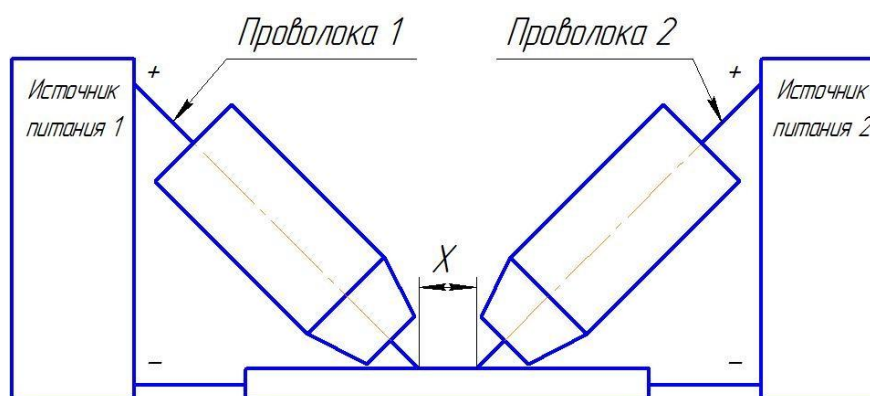


Рисунок 1.38 –Схема процесса двухдуговой наплавки

Проведя анализ указанных выше способов, было установлено, что всеми из представленных выше способов, возможно, получать интерметаллидные покрытия. Однако ввиду особенностей каждого способа был выбран наиболее целесообразный по экономическим показателям, а также исходя из производительности способа. Учитывались и такие характеристики как: прочность сцепления покрытия с основным металлом, наличие пористости в нанесенном покрытии, однородность химического состава наплавленного покрытия и качество покрытия.

В данной работе проведена оценка влияния легирующих элементов поэтому выбрано несколько способов нанесения покрытий. В качестве способов нанесения были выбраны двухдуговая наплавка, аргонодуговая наплавка плавящимся и неплавящимся электродом. Использование разных способов нанесения покрытий обусловлено невозможностью применения одного способа для введения различных материалов таких как: проволока, порошок, флюс.

Таким образом, задачами работы являются:

- 1) Разработка методики для наплавки покрытий на основе алюминидов железа
- 2) Исследование процессов формирования, химического и фазового состава, структуры и свойств наплавленных покрытий на основе алюминидов железа.
- 3) Исследование влияния легирующих элементов на процессы формирования и свойства наплавленных сплавов системы железо-алюминий.

2 Методика исследования процессов и свойств наплавки постоянных кокильных покрытий

2.1 Методика исследования процессов наплавки

Наплавка интерметаллидных покрытий проводилась с использованием таких способов как: двухдуговая наплавка, аргонодуговая наплавка плавящимся и неплавящимся электродом.

Исследования процессов двухдуговой наплавки покрытий системы Fe-Al осуществлялись при помощи специально сконструированной лабораторной установки, состоящей из: рамы с направляющими рельсами; подвижного портала с механизмами для закрепления и регулирования двух горелок (Рисунок 2.1); двух источников питания. Данная установка позволяет осуществлять двухдуговую наплавку в автоматическом режиме. Зажигание дуг происходит с пульта, а включение портала, направление движения и скорость передвижения портала осуществляется с блока управления.



Рисунок 2.1 – Установка для автоматической двухдуговой наплавки

«Рама установки размером 800×350 мм крепится перпендикулярно стене специальными кронштейнами. На раме закреплена направляющая серии HG длиной 700 мм» [100].

«Механизм позиционирования предназначен для обеспечения качества процесса наплавки путем изменения геометрии ввода электродных проволок в место наплавки и позволяет регулировать вылет электрода; угол ввода присадочных проволок; расстояние между дугами» [100].

«Для наплавки использовались две сварочные горелки ТВІ» [100]. Регулировка положения сварочных горелок осуществлялась при помощи специализированного исполнительного механизма линейного перемещения с низким люфтом передвижения. Рабочий ход механизма составляет 100 мм. К данному механизму крепится пластина с пазами для перемещения хомутов. Хомуты предназначены для закрепления горелок, с их помощью осуществляется регулировка положения горелок.

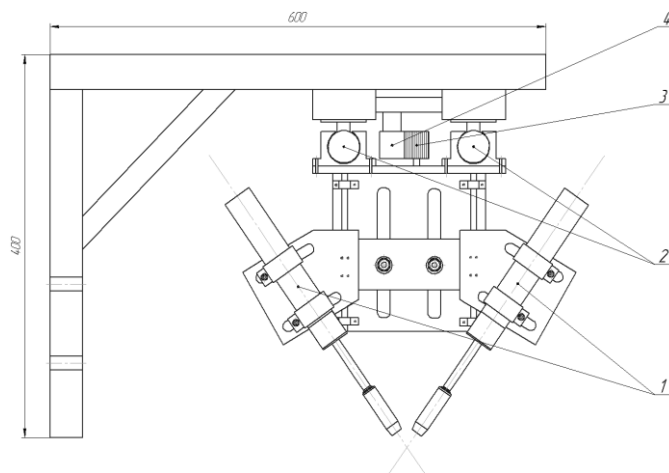


Рисунок 2.2 – Схема установки для автоматической двухдуговой наплавки
1 – вертикальные горелки; 2 – направляющие; 3 – зубчатая шестерня; 4 –
зубчатая рейка.

Для наплавки использовали образцы из стали марки Ст3 размером 150×150 мм и толщиной 10 мм. В качестве электродных компонентов использовались сварочные проволоки Св-А8 диаметром 1,2 мм; ER70S-6 (аналог Св08Г2С) диаметром 1,2 мм (однако отличие от отечественного аналога состоит в том, что проволока ER70S-6 имеет медное покрытие необходимое для получения максимального токопроводящего контакта) и проволока НП2 диаметром 1,2 мм.

Источниками питания для наплавки служили два универсальных сварочных источника Megatronic BDH 550 (Рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Сварочный полуавтомат Megatronic BDH 550

Режимы наплавки варьировались в широких пределах. Скорость наплавки покрытий на основе железо-алюминий составляла от 0,09 до 0,15 м/мин. Скорость подачи электродных проволок при наплавке покрытий на основе Fe-Al составляла: скорость подачи стальной электродной проволоки была от 4 до 10 м/мин, алюминиевой электродной проволоки от 4 до 10 м/мин, напряжение на дуге было – для стальной электродной проволоки от 17,5 до 30,0 В, а для алюминиевой электродной проволоки от 11,5 до 30,0 В.

Все режимы двухдуговой наплавки устанавливались при помощи блоков настройки сварочных источников и блока управления перемещения портала.

Исследования аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом в среде защитных газов проводили на специальной сконструированной установке (Рисунок 2.4). Которая представляет собой установку портального типа с двухкоординатной осью перемещения. На которой закреплена аргонодуговая горелка. При использовании данной установки возможно производить наплавку как одной так и двумя проволоками.

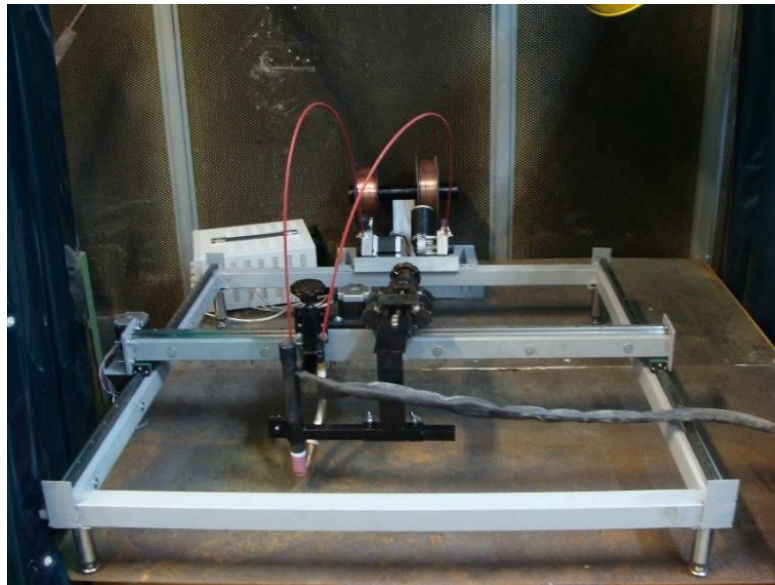


Рисунок 2.4 – Автоматическая установка для аргодуговой наплавки неплавящимся электродом с подачей присадочной проволоки

«Перемещение горелки осуществляется при помощи шагового двигателя» [100]. «Который входит в зацепление с зубчатой рейкой, установленной на оси и зубчатой шестерни, которая установлена на валу двигателя» [100]. «Управление шаговыми двигателями осуществляется специализированными приводами, собранными в едином блоке управления, состоящем из программируемого контроллера SMC-3; программируемого блока управления SMSD-3.0 и блока питания» [100].

«Механизм позиционирования позволяет регулировать длину дуги, угол ввода присадочных проволок, высоту ввода присадочных проволок» [100].

«Для наплавки использовали сварочную горелку AUT-TIG 400W фирмы Abicor-BenseL» [100]. «Для регулировки положения сварочной горелки применяли механизм, состоящий из специализированного исполнительного механизма линейного перемещения с низким люфтом передвижения» [100]. «Его рабочий ход составляет 150 мм.» [100]. «К данному механизму крепится кронштейн для регулировки положения горелки с двумя осями, который позволяет в процессе подготовки к наплавке

выставить длину сварочной дуги и положение горелки относительно точки ввода присадочных проволок» [100].

«Оборудование для подачи присадочной проволоки состоит из подающего механизма с двигателем постоянного тока типа 45402BVE фирмы TVi Industries GmbH» [100]. «Применение подающего механизма с шаговым двигателем позволяет снизить стабильную минимальную скорость подачи до 0 и работать в диапазоне скоростей подачи от 0 до 6 м/мин, что необходимо для введения легирующих элементов в состав наплавленного металла в минимально необходимом количестве» [100].

Источником питания служил сварочный инвертор «Сварог TIG 315 AC/DC» (Рисунок 2.5). С диапазоном регулирования сварочного тока в пределах от 1 до 315 А.



Рисунок 2.5 – Сварочный источник «Сварог TIG 315 AC/DC»

Регулировка режимов наплавки осуществлялась при помощи блока настройки сварочного источника и блока управления перемещения портала (Рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Блок управления перемещения портала

1- регулировка перемещения портала по оси «X»; 2 – регулировка перемещения портала по оси «Y»; 3 – регулировка скорости подачи присадочной проволоки

Режимы аргонодуговой наплавки находились в следующих пределах: скорость наплавки составляла 0,15 м/мин. Скорость подачи присадочных проволок изменялась от 0,5 м/мин до 6 м/мин. Наплавку покрытий производили на постоянном токе прямой полярности с использованием вольфрамового электрода. Ток дуги при этом составлял $I=270-300$ А, напряжение на дуге было $U=15$ В.

Для наплавки применялись следующие марки проволоки: Св-А8, Св-АК5, Св-АК12, А199.5Тi, А1Мg4,5МnZr. Диаметр присадочных проволок $d_{п/п} = 1,2$ мм. Присадочная проволока подавалась в хвостовую часть сварочной ванны (Рисунок 2.7) для наилучшего формирования покрытия. Наплавка производилась на стальные пластины (сталь 20). В качестве защитной среды использовали аргон высокой чистоты, расход защитного газа равен 12 л/мин.

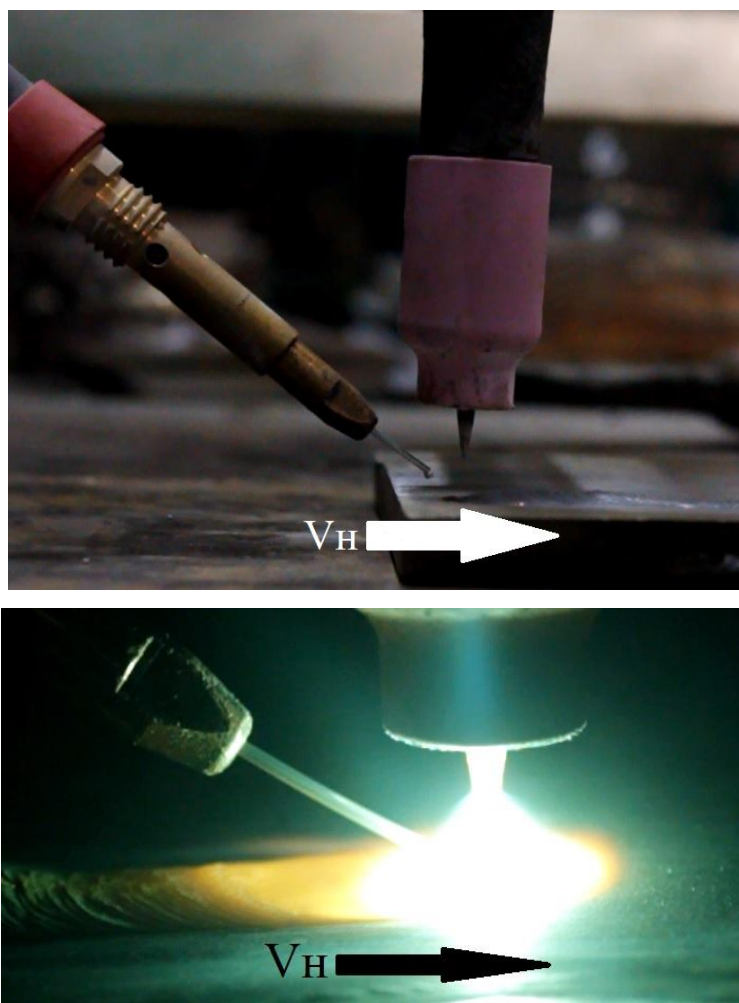


Рисунок 2.7 – Схема ввода присадочной проволоки

2.2 Методика исследования геометрических параметров наплавленных покрытий

Измерения геометрических параметров наплавляемых валиков измерялись на макрошлифах и на наплавленных образцах порезанных в поперечном сечении».

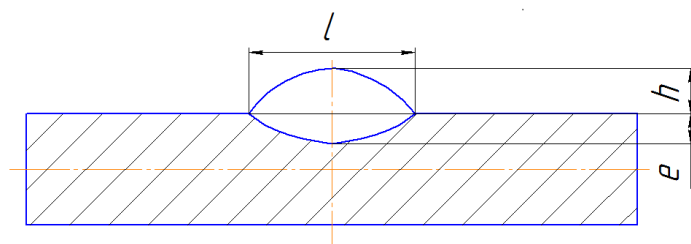


Рисунок 2.10 – Схема измерения геометрических параметров шва

«Измерения проводились при помощи программы Universal Desktop Ruler с заданием масштаба на фотографии и дальнейшем измерении геометрических параметров наплавленных валиков (Рисунок 2.11). Также при анализе микро и макро структур обработка результатов и измерение объема включений производились в программе Universal Desktop Ruler задавая масштаб с последующим измерением площади включений».

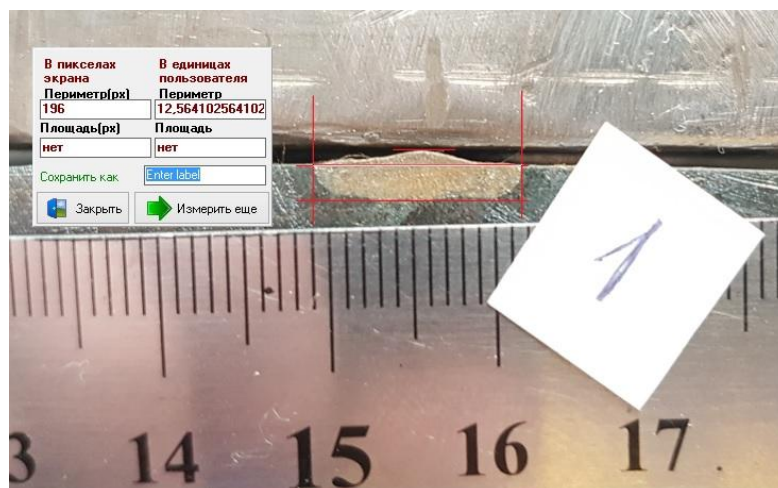


Рисунок 2.11 – Измерение геометрических параметров при помощи программы Universal Desktop Ruler

2.3 Методика исследования химического состава наплавленных покрытий

«Анализ химического состава проводился методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) основан на регистрации различных типов сигналов, генерируемых в образце при сканировании его поверхности сфокусированным электронным зондом» [100]

«Рентгеноспектральный анализ проводился в условиях ОАО «АВТОВАЗ» на комплексе сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP (ZEISS, Германия) с блоками рентгеновского энергетического спектрометра INCA Energy-300 и рентгеновского волнового спектрометра INCA Wave-500» [100].

«Образцы для исследований представляли собой шлифованные поверхности поперечного сечения наплавки из покрытий на основе никель-алюминий и железо-алюминий на пластине из Ст3 (Рисунок 2.12)» [100].



Рисунок 2.12 – Образцы для исследования химического состава

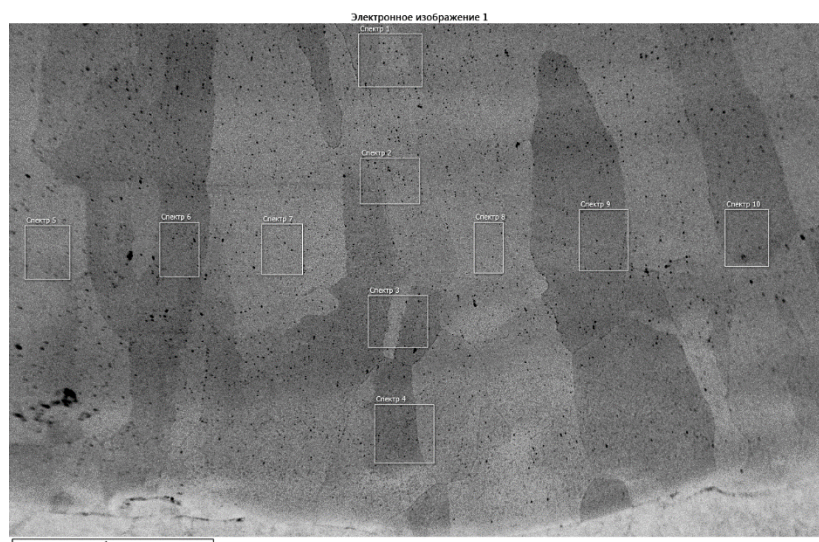


Рисунок 2.13 – Схема выбора точек для исследования химического состава

2.4 Методика исследования механических и эксплуатационных свойств наплавленных покрытий

2.4.1 Методика исследования механических свойств наплавленных покрытий

Твердость наплавленных покрытий измеряли в соответствии с ГОСТ 9013-59

(ИСО 6508-86) Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу. Измерения проводились по шкале HRC. Измерения проводили на твердомере HBRV – 187.5 (Рисунок 2.14).



Рисунок 2.14 – Универсальный твердомер HBRV – 187.5

2.4.2 Методика исследования эксплуатационных свойств наплавленных покрытий

Износостойкость определялась способностью поверхностных слоев противостоять внедрению абразивных частиц [100]. Сущность испытания заключается в изготовлении эталонного образца с определенными размерами изнашиваемой поверхности. По аналогии изготавливается образец с наплавленным покрытием которое в последующем и будет испытываться на износ. Затем производят изнашивание эталонного материала, после чего определяют изменение линейных размеров образца после износа. Затем в аналогичных условиях изнашивают и испытуемый образец. Определяют его

линейный износ и по соотношению двух линейных износов судят об износостойкости материала. Расчет относительной износостойкости производят в соответствии с формулой 1.2. Чтобы узнать степень износа были подготовлены образцы из стали 45 [100].

Для исследования износостойкости была применена экспериментальная установка, позволяющая обеспечивать стабильную нагрузку на исследуемый образец (Рисунок 2.15) [100].

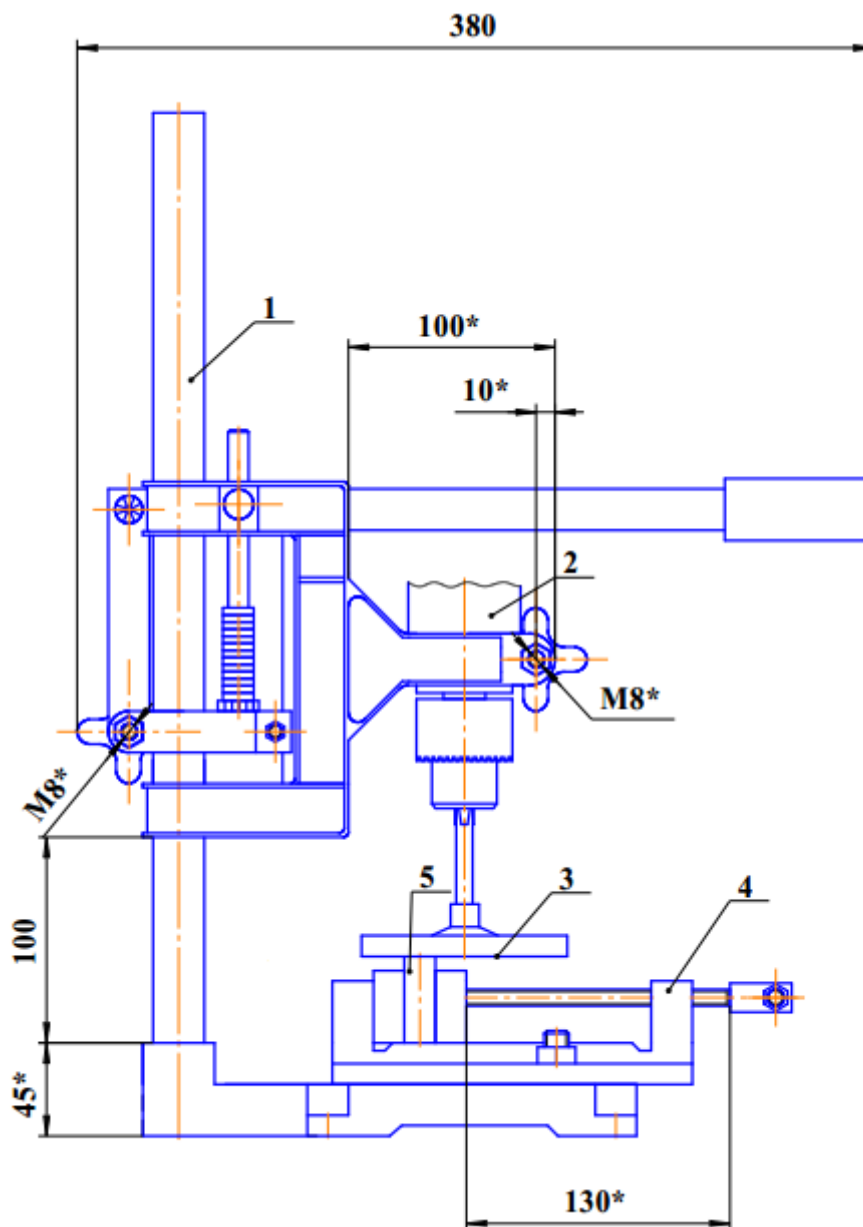


Рисунок 2.15 – Установка для испытания износостойкости наплавленных образцов [100]

Установка состоит из станины 1 с закрепленным приводом 2, соединенным с металлическим диском 3. Металлический диск снабжен зажимами, с помощью которых на нем крепится абразивная шкурка. На станине под диском расположены тиски 4 для установки испытуемых образцов 5. Установка снабжена таймером, позволяющим задавать необходимое время испытаний. Давление на образец при испытании регулируется установкой грузов на рычаг [100].

Износостойкость при абразивном изнашивании выражается в виде относительной износостойкости [100]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_{\text{э}}}{\Delta l_{\text{м}}}, (2.1)$$

где:

$\Delta l_{\text{э}}$ – линейный износ эталона;

$\Delta l_{\text{м}}$ – линейный износ испытываемого материала.

Износ образцов измеряли штангенциркулем ШЦ-1 со значением отсчета по нониусу 0,1 мм».

Жаростойкость наплавленных покрытий оценивалась в соответствии с ГОСТ 6130-71 Методы определения жаростойкости. Оценка жаростойкости проводилась по весовому методу. Сущность которого заключается в выдержке образцов при определенной температуре с последующим взвешиванием образцов через определенные промежутки времени. Температура испытания была выбрана в соответствии со справочными данными приведенными в книге - Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. Температура испытания равна 950°C. Время выдержки составляло 3000 часов. Через каждые 250 часов выдержки в печи образцы извлекали и очищали от окалины и взвешивали. По полученным данным были построены графики зависимости изменения массы образцов от времени выдержки в печи при определенной температуре [101].

Растекание и смачивание припоя по наплавленной интерметаллидной поверхности проводились в соответствии с ГОСТ 23904-79 Пайка. Методы определения смачивания материалов припоями. Испытания смачивания и растекания проводили при температурах от 700 до 950°C. С интервалом температуры через каждые 50°C. Для активации поверхности использовали флюс Nocolok, а также флюс системы NaCl-NaF-Na₃AlF₆. Образцы выдерживали в печи сопротивления в течение 10 минут.

Эрозионная стойкость при литье — это способность покрытия не растворяться при работе в контакте с расплавленным металлом. Для литья алюминия и алюминиевых сплавов целесообразно применять в качестве расплавленного металла алюминий марки А7 и АК12. Эрозионную стойкость определяли при циклическом окунании образцов в тигель с расплавленным металлом. Образцы выдерживали в расплавленном металле 60 секунд, затем извлекали на воздух. Затем цикл снова повторялся. Оценку эрозионного воздействия проводили визуально измерительным контролем [102].

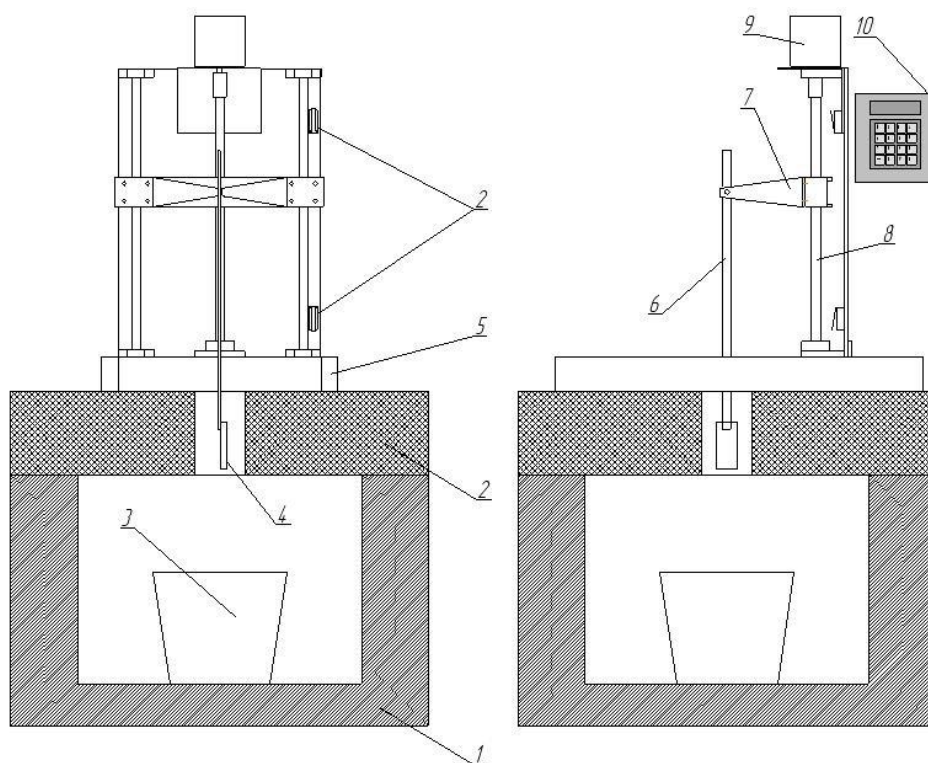


Рисунок 2.16 – Установка для определения эрозионной стойкости наплавленных покрытий [102]

1 – муфельная печь, 2 – плита из огнестойкого материала, 3 – тигель с расплавленным металлом, 4 – исследуемый образец, 5 – основание установки, 6 – шток, 7 – каретка, 8 – винтовая пара, 9 – двигатель, 10 – блок управления

Рисунок 2.9 – схема автоматической установки для испытания эрозионной стойкости наплавленных покрытий



Рисунок 2.17 – Фотография автоматической установки для испытания эрозионной стойкости наплавленных покрытий [102]

3 Исследование процессов формирования, химического и фазового состава, структуры и свойств наплавленных покрытий на основе сплавов Fe-Al

3.1 Взаимосвязь энергетических характеристик и сварочных свойств процесса двухдуговой наплавки [103]

Для упрощения экспериментов скорость наплавки примем пропорциональной скорости подачи сварочных проволок с коэффициентом 0,03.

Проведение экспериментов проводилось по схеме рисунка 3.20 при следующих условиях:

1. Направление наплавки перпендикулярно осям подачи проволок
2. Расстояние между точками ввода проволоки варьируется в диапазоне $X=0, \pm 5\text{мм}$
3. Напряжения питания сварочных дуг, скоростей подачи и наплавки согласно таблицы 3.4.
4. Наклон оси проволок к плоскости пластины 45 градусов.

Таблица 3.4 – План эксперимента наплавки

№ эксперимента	X, мм	$U_d \text{ Al, В}$	$U_d \text{ Fe, В}$	$u_{пп} \text{ Al, м/мин}$	$u_{пп} \text{ Fe, м/мин}$	$u_n, \text{ м/мин}$
1	+0	11,5	17,5	4	4	0,12
2	+0	17,5	17,5	4	4	0,12
3	+0	19,5	24,4	7	7	0,21
4	+0	24,4	24,4	7	7	0,21
5	+0	24,8	30,0	10	10	0,3
6	+0	30,0	30,0	10	10	0,3
7	+0	-	17,5	4	4	0,12

8	+0	11,5	-	4	4	0,12
9	+0	17,5	-	4	4	0,12
10	+0	-	24,4	7	7	0,21
11	+0	19,5	-	7	7	0,21
12	+0	24,4	-	7	7	0,21
13	+0	-	30,0	10	10	0,3
14	+0	24,8	-	10	10	0,3
15	+0	30,0	-	10	10	0,3
16	+5	19,5	24,4	7	7	0,21
17	+5	24,4	24,4	7	7	0,21
18	+5	24,8	30,0	10	10	0,3
19	+5	30,0	30,0	10	10	0,3
20	-5	19,5	24,4	7	7	0,21
21	-5	24,4	24,4	7	7	0,21
22	-5	24,8	30,0	10	10	0,3
23	-5	30,0	30,0	10	10	0,3

Результаты эксперимента представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты эксперимента наплавки

№ эксперимента	Проволока	$U_{cp},$ В	СКО $U,$ В	СКО $U,$ %	$I_{cp},$ А	СКО $I,$ А	СКО $I,$ %
1	СВ-08Г2С	25,7	28,2	109,7	129,0	113,3	87,8
	СВА8	11,4	7,3	63,7	101,0	74,9	74,2
2	СВ-08Г2С	19,9	21,0	105,4	137,5	112,2	81,6
	СВА8	20,7	10,8	52,0	73,6	38,9	52,9
3	СВ-08Г2С	23,2	9,1	39,4	206,1	68,1	33,0
	СВА8	19,3	6,6	34,2	138,2	38,7	28,0
4	СВ-08Г2С	22,2	9,5	42,7	214,1	75,3	35,2

	СБА8	24,0	4,3	17,9	171,9	18,4	10,7
5	СВ-08Г2С	30,5	8,7	28,5	281,9	18,9	6,7
	СБА8	24,3	3,8	15,6	180,9	17,3	9,6
6	СВ-08Г2С	30,5	8,4	27,6	287,0	18,7	6,5
	СБА8	29,4	4,4	14,9	246,6	22,6	9,2
7	СВ-08Г2С	25,9	29,2	112,4	143,7	120,0	83,5
8	СБА8	12,5	8,1	64,6	91,3	78,8	86,3
9	СБА8	17,5	3,3	19,1	72,4	24,3	33,6
10	СВ-08Г2С	23,2	11,9	51,5	207,2	104,3	50,3
11	СБА8	19,0	6,9	36,2	157,7	70,8	44,9
12	СБА8	24,2	3,9	16,2	166,5	10,9	6,5
13	СВ-08Г2С	30,1	10,9	36,3	270,2	52,0	19,2
14	СБА8	24,4	4,2	17,4	207,3	11,7	5,6
15	СБА8	29,6	2,7	9,2	242,6	5,8	2,4
16	СВ-08Г2С	22,9	7,4	32,4	213,3	48,1	22,5
	СБА8	19,1	7,4	38,7	138,6	34,5	24,9
17	СВ-08Г2С	23,4	6,5	28,0	205,9	48,9	23,8
	СБА8	23,9	4,7	19,9	186,0	16,5	8,9
18	СВ-08Г2С	31,3	6,8	21,8	269,1	18,5	6,9
	СБА8	24,3	7,4	30,4	203,6	32,4	15,9
19	СВ-08Г2С	31,0	5,9	18,9	276,4	22,3	8,1
	СБА8	29,4	5,2	17,7	250,5	15,5	6,2
20	СВ-08Г2С	23,3	7,4	31,6	209,3	46,3	22,1
	СБА8	19,2	7,6	39,6	140,5	35,1	25,0
21	СВ-08Г2С	23,5	7,4	31,4	204,4	53,5	26,2
	СБА8	24,0	6,9	28,7	173,2	17,7	10,2
22	СВ-08Г2С	31,0	6,0	19,4	277,7	17,5	6,3
	СБА8	24,3	5,8	23,7	189,8	12,7	6,7
23	СВ-08Г2С	30,4	5,3	17,2	290,2	20,5	7,1

	СвА8	29,3	5,5	18,8	264,7	39,7	15,0
--	------	------	-----	------	-------	------	------

В процессе выполнения экспериментов определены показатели сварочных свойств по дифференциальному методу (Таблица 3.6).

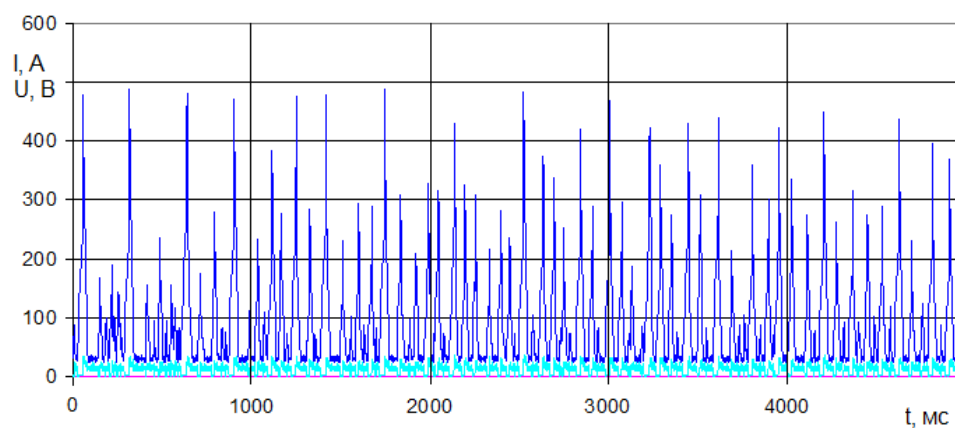
Таблица 3.6 – Показатели сварочных свойств и технологичности процесса наплавки

№ эксперимента	Стабильность процесса	Разбрызгивание металла	Качество формирования шва	Наличие дефектов
1	Низкая	Повышенное	Хорошее	Не сплавление покрытия с основным металлом
2	Удовл.	Повышенное	Хорошее	Отслоение наплавленного металла
3	Хорошая	Умеренное	Хорошее	Наличие трещин
4	Высокая	Умеренное	Хорошее	Наличие трещин в кратере
5	Высокая	Малое	Очень хорошее	Без трещин
6	Высокая	Малое	Очень хорошее	Без трещин
7	Хорошая	Умеренное	Удовл.	Резкий переход к основному металлу
8	Удовл.	Умеренное	Удовл.	Резкий переход к основному металлу
9	Хорошая	Малое	Хорошее	Резкий переход к основному металлу
10	Хорошая	Умеренное	Хорошее	Нет
11	Хорошая	Умеренное	Хорошее	Нет
12	Высокая	Умеренное	Очень хорошее	Нет
13	Высокая	Умеренное	Хорошее	Нет
14	Высокая	Малое	Очень хорошее	Наличие множества трещин
15	Высокая	Малое	Хорошее	Наличие

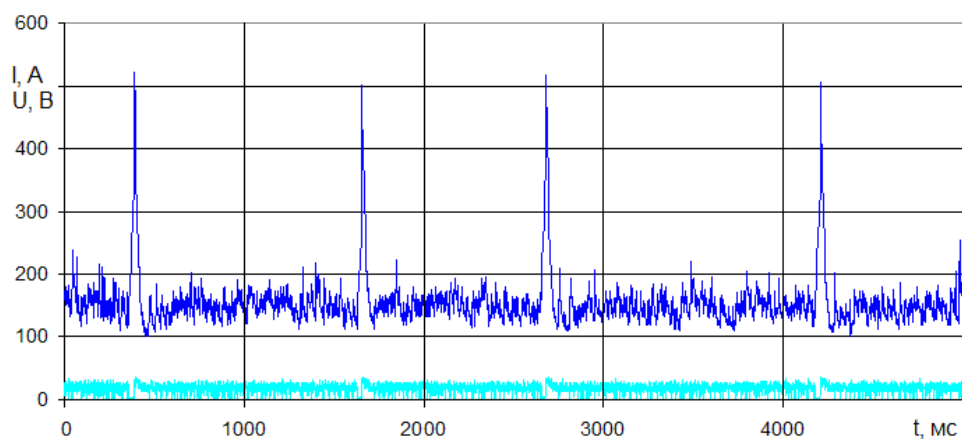
				множества трещин
16	Высокая	Повышенное	Хорошее	Наличие трещин
17	Высокая	Умеренное	Хорошее	Нет
18	Высокая	Умеренное	Хорошее	Нет
19	Высокая	Малое	Хорошее	Нет
20	Высокая	Повышенное	Хорошее	Наличие трещин
21	Высокая	Большое	Хорошее	Нет
22	Высокая	Умеренное	Хорошее	Нет
23	Высокая	Большое	Хорошее	Нет

Проведенные исследования однодуговых процессов (эксперименты 7-15 Таблица 3.4, 3.5) имеют различный характер каплепереноса и разбрызгивания электродного металла. Режимы с капельным переносом электродного металла (эксперименты 7-10) характеризуются частыми короткими замыканиями, высокими СКО тока и напряжения, а также несколькими областями ВАХ процесса.

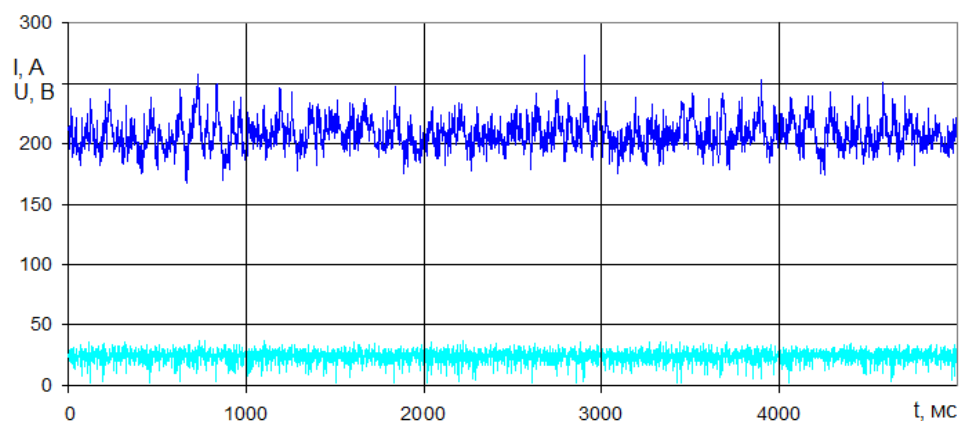
Осциллограммы однодуговых процессов наплавки алюминия (режимы 8, 11, 14) приведены на рисунке 3.20.



а)



б)



в)

Рисунок 3.20 – Осциллограмма тока и напряжения в течение 5 секунд для режимов: а) режим №8, б) режим №11, в) режим №14

На рисунке 3.20 отчетливо видно, что процесс 8 сопровождается короткими замыканиями с частотой около 4Гц, которая снижается для 11 режима до значения 1Гц, а при режиме 14 полностью отсутствует. Полученные данные совпадают и с результатами оценки величины разбрызгивания металла для данных режимов (Таблица 3.6).

Стабильность процесса целесообразно оценивать по СКО тока, напряжению дуги, а также по виду вольтамперной характеристики (ВАХ) процесса (Рисунок 3.21).

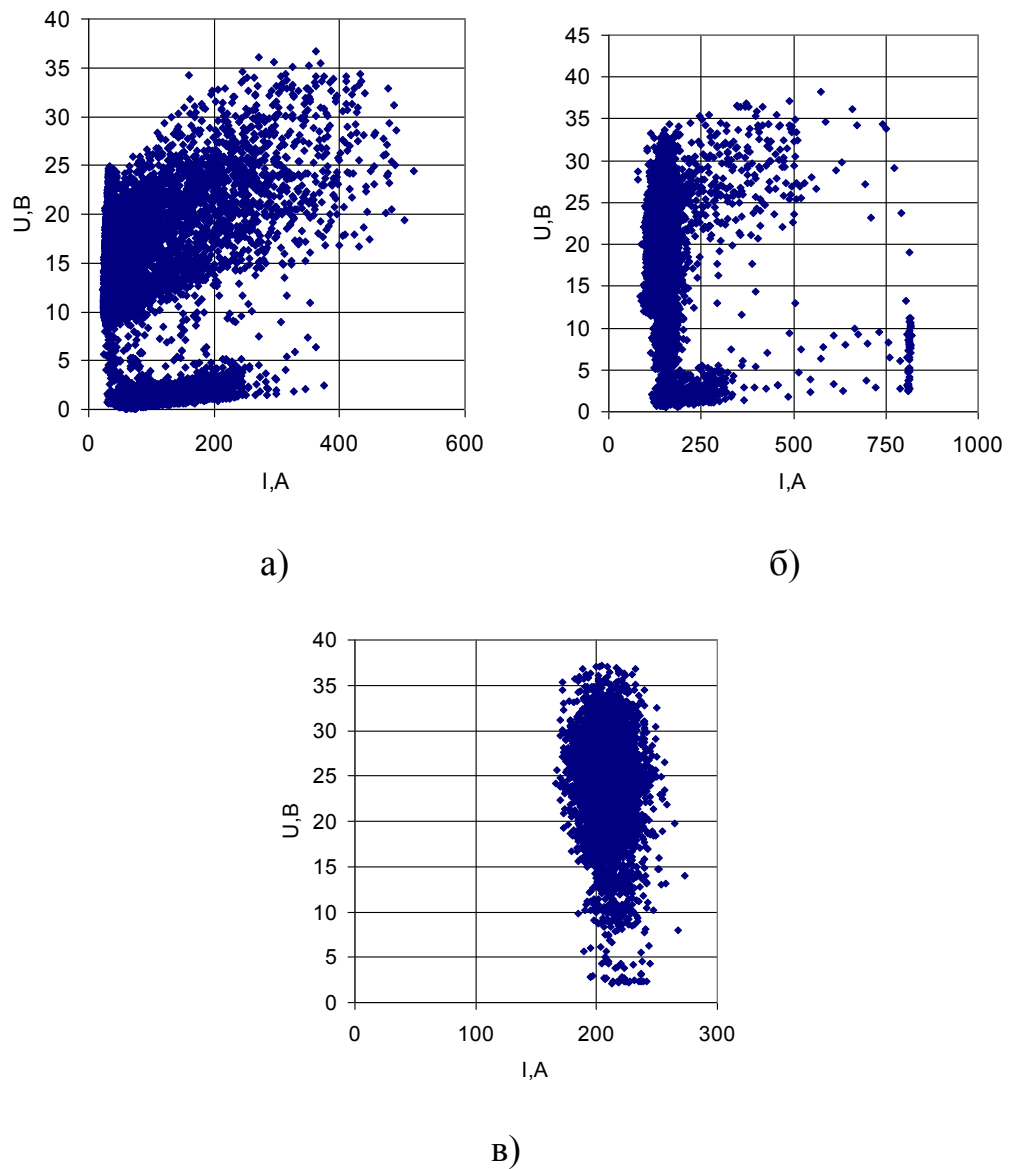


Рисунок 3.21 – Вольтамперные характеристики дугового процесса: а) режим №8, б) режим №11, в) режим №14.

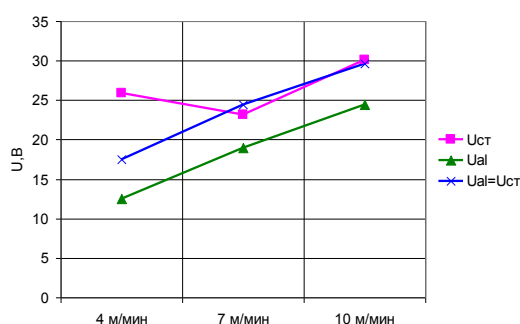
Режим 8 имеет «удовлетворительную» стабильностью процесса и характеризуется высоким СКО тока и напряжения от их средних значений $\sigma_U=64.6\%$ от $U_{\text{ср}}$, $\sigma_I=86.3\%$ от $I_{\text{ср}}$. Область ВАХ данного процесса (Рисунок 3.21 а) имеет значительный разброс по току от 25 до 520А и характеризуется двумя участками разделение которой происходит по условной границе напряжения в диапазоне 5-10В. Участок с высоким напряжением визуально является размытым, с уплотнением в диапазоне 25-50А с верхним уровнем напряжения 25В, он характеризует стабильность горения дуги, а значит и

процесса в целом. Участок с напряжением ниже 5В обладает плотной структурой и характеризует наличие режимов коротких замыканий.

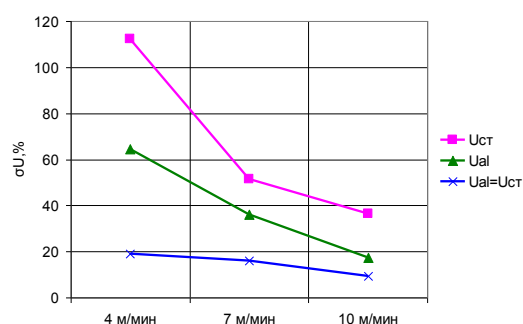
Режим 11 имеет «хорошую» стабильность процесса при СКО тока и напряжения от их средних значений $\sigma_U=36.2\%$ от $U_{ср}$, $\sigma_I=44.9\%$ от $I_{ср}$. Несмотря на то, что диапазон изменения тока от 100 до 800А, однако предельно высокие значения редки и почти не влияют на СКО. На участке с напряжением более 5В основной диапазон токов сужается по сравнению с режимом 8 до значений 100-200А, что увеличивает стабильность дугового процесса. Вольтамперная характеристика имеет участок с напряжением менее 5В, что свидетельствует о наличии коротких замыканий и разбрызгивания электродного металла.

Режим 14 характеризуется струйным переносом металла. Стабильность данного процесса «высокая» при низком уровне СКО тока и напряжения от их средних значений $\sigma_U=17.4\%$ от $U_{ср}$, $\sigma_I=5.6\%$ от $I_{ср}$. Область ВАХ (Рисунок 3.21 в) с напряжением более 5В уплотняется, с напряжением менее 5В исчезает, что свидетельствует об отсутствии режимов коротких замыканий и разбрызгивании электродного металла.

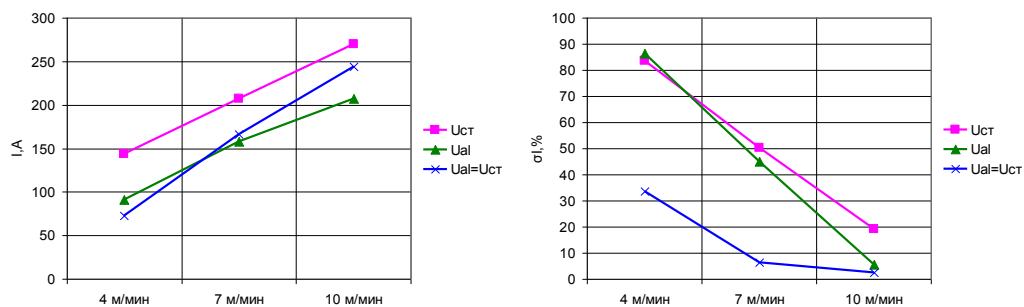
По данным таблицы 3.5 построены зависимости тока, напряжения и их среднеквадратичных отклонений для однодуговых процессов (Рисунок 3.22)



а)

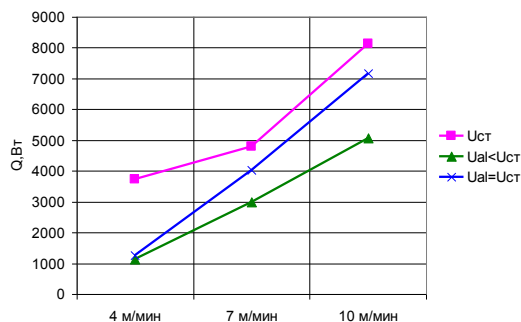


б)



в)

г)



д)

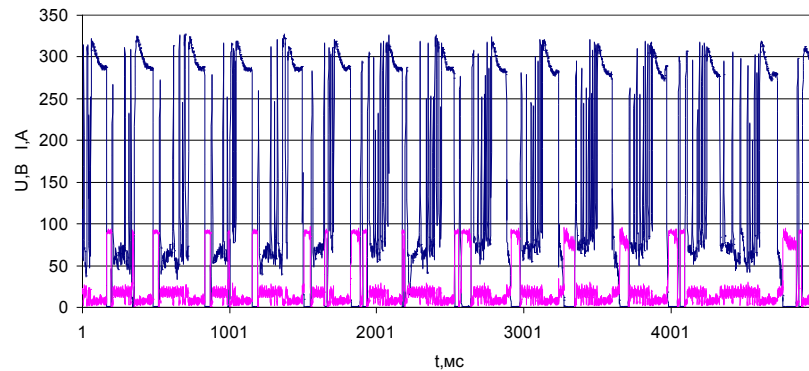
Рисунок 3.22 – Энергетические характеристики однодуговых процессов: а) напряжение, б) СКО напряжения, в) ток, г) СКО тока, д) электрическая мощность дуги.

Рисунки 3.22 а, 3.22 б наглядно показывают, что при практически равных напряжениях дуги СКО напряжение для алюминия в 3,2-5,9 раз ниже чем для стали. СКО напряжения при наплавке алюминия ниже, при синергетических характеристиках эта разница уменьшается до 2 раза. Из рисунка 3.22 в, 3.22 г видно, что аналогичный результат получается для тока и его СКО. Возможно, это связано с более низкой температурой плавления и плотностью алюминия по сравнению со сталью.

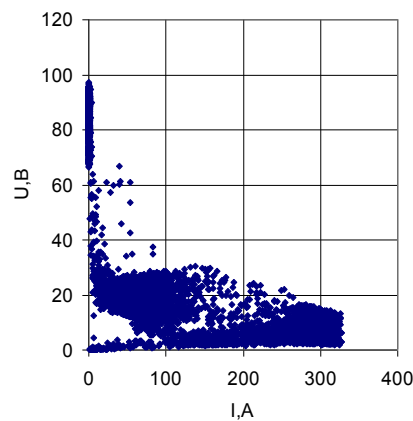
При одинаковых напряжениях процесса и скорости подачи проволоки электрическая мощность при плавлении алюминия ниже, чем для стальной проволоки (Рисунок 3.22 д).

Из рисунка 3.22 а видно, что зависимости напряжения дуги пропорционально увеличению его заданной величины, однако режим 7 выделяется из этой общей зависимости. Это связано с крупнокапельным

характером переноса электродного металла и переходом дуги в режим холостого хода (с напряжением 90В), что увеличивает среднее значение напряжения дуги до величины 25,9В при установленном 17,5В, что подтверждается осциллограммой и ВАХ дуги (Рисунок 3.23).



а)



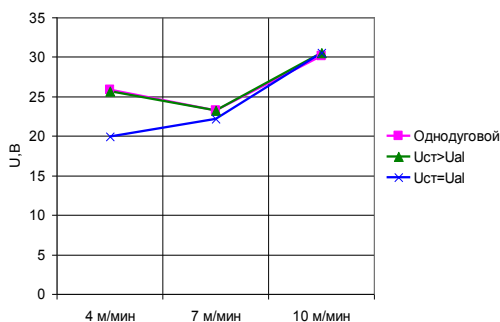
б)

Рисунок 3.23 – Характеристики режима 7: а) осциллограмма процесса, б) вольтамперная характеристика процесса

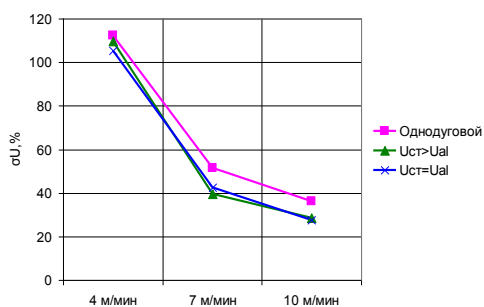
Полученные результаты по оценке сварочных свойств дифференциальным методом для однодуговых процессов хорошо согласуется с полученными результатами по оценке разбрызгивания и стабильности процесса, выполняемого путем определения СКО тока и напряжения. Высокой стабильностью и малым разбрызгивание обладают режимы со СКО тока ниже 20% и СКО напряжения ниже 40%, при этом СКО тока обладает более высокой чувствительностью к стабильности процесса.

Так, например, режимы 9 и 11 (Рисунок 3.22 б, г) имеют СКО напряжения ниже 40%, а по току оно больше 30%, что свидетельствует о «хорошей», а не «высокой» стабильности процесса.

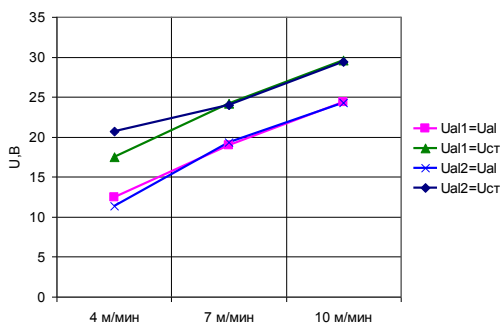
Сравнение однодуговых и объединенных процессов выполнялось при единой точке ввода электродных проволок ($X=0$) при различных (Режимы 1, 3, 5 Таблица 3.4) и одинаковых напряжениях (Режимы 2, 4, 6 Таблица 3.4) дуги при механизированной наплавке алюминиевой и стальной проволоками (Рисунок 3.24).



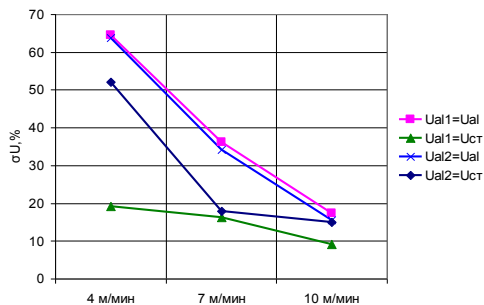
а)



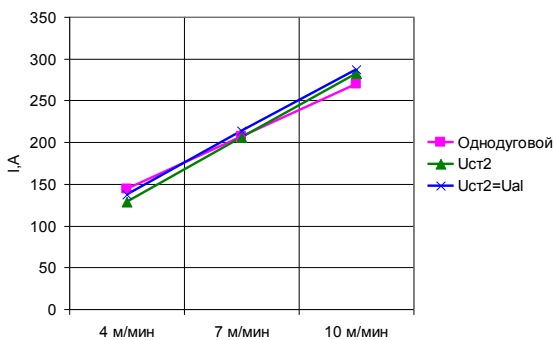
б)



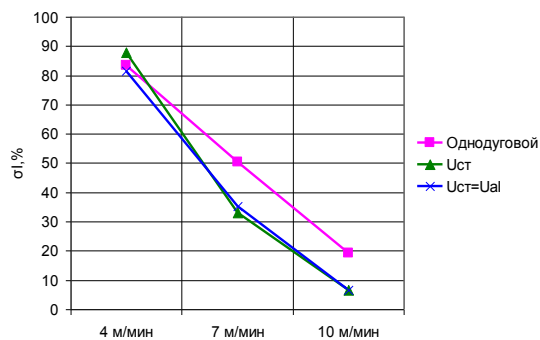
в)



г)



д)



е)

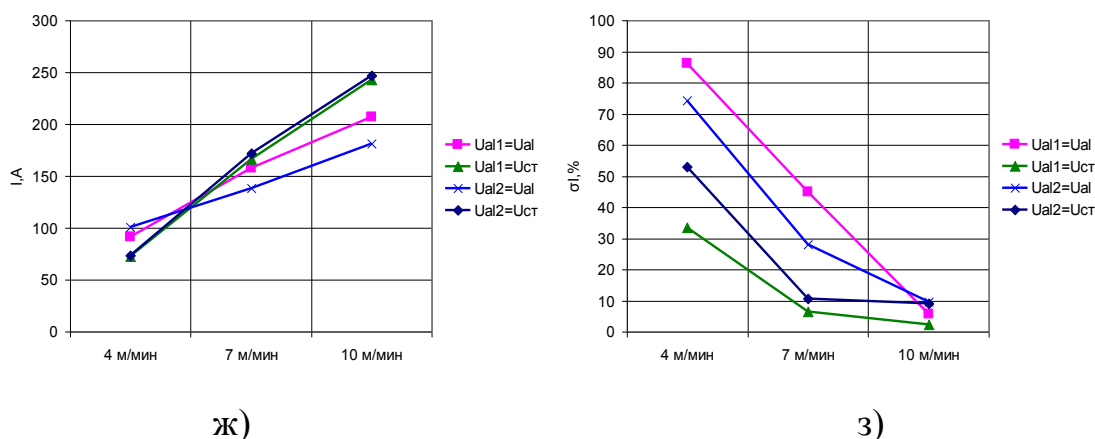


Рисунок 3.24 – Сравнение одно- и двухдугового процессов при $X=0$ (индекс 1 присваивается однодуговому процессу, 2 – двухдуговому): а) напряжение для стали, б) СКО для стали, в) напряжение для алюминия, г) СКО напряжения для алюминия, д) ток для стали, е) СКО тока для стали, ж) ток для алюминия, з) СКО тока для алюминия

Результаты исследований показывают, что появления второй дуги снижает СКО напряжения дуги при наплавке стали на 10% (Рисунок 3.24 б).

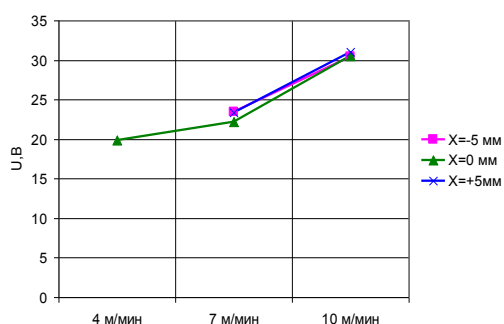
Среднее значение напряжение дуги при наплавке алюминия (Рисунок 3.24 в) практически не зависит от количества дуг и зависит только от установленного значения. Зависимость значения СКО напряжения дуги при наплавке алюминия (Рисунок 3.24 г) показала свою неоднозначность. Так при низком установленном напряжении дуги измеренные значения для одно- и двухдугового процесса практически равны, однако увеличение установленного значения напряжения приводит к увеличению СКО напряжения при двухдуговом процессе.

Ток дуги для процесса механизированной наплавке стали не зависит от количества дуг и напряжения второй дуги, при этом наблюдается прямая зависимость от величины установленного напряжения (Рисунок 3.24 д). СКО тока для данного процесса при двухдуговом процессе меньше, чем при однодуговом. Эта разница увеличивается при увеличении установленного напряжения дуги (Рисунок 3.24 е).

Ток процесса механизированной наплавки алюминия при высоком напряжении на дуге практически совпадают при одно- и двухдуговом процессах, при этом СКО тока ниже при однодуговом процессе (Рисунок 3.24 ж, з). Если рассматривать аналогичные процессы при низком значении напряжения дуги, то следует сказать о более высоком значении тока и его СКО для однодугового процесса по сравнению с двухдуговым.

Таким образом, при двухдуговом процессе улучшается стабильность плавления, снижается разбрызгивание стальной проволоки и ухудшается – алюминиевой. Эти результаты подтверждаются дифференциальным методом и математической оценкой СКО токов и напряжения.

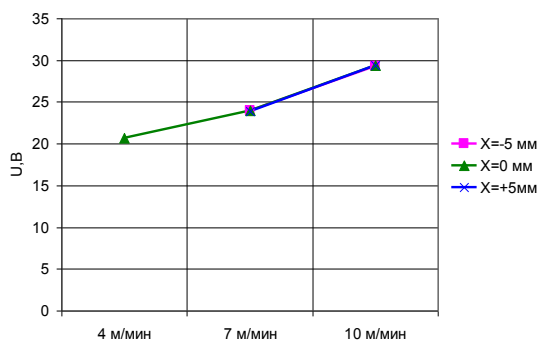
Исследование влияния расстояния между точками касания электродных проволок наплавляемой поверхности выполнено на режимах 16-23 (Таблица 3.3)



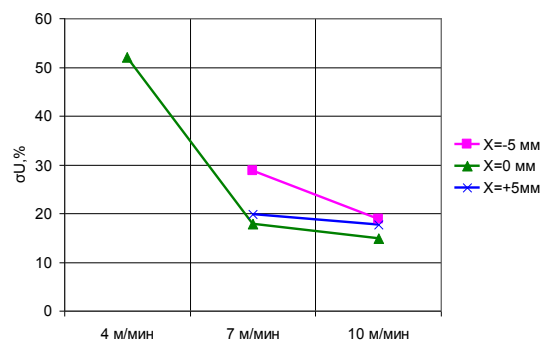
а)



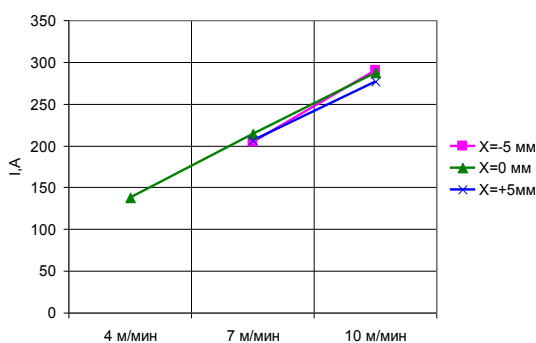
б)



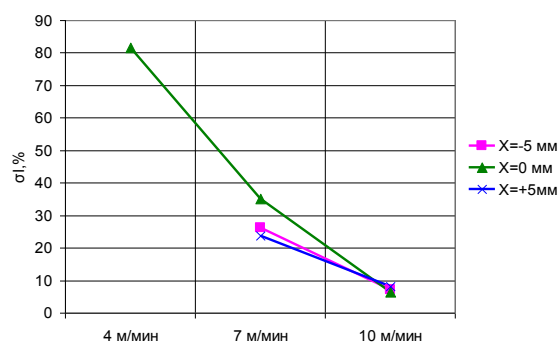
в)



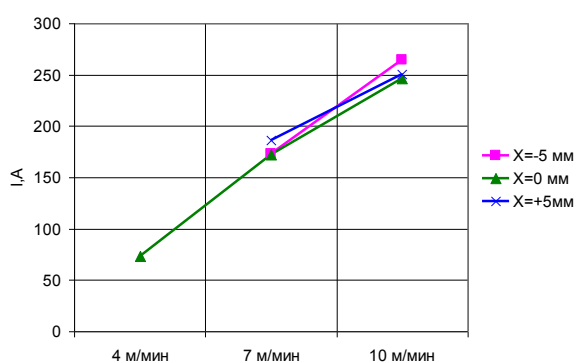
г)



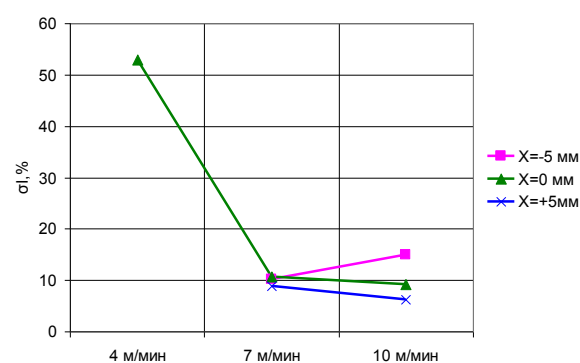
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 3.25 – Сравнение двухдуговых процессов при изменении расстояния между дугами: а) напряжение для стали, б) СКО для стали, в) напряжение для алюминия, г) СКО напряжения для алюминия, д) ток для стали, е) СКО тока для стали, ж) ток для алюминия, з) СКО тока для алюминия

Из графиков (Рисунок 3.25) видно, что смещение точки горения дуги относительно друг друга почти не изменяет средние значения тока и напряжения дуг и незначительно влияет на их СКО, что согласуется с показателями сварочных свойств дуги этих режимов.

3.2 Химический состав

Содержание химических элементов в наплавленном покрытии изменялось в следующих пределах: содержание алюминия (Al) 8-25%, железа

(Fe) от 74 до 91%. На рисунках 3.26 – 3.28 представлены графики распределения химического состава наплавленных покрытий по сечению шва.



Рисунок 3.26 – Химический состав образца $V_H = 0,09$ м/мин, V_{Al} п/пп = 3 м/мин; V_{Fe} п/пп = 4 м/мин; $U_{д Al} = 17$ В, $U_{д Fe} = 27,5$ В

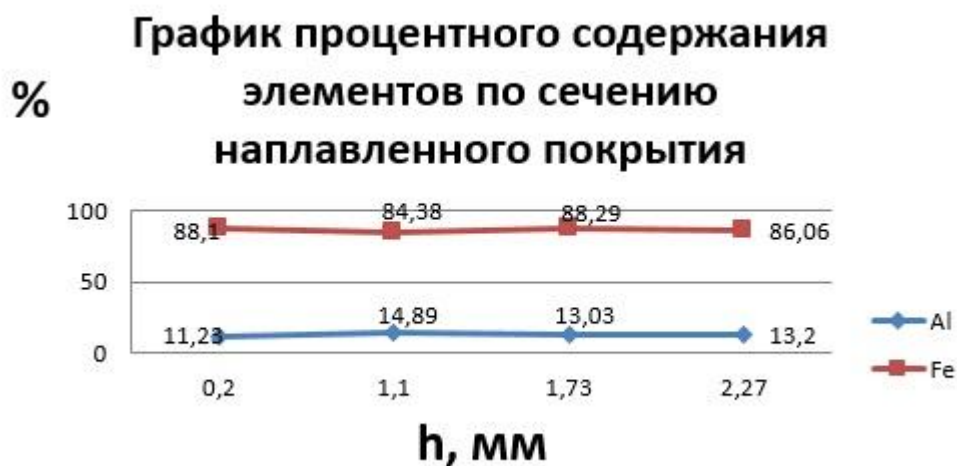


Рисунок 3.27 – Химический состав образца $V_H = 0,09$ м/мин, V_{Al} п/пп = 3 м/мин; V_{Fe} п/пп = 3 м/мин; $U_{д Al} = 17$ В, $U_{д Fe} = 27,5$ В

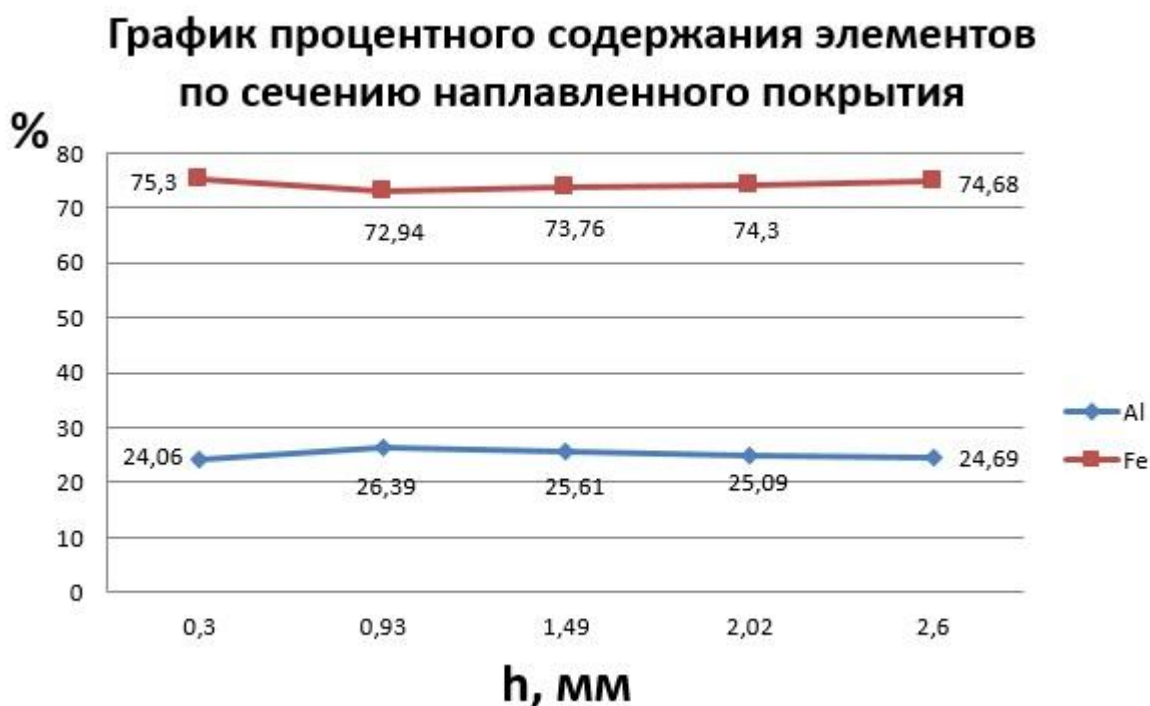


Рисунок 3.28 – Химический состав образца №2 $V_H = 0,09$ м/мин, V_{Al} п/пп = 5 м/мин; V_{Fe} п/пп = 3 м/мин; $U_{д Al} = 14$ В, $U_{д Fe} = 23,5$ В

Проанализировав графики, можно сделать вывод, что неоднородность химического состава по сечению наплавляемых валиков находится в пределах 3%. Также стоит отметить, что наименьшее содержание алюминия и наибольшее содержание железа находится наиболее близко к месту сплавления покрытия и основного металла.

По мере удаления от зоны сплавления химический состав приобретает большую однородность химического состава.

3.3 Жаростойкость

Испытания жаростойкости при температуре 950°C на протяжении 3000 часов подтвердили высокую жаростойкость интерметаллидных сплавов на основе Fe-Al. Оксидная пленка на поверхности металла обеспечивает надежную защиту металла от контакта с атмосферой. Из графика видно, что с увеличением содержания алюминия от 9 до 20% жаростойкость покрытий

увеличивается. При содержании Al от 9 до 10% в наплавленном покрытии потеря массы образцов составила около 5%. При содержании Al от 17 до 20% в наплавленном покрытии потеря массы образцов составила не более 1% (Рисунок 3.29). При более высоком содержании алюминия жаростойкость резко снижается, что вызвано наличием трещин и микротрещин в структуре покрытия, это негативно сказывается при испытаниях на жаростойкость. Образцы с содержанием $Al \leq 25\%$ потеряли около 75% от своей первоначальной массы. Таким образом можно сделать вывод, что при дополнительном легировании сплавов системы Fe-Al можно повысить пластичность наплавляемых покрытий, тем самым снизить склонность к образованию трещин при более высоком содержании алюминия. Что предположительно приведет к еще более высоким эксплуатационным показателям. Также стоит отметить, что сплавы с содержанием Al от 15 до 20% обладают максимальной жаростойкостью. Выдержка образцов в печи сопротивления проводилась в течение 3000 часов.

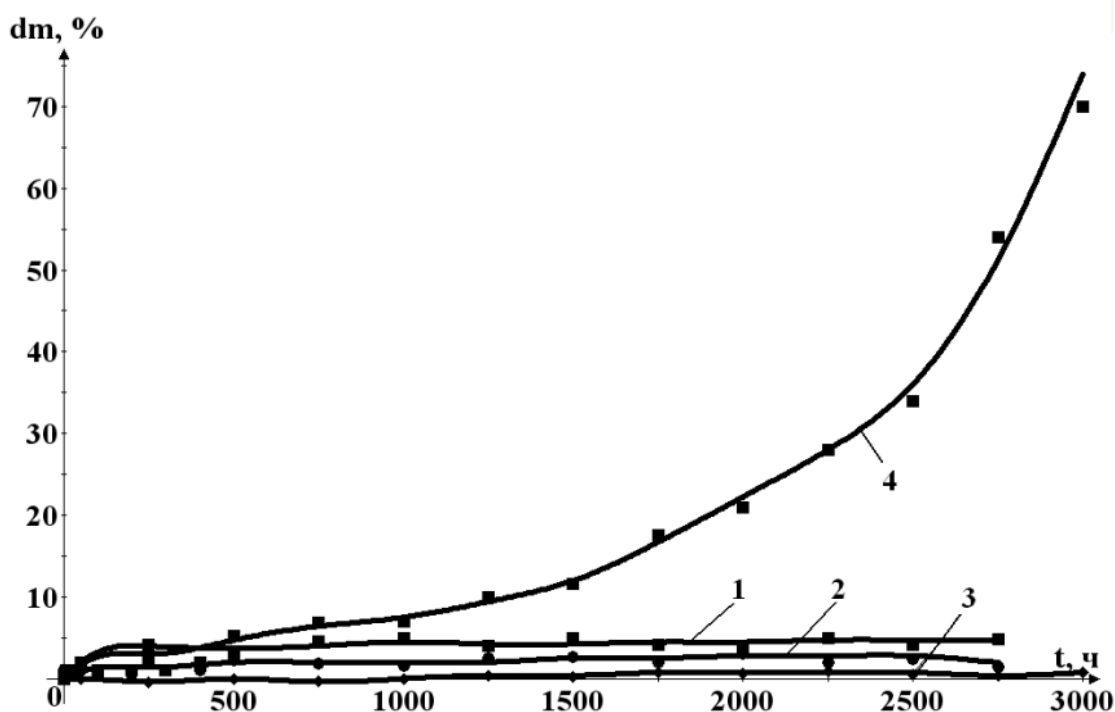


Рисунок 3.29 – Зависимость изменения массы образцов от времени их выдержки при температуре 950°C при содержании алюминия: 1) 10%; 2) 14%; 3) 17%; 4) 25%

3.4 Износостойкость

Величина износостойкости наплавленных валиков находится в пределах от 1,5 до 3,33 единиц (рисунок 3.30).

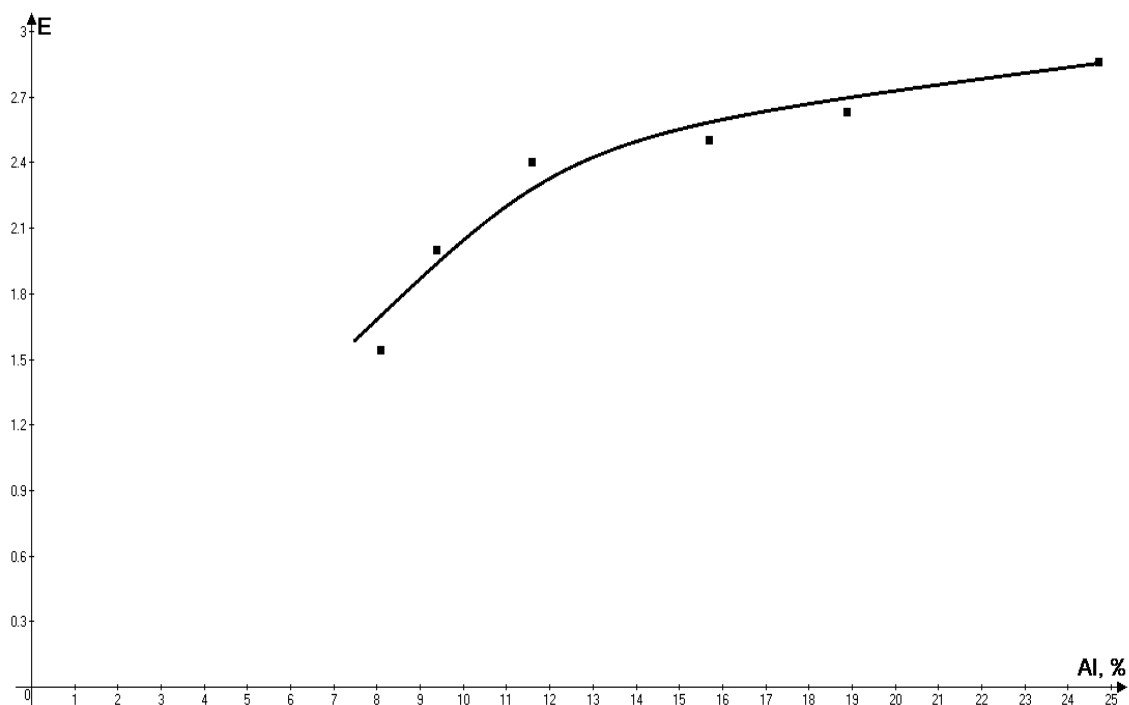


Рисунок 3.30 – Зависимость относительной износостойкости от процентного содержания алюминия

3.5 Эрозионная стойкость

Испытания эрозионной стойкости наплавленных покрытий на основе алюминидов железа показали, что при испытаниях в течение 1500 циклов в алюминиевом расплаве А7, покрытия не разрушились и не оплавилась.



Рисунок 3.31 – Образец с интерметаллидным покрытием системы железо-алюминий после проведения эрозионных испытаний

3.6 Твердость

Твердость покрытий изменяется в пределах 19-60 HRC (рисунок 3.32). Увеличение содержания алюминия в структуре покрытия приводит к увеличению показателей твердости. Это объясняется увеличением доли твердых интерметаллидных фаз (FeAl) в структуре покрытия.

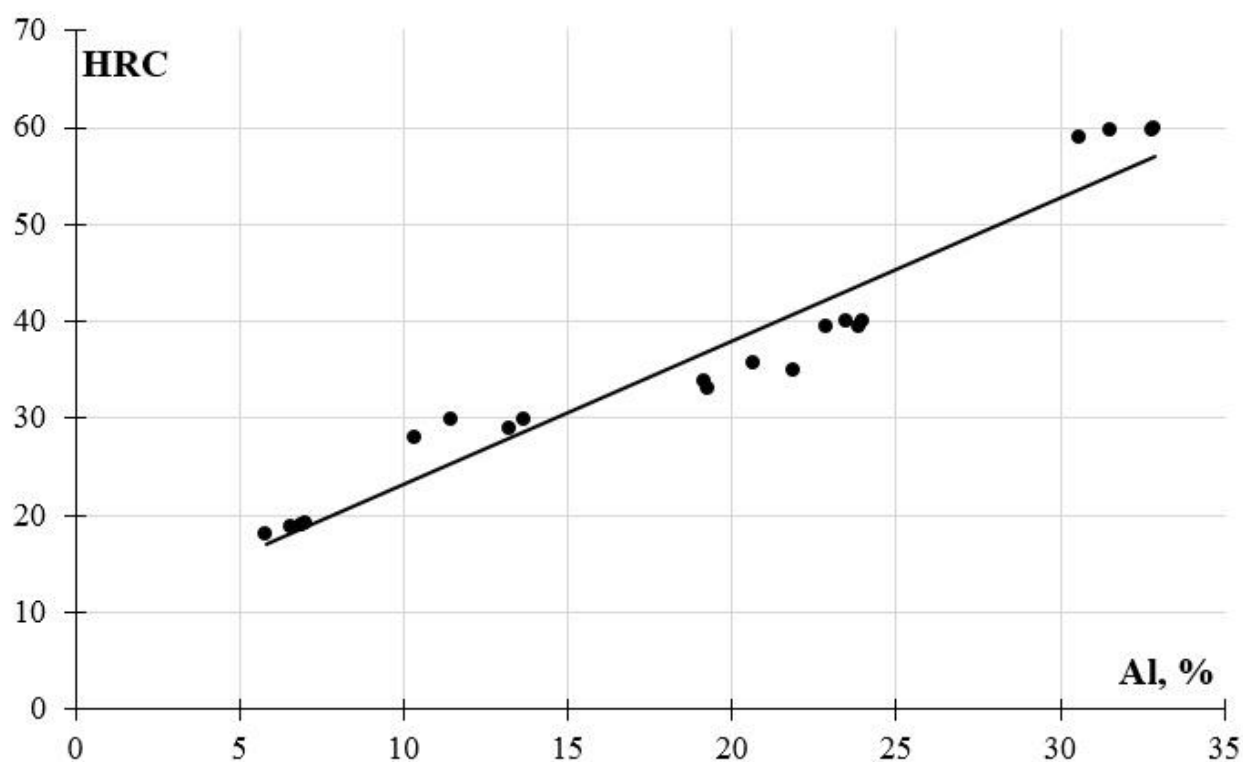


Рисунок 3.32 – Зависимость твердости наплавленного металла от содержания алюминия

4 Исследование влияния легирующих элементов на процессы формирования и свойства наплавленных сплавов системы железо-алюминий.

4.1 Влияние кремния на процессы формирования и свойства наплавленных сплавов системы железо-алюминий [104]

Исследования процессов легирования и модифицирования наплавленных покрытий проводили введением в сварочную ванну проволок, флюсов и порошков содержащие легирующие элементы. При легировании кремнием легирующие элементы вводили в составе проволок СвАК5 и СвАК12. Диаметр присадочных проволок $d_{п/п} = 1,2$ мм. Также для оценки влияния кремния на сплавы системы железо-алюминий производили наплавку проволокой СвА8.

Исследования показали, что в выбранном диапазоне режимов формируются валики со стабильными геометрическими параметрами как на поверхности, так и в поперечном сечении наплавленного валика (Рисунок 4.1).

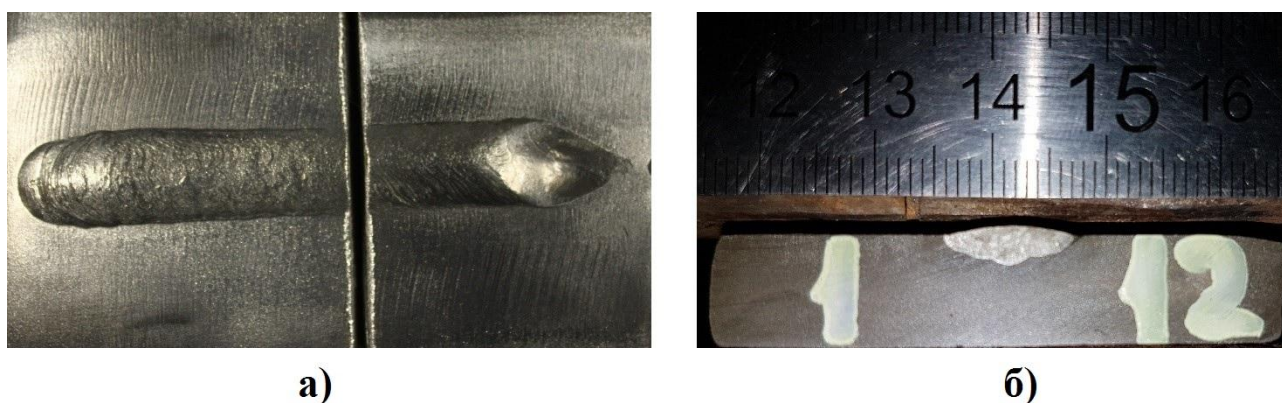


Рисунок 4.1 – Внешний вид(а) и поперечное сечение (б) наплавленного валика (СвАК12, $V_H = 0,15$ м/мин, $V_{п/п} = 1$ м/мин; $I_H = 270$ А, $U_d = 15$ В)

Геометрические характеристики валиков при заданных режимах изменялись в соответствии с таблицей 4.1.

Таблица 4.1 – Диапазон изменения геометрических параметров валиков

Ширина валика (e), мм	Высота валика (g), мм	Глубина проплавления (h), мм
11,32 – 13,16	0,58 – 2,40	1,85 – 2,72

Использование в качестве присадочного материала проволок СВАК5 и СВАК12 не значительно повлияло на геометрические параметры наплавленного валика (Рисунок 4.2). При использовании алюминиево-кремниевой проволоки наблюдалось незначительное увеличение ширины наплавленного валика (e) и глубины проплавления (h), что связано с понижением температуры плавления и снижением удельной теплоемкости присадочной проволоки при легировании ее кремнием. При этом высота валика (g) практически не изменилась.

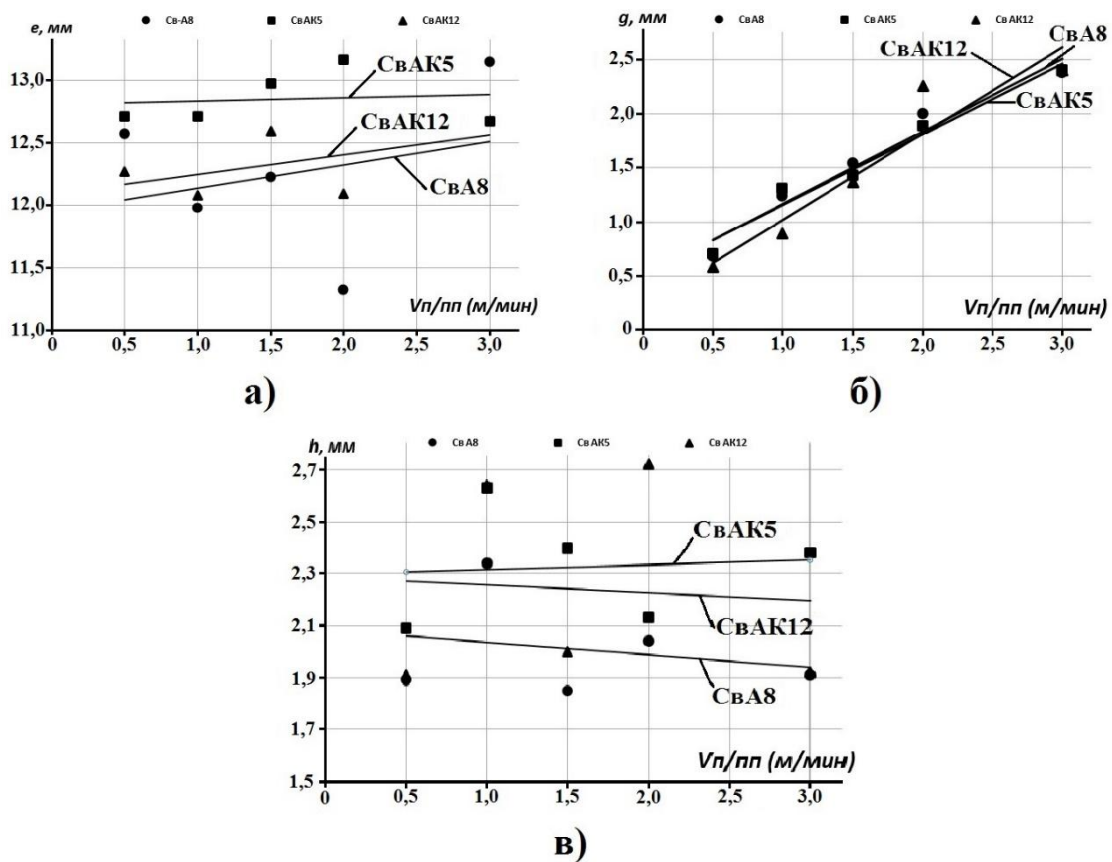


Рисунок 4.2 – Зависимость геометрических параметров наплавленных валиков от скорости подачи присадочной проволоки: а) зависимость ширины

валика от скорости подачи присадочных проволок; б) зависимость величины усиления валика от скорости подачи присадочных проволок; в) зависимость глубины проплавления от скорости подачи присадочных проволок.

Исследования химического состава наплавленного металла показали, что по сечению валика наблюдается неравномерное содержание алюминия и кремния. Степень неоднородности химического состава увеличивается по мере увеличения скорости подачи присадочной проволоки, что связано с увеличением весового расхода присадочной проволоки и, следовательно, с уменьшением длительности пребывания сварочной ванны в жидком состоянии и увеличением скорости охлаждения металла. Все это уменьшает скорость диффузии алюминия и кремния в стали и приводит к их неоднородному распределению по сечению наплавленного валика.

Среднее содержания химических элементов в наплавленных валиках в зависимости от марки проволоки и режимов наплавки составляло: алюминия от 4,40 до 27,60 %, железа от 71,6 до 94,41 %, кремния от 0,21 до 2,92% (Рисунок 4.3). По мере увеличения скорости подачи присадочной проволоки увеличивается содержание алюминия и кремния в наплавленном металле. Увеличение содержания в присадочной проволоке кремния приводит к увеличению концентрации кремния в наплавленном металле и снижению содержания алюминия (Рисунок 4.3).

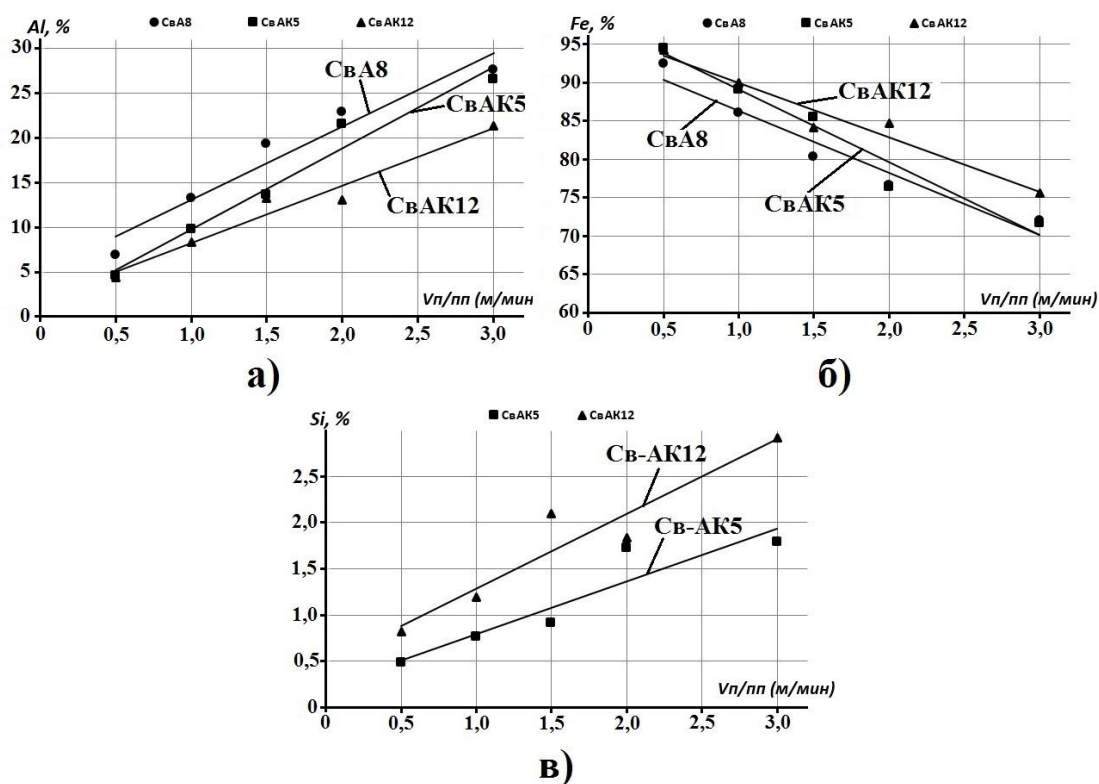


Рисунок 4.3 – Зависимость содержания компонентов наплавленного валика от скорости подачи присадочной проволоки: а) Al; б) Fe; в) Si

Металлографический анализ наплавленных валиков показал, что структура металла представлена матричной фазой и включениями различной формы (иглообразными, пластинчатыми, точечными), расположенными по границам и в теле зерен (Рисунок 4.4). Исходя из химического состава матрица представлена α -фазой с частичным упорядочением по типу В2, а включения представляют карбидную фазу Fe_3AlC_x [105]. При легировании наплавленного металла кремний замещает алюминий в матричном сплаве и в карбидной фазе с формированием фазы $Fe_3(AlSi)C_x$ [105,106]. Объем включений в матричной фазе находится в пределах от 3,26 % до 18,95 % включений от общего объема матрицы (Рисунок 3.36). При наплавке проволокой СВА8 площадь включений составляет от 3,26 до 6 %, и увеличивается при использовании проволоки СВАК5 от 9,33 до 9,90%. Максимальные значения занимаемые включениями наблюдаются при использовании проволоки СВАК12 объем которых занимает от 13,03 до 18,95

% от всего объема матрицы. Содержание кремния распределяется равномерно, как по всему объему матрицы, так и в карбидных включениях.

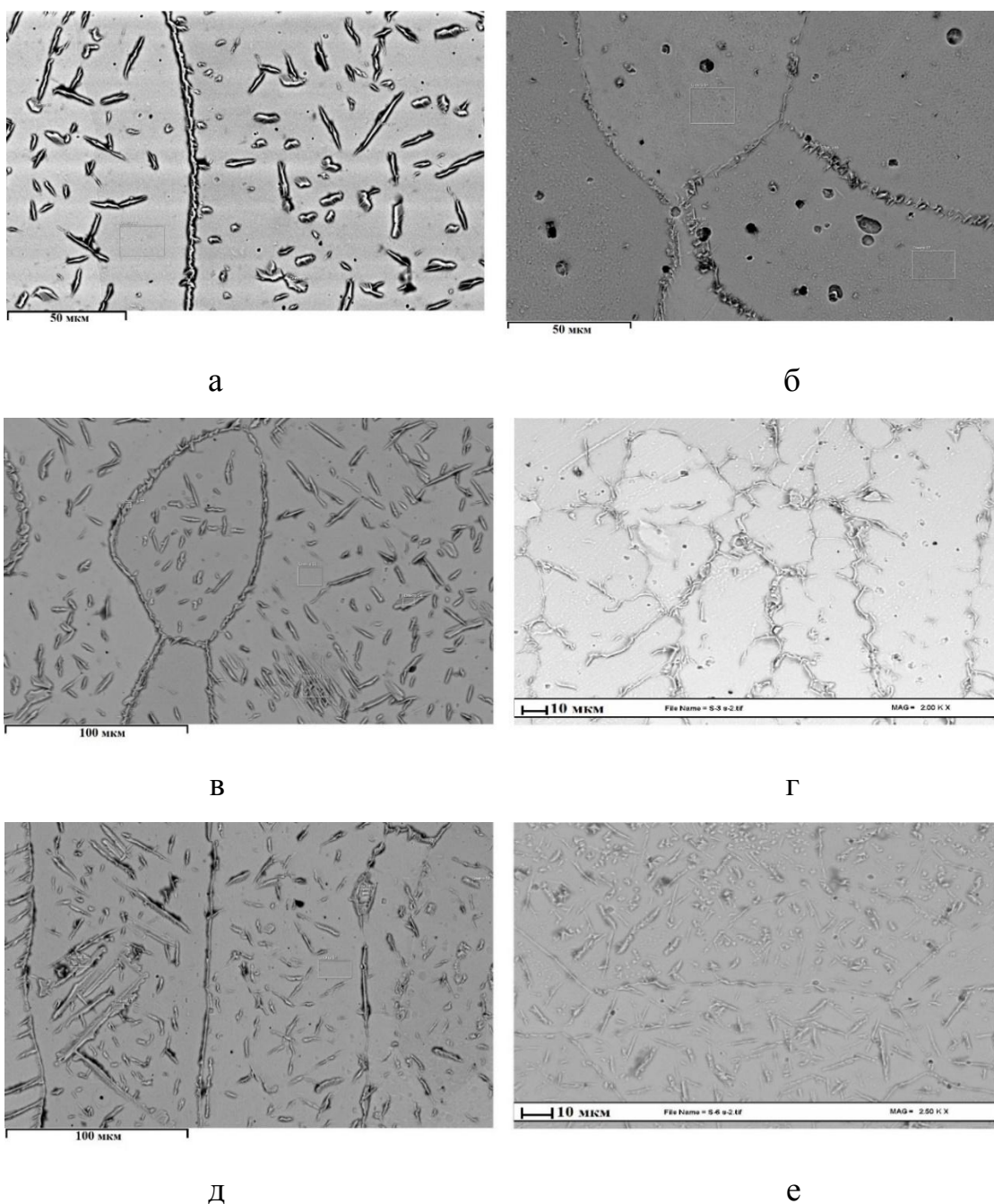


Рисунок 4.4 – Микроструктура наплавленных образцов
где: а, б – образцы наплавленные с присадочной проволокой СвА8; в, г –
образцы наплавленные с присадочной проволокой СвАК5; д, е – образцы
наплавленные с присадочной проволокой СвАК12 (а, в, д – $V_{п/пп} = 1,0$
м/мин; б, г, е – $V_{п/пп} = 3,0$ м/мин)

Твердость наплавленного металла определяясь режимами наплавки и находилась в пределах от 19 до 59 HRC (Рисунок 4.5). С увеличением скорости подачи присадочной проволоки, твердость наплавленного металла увеличивалась, что являлось следствием увеличения содержания алюминия.

Легирование кремнием при содержании алюминия до 15-20%, что соответствует скорости подачи проволоки 2 м/мин, повышает твердость наплавленного металла. Причем наплавка с применением проволоки СВАК12 дает более высокие показатели твердости.

При более высоком содержании алюминия твердость валиков, наплавленных алюминиево-кремниевой присадочной проволокой, ниже, чем наплавленных проволокой СвА8 (Рисунок 4.5). При этом увеличивается склонность наплавленного металла к образованию трещин и наблюдается отслоение наплавленного металла. Это обусловлено увеличением степени легирования матричной и карбидной фазы в структуре металла и снижением технологической прочности наплавленного сплава.

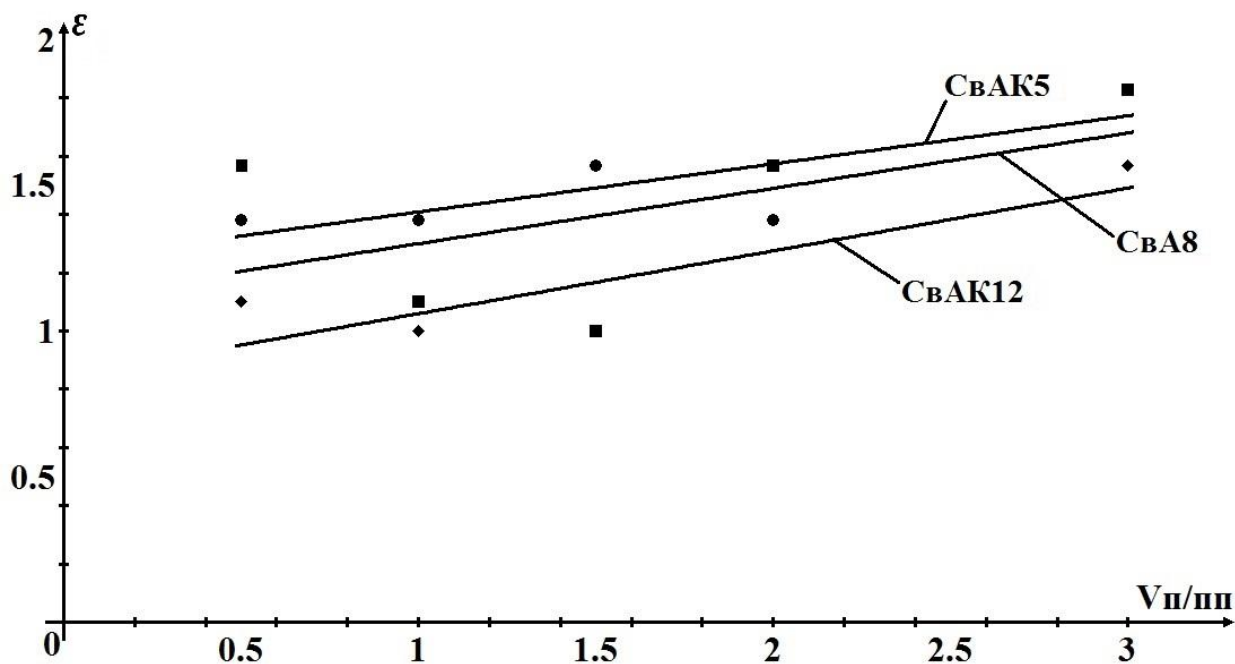


Рисунок 4.5 – Зависимость твердость наплавленного металла от скорости подачи присадочной проволоки

Величина относительной износостойкости наплавленных валиков находится в пределах от 2,0 до 4,3 единиц. Величина износостойкости напрямую зависит от содержания алюминия, чем выше содержание алюминия и твердость, тем более высокое значение износостойкости будет иметь наплавленное покрытие. Величина износостойкости сравнивалась с эталонным образцом из стали 20 (Рисунок 4.6).

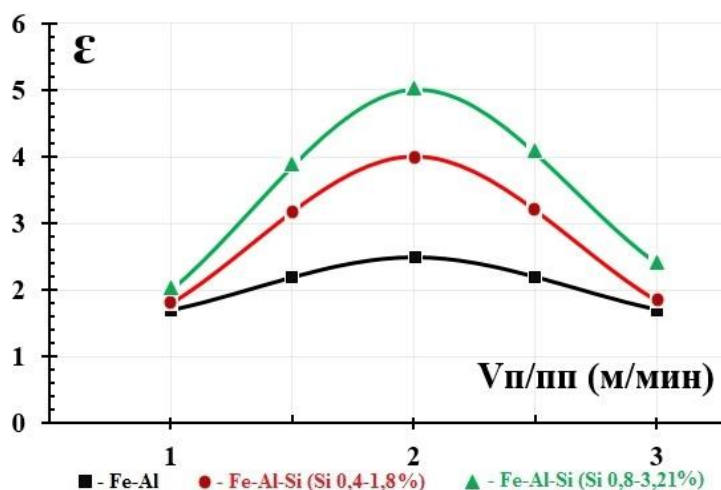
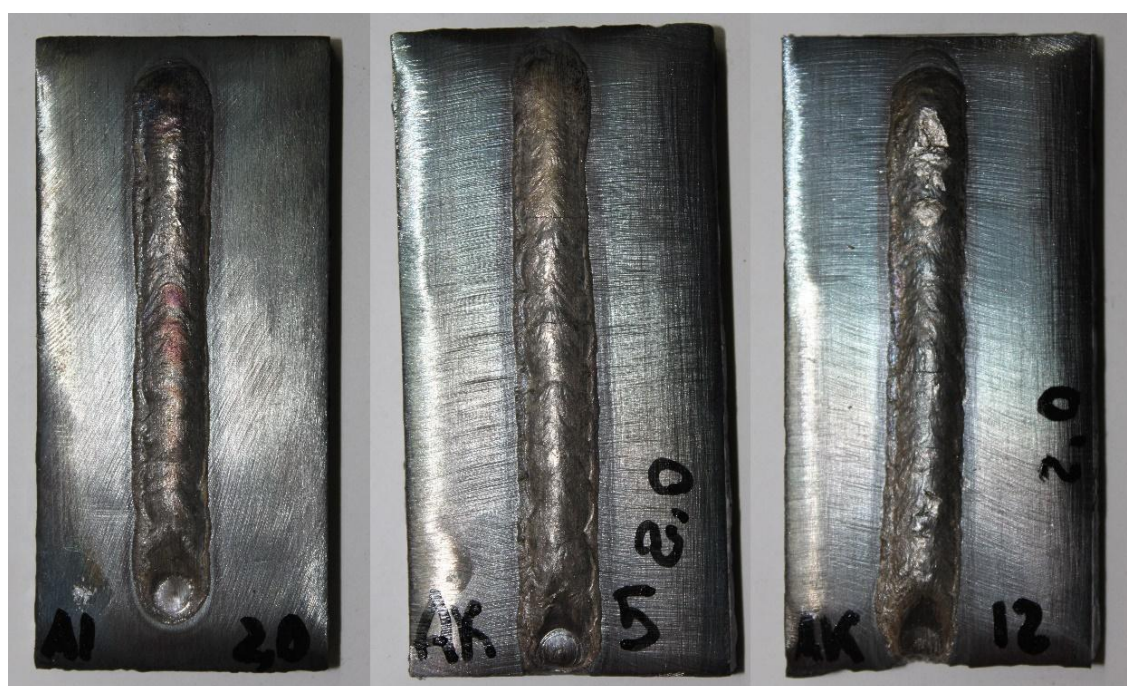


Рисунок 4.6 - Зависимость относительной износостойкости от процентного содержания алюминия

Исследования на определение склонности наплавленных валиков к образованию трещин показали, что при содержании алюминия до 20% в наплавленном металле трещин не образуется при использовании в качестве присадочной проволоки СвА8. С повышением содержания алюминия в наплавленном валике появляются поперечные трещины. При использовании проволок легированных кремнием наблюдается заметное охрупчивание наплавляемых покрытий. Трещины отсутствуют при содержании алюминия до 10 % и 1,2 % кремния. Увеличении содержания алюминия и кремния выше этого предела приводит к заметному увеличению трещин (Таблица 4.2). При увеличении содержания кремния до 2% и выше, помимо трещин наблюдается отслоение металла (Рисунок 4.7)

Таблица 4.2 – Влияние кремния на склонность к образованию трещин

Марка Присадочной проволоки	Химический состав валика			Наличие дефектов
	Fe, %	Al, %	Si, %	
СвА8	86,41	13,59	-	-
	80,51	19,49	-	-
	76,85	23,15	-	1 трещина
СвАК5	89,27	9,97	0,76	-
	76,58	21,70	1,72	6 трещин
СвАК12	90,26	8,55	1,19	-
	75,69	21,39	2,92	11 трещин и отслоение верхних слоев валика



а)

б)

в)

Рисунок 4.7 – Внешний вид наплавленных образцов наплавленных с присадочной проволокой: а) – СвА8; б) – СвАК5; в) – СвАК12. ($V_{п/пп} = 2,0$ м/мин)

4.2 Влияние титана на процессы формирования и свойства наплавленных сплавов системы железо-алюминий

Исследования процессов модифицирования наплавленных покрытий системы Fe-Al проводили введением в сварочную ванну Al проволоки в состав которой входит Ti (содержание Ti = 0,3). Содержание данного компонента мало для такой операции как легирование и сложно оценить влияние титана на структуру и свойства алюминидов железа. Однако такого содержания достаточно чтобы понять перспективно ли использовать титан в качестве легирующего элемента в покрытиях системы Fe-Al.

Данная проволока является одной из немногих алюминиевых проволок в которой содержится титан (Ti = 0,3%). Данное количество титана обусловлено тем, что алюминиевая проволока достаточно мягкая и существует проблема закусывания присадочной проволоки, даже при использовании специальных токоведущих наконечников, кордов специально для сварки алюминиевой проволокой. Титан служит как элемент, который добавляет жесткости данной проволоки.

Несмотря на небольшое содержание титана, он оказывает значительное влияние на процессы формирования валика. При наплавке покрытий способом аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом наблюдается ухудшение формирования валика. Это выражается в нескольких областях формирования валика.

Для оценки влияния титана на сплавы системы железо-алюминий производили наплавку на аналогичных режимах проволокой СвА8. Диаметр присадочных проволок $d_{п/п} = 1,2$ мм.

Было установлено, что при добавлении титана увеличивается температура плавления присадочной проволоки, соответственно наплавку нужно производить на режимах с большей погонной энергией. Режимы наплавки представлены в таблице 4.3. На данных режимах образуются

валики с постоянными геометрическими параметрами и удовлетворительным качеством покрытия.

Таблица 4.3 – Режимы наплавки покрытий системы Fe-Al модифицированных Ti

V _н , м/мин	V _{п/пп} , м/мин	I _н , А	U _д , В
0,15	0,5 – 4	300	15,5

При модифицировании наплавленного покрытия титаном наблюдается незначительное изменение геометрических параметров величина которых находятся в пределах погрешности $\pm 0,1-0,2$ мм.

Содержание химических элементов в наплавленном покрытии изменялось в соответствии с таблицей 4.4

Таблица 4.4 – Содержание химических элементов в наплавленных покрытиях

Fe, %	Al, %	Ti, %
65,5 – 94,3	5,5 – 34,4	0,1 – 0,2

Неоднородность химического состава по сечению шва находится в пределах 2%.

Твердость наплавленного металла определяясь режимами наплавки и находилась в пределах от 18 до 60,2 HRC. С увеличением скорости подачи присадочной проволоки, твердость наплавленного металла увеличивалась, что является следствием увеличения содержания алюминия.

При добавлении 0,2% Ti в наплавленное покрытие наблюдается незначительное увеличение твердости и износостойкости наплавленного металла. Что объясняется измельчением структуры покрытия. Которое в свою очередь было вызвано тем, что при кристаллизации титан образует дополнительные центры кристаллизации.

4.3 Влияние никеля на процессы формирования и свойства наплавленных сплавов системы железо-алюминий

Применение никеля в качестве легирующего элемента для интерметаллидных сплавов на основе Fe-Al, характеризуется близким сродством железа и никеля.

Введение никеля осуществлялось по посредством переплава заблаговременно наплавленного интерметаллидного покрытия на основе алюминидов железа. Схема наплавленного покрытия представлена на рисунке 4.8.

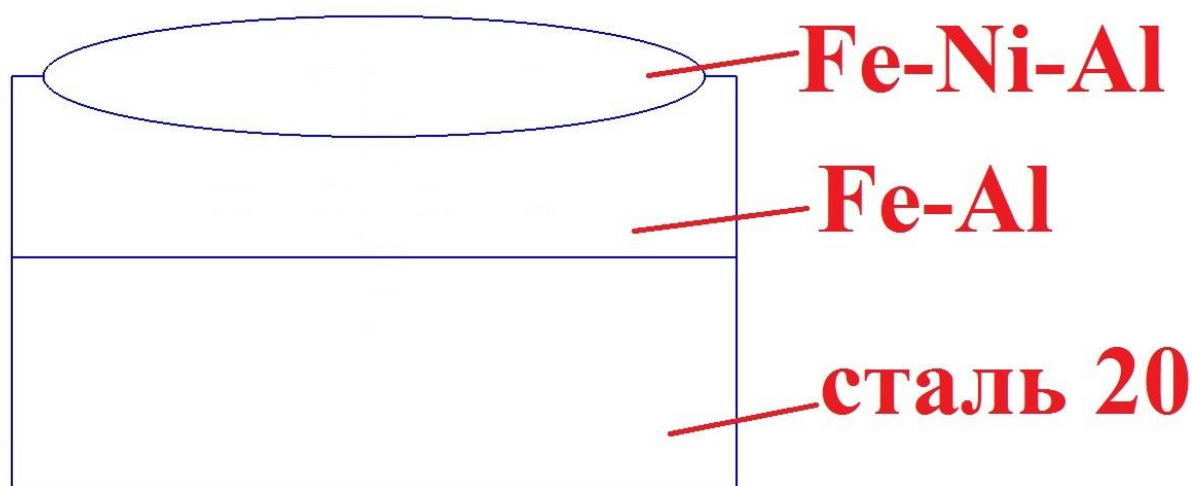


Рисунок 4.8 – Схема наплавленного покрытия системы Fe-Ni-Al

В трехкомпонентном сплаве Fe-Ni-Al наблюдается значительное повышение твердости и износостойкости поверхностного слоя (Рисунок 4.9, Таблица 4.5)

Таблица 4.5 – Химический состав наплавленного покрытия

Содержание химических элементов в наплавленных слоях				
№	Fe, %	Al, %	Ni, %	Примеси, %
1	70,21	9,58	20,21	≈ 0,5 %
2	90,33	9,67	-	

3	99,49	-	-	
---	-------	---	---	--

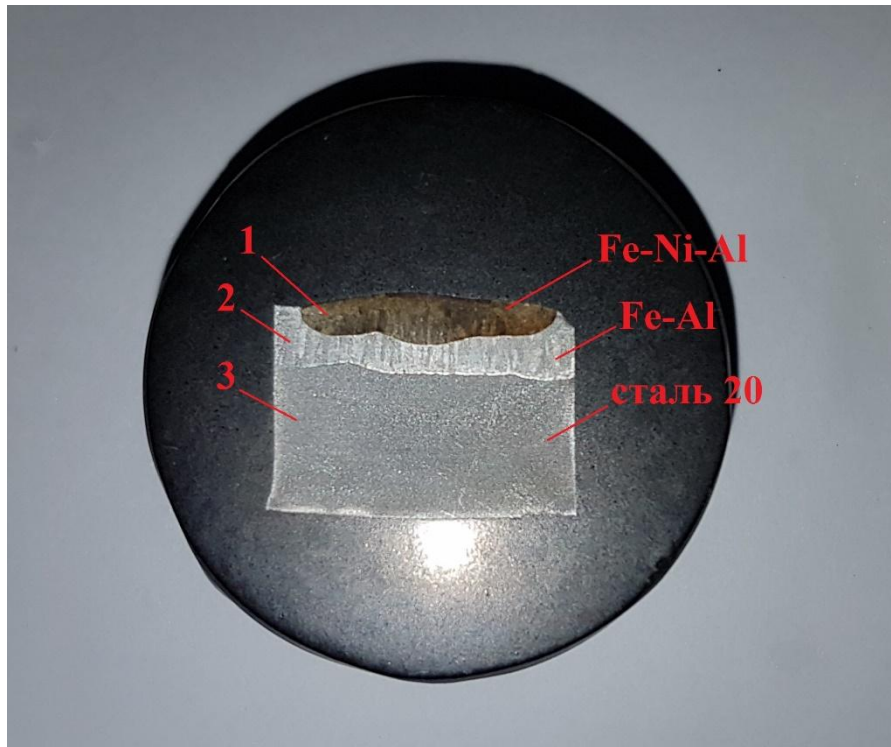


Рисунок 4.9 – Макрошлиф наплавленного покрытия с обозначением наплавленных зон

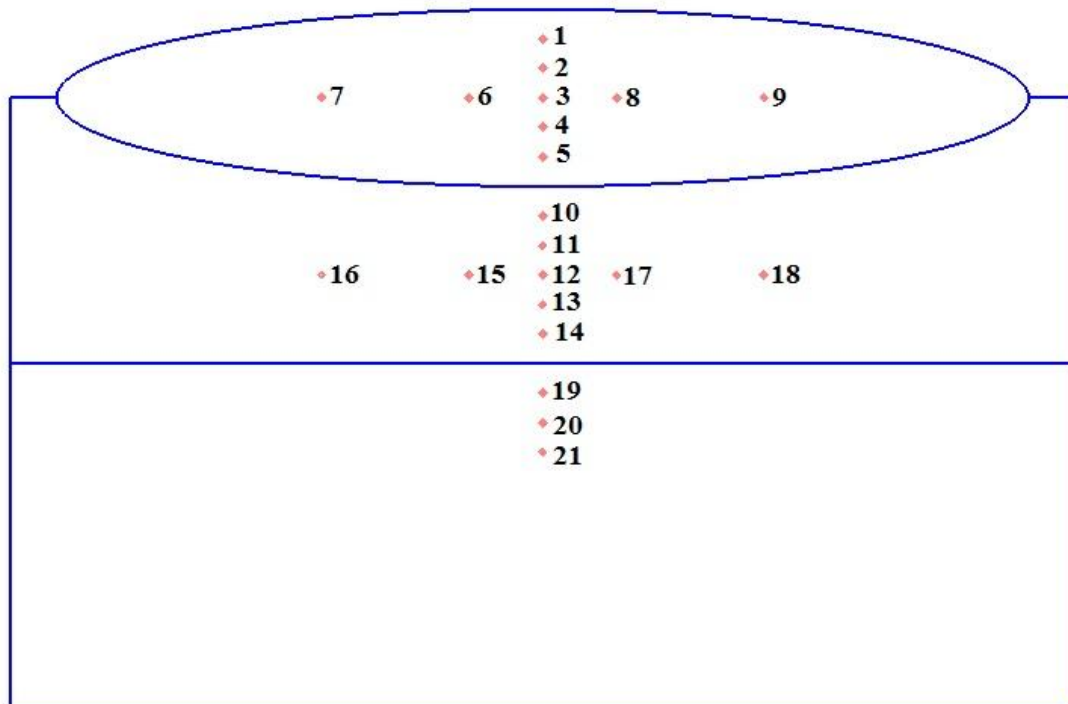


Рисунок 4.10 – Схема измерения твердости наплавленного покрытия

Таблица 4.6 – Твердость покрытия

№	Значение твердости, HV
1	857
2	729
3	660
4	458
5	357
6	620
7	648
8	668
9	650
10	287
11	214
12	142
13	187
14	115
15	141
16	172
17	213
18	196
19	98
20	80
21	70

Как видно из таблицы 4.6 (Рисунок 4.10) поверхность которая представлена трехкомпонентным спавом Fe-Ni-Al имеет максимальное значение твердости, которое уменьшается по мере приближения к металлу который характеризуется двухкомпонентным сплавом Fe-Al. Также

твёрдость поверхностного покрытия в 10 раз выше чем твёрдость основного металла.



Рисунок 4.11 – Макроструктура наплавленного покрытия системы Fe-Ni-Al

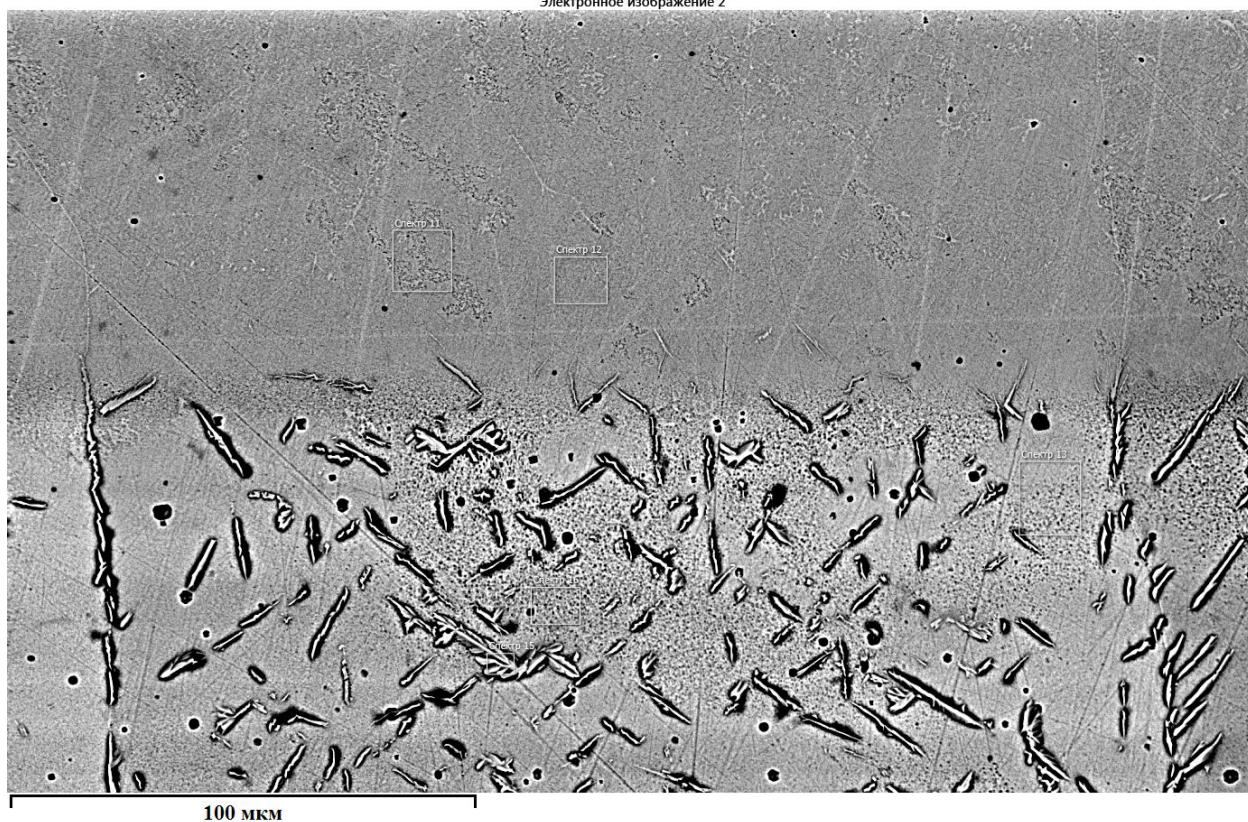


Рисунок 4.12 – Микроструктура наплавленного покрытия системы Fe-Ni-Al

Заключение

Ранее проведенные исследования процессов наплавки интерметаллидных покрытий на основе сплавов Ni-Al позволяют применять данные покрытия в качестве постоянных защитных кокильных покрытий. Однако высокая стоимость никеля и никелевой проволоки, ограничивает применение данных покрытий.

По полученным данным можно сделать вывод что интерметаллидные сплавы на основе алюминидов железа также могут применять в качестве защитных кокильных покрытий. Стоимость такого покрытия в 25-30 раз ниже чем у алюминидов никеля.

Механические и эксплуатационные свойства данных сплавов позволяют использовать их в качестве защитных кокильных покрытий.

Выводы:

1. В качестве защитных постоянных покрытий металлических форм, используемых при литье алюминиевых сплавов, можно применять интерметаллидные сплавы системы железо-алюминий.

2. Управляя режимами и химическим составом присадочной проволоки, при аргодуговой наплавке алюминия на сталь можно формировать наплавленные слои на основе интерметаллидных сплавов различного фазового состава, имеющих различный комплекс механических и эксплуатационных свойств.

3. Сплавы системы железо-алюминий, полученные наплавкой, обладают высокой твердостью (19-60 HRC), повышенной износостойкостью и высокой жаростойкостью.

4. Наплавленные сплавы на основе интерметаллидных фаз системы железо-алюминий не смачиваются алюминиевыми сплавами при активации поверхности флюсом Nocolok и флюсом системы NaCl-NaF-Na₃AlF₆ даже при температуре 900°C, обладают высокой эрозионной стойкостью, что

позволяет их использовать в качестве постоянных защитных покрытий металлических форм при литье алюминиевых сплавов.

5. Исследования процесса аргонодуговой наплавки интерметаллидных покрытий на основе сплавов железо-алюминий с использованием проволок СВАК5 и СВАК12 показали, что дополнительное легирование интерметаллидного сплава кремнием незначительно увеличивает ширину наплавленного валика и глубину проплавления и приводит к снижению содержания алюминия в наплавленном металле.

6. При легировании кремнием сплавов системы железо - алюминий, наблюдается повышение твердости наплавленного металла при содержании алюминия до 20%. При более высоком содержании алюминия кремний снижает твердость, повышая склонность металла к образованию трещин.

7. Легирование титаном и никелем повышает показатели твердости и износостойкости наплавленных сплавов системы Fe-Al.

Таким образом, цель данной работы - повышение стойкости металлических форм для литья алюминия и его сплавов путем исследования процессов и разработки технологии формирования постоянных интерметаллидных покрытий системы железо-алюминий, достигнута.

Библиографический список

1. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов [Текст]: учебник для вузов/Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. – Москва: МИСИС, 1999. – 416 с.
2. Хасуи А. Наплавка и напыление [Текст]: А. Хасуи, О. Моригаки; пер. с яп. В.Н. Попова, ред. В.С. Степина, Н.Г. Шестеркина. – Москва: «Машиностроение», 1985. – 240 с.
3. Литье в кокиль [Текст]: С.Л. Бураков, А.И. Вейник, Н.П. Дубинин и др., ред. А.И. Вейник. – Москва: «Машиностроение», 1980. – 415 с.
4. Дубинин Н.П. Кокильное литье [Текст]: Н.П. Дубинин, О.А. Беликов, А.Ф. Вязов – Москва: «Машиностроение», 1967. – 461 с.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст]: справочник: В 3-х т.: Т1 / ред. Н.П. Лякишев. – Москва.: «Машиностроение», 1997. – 1024 с.
6. Хансен М. Структуры двойных сплавов [Текст]: М. Хансен, К. Андерко. – Москва: «Металлургиздат», 1962. Т 1,2. – 1188 с.
7. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов [Текст]: Р.П. Эллиот. – Москва: Металлургия, 1970. Т 1: 456 с. Т 2: 472 с.
8. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа [Текст]: пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. – Москва: Металлургия, 1985. – 184 с.
9. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа [Текст]: Справочник / под ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица. – Москва: Металлургия, 1986. – 440 с.
10. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов [Текст]: Ф.А. Шанк. – Москва: Металлургия, 1973. – 760 с.
11. Massalski T.B. [Текст]: Binary Alloy Phase Diagrams American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986. 1987. V. 1, 2. 2224 p.
12. Villars P., Calvert L.D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for

- Intermetallic Phases [Текст]: Ohio: Metals Park, 1985. V. 1, 2, 3. 3258 p.
13. Павлова Т.С. Неупругость сплавов на основе интерметаллида Fe_3Al [Текст]: дис. канд. тех. наук: защищена 19.05.2008/ Т.С. Павлова. – Тула, 2008. - 130 с.
 14. L. Kaufman and H. Bernstein [Текст]: Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York, NY, 1970.
 15. F. Xie [Текст]: Master's Thesis, University of Wisconsin, Madison, WI, 1996.
 16. H. Liang and Y.A. Chang [Текст]: J. Phase Equilibria, 1998, vol. 19(1), p. 25.
 17. H. Liang, S.-L. Chen, and Y.A. Chang [Текст]: Metall. Mater. Trans., 1997, vol. 28A, p. 1725.
 18. S.-L. Chen, Y. Zuo, H. Liang, and Y.A. Chang [Текст]: Metall. Mater. Trans. A, 1997 vol. 28A, p. 435.
 19. L. Kaufman [Текст]: Alcan Aluminum Corp., Cambridge Technology Center, Cambridge, MA, private communication, 1996.
 20. J.L. Murry [Текст]: The Aluminum-Iron-Silicon, 91-56-EB7, Alcoa Technical Center, Aluminum Company of America, ALCOA Center, PA, 1991.
 21. P. Kolby [Текст]: 4th Int. Conf. on Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, 1994, pp. 2-17.
 22. M.E. Seiersten [Текст]: in Thermochemical Database for Light Metal Alloys, I. Ansara, ed., European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research, European Commission, Brussels, 1994, pp. 24-28.
 23. N. Chakraborti and H.L. Lukas [Текст]: CALPHAD, 1992, vol 16(1), p. 79.
 24. J. Lacaze and B. Sundman [Текст]: Metall. Trans. A, 1991, vol. 22A, p. 2211-23.
 25. U.R. Kattner and B.P. Burton [Текст]: Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, H. Okamoto, ed., ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH, 1993, pp. 12-28.
 26. H.W.L. Philips [Текст]: Annotated Equilibrium Diagrams of Some Al Alloy Systems, No. 25, Institute of Metals, London, 1959.

27. L.F. Mondolfo [Текст]: Aluminum Alloys: Structure and Properties, Butterworth and Co., Boston, MA, 1979.
28. G.V. Raynor and V.G. Rivlin [Текст]: Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys, Institute of Metals, London, 1988.
29. G. Ghosh [Текст]: Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, G. Petzow and G. Effenberg, eds., VCH Publishers, New York, NY, 1992, vol. 5, pp. 394-438.
30. V. Raghavan [Текст]: J. Phase Equilibria, 1994, vol. 15(4), p. 414.
31. C. Gueneau, C. Servant, and I. Ansara [Текст]: Application of Thermodynamics in the Synthesis and Processing of Materials, TMS, Warrendale, PA, 1995, pp. 303-17.
32. V. Stefaniay, A. Griger, and T. Turmezey [Текст]: J. Mater. Sci., 1987, vol. 22, p. 539.
33. H.P. Takeda and K. Mutuzaki [Текст]: Tetsu-to-Hagane ', 1940, vol. 26, p. 335.
34. A.G.C. Gwyer and H.W.L. Philips [Текст]: J. Inst. Met., 1927, vol. 38, p. 44.
35. H. Nishimura [Текст]: Tetsu-to-Hagane ', 1932, vol. 18, p. 849.
36. F. Lihl, R. Burger, F. Sturm, and H. Ebel [Текст]: Arch. Eisenhuettenwes., 1968, vol. 39, p. 887.
37. M. Armand [Текст]: C.R. Sci. Acad. Sci., 1952, vol. 235, p. 1506.
38. D. Munson [Текст]: J. Inst. Met., 1967, vol. 95, p. 217.
39. A.M. Zakharov, I.T. Gul'din, A.A. Arnol'd, and Yu.A. Matsenko [Текст]: Russ. Metall., 1988, No. 3, p. 177
40. M. Bonnet, J. Rogez, and R. Castanet [Текст]: Thermochem. Acta, 1989, vol. 155, p. 39.
41. J.C. Anglezio, C. Servant, and I. Ansara [Текст]: CALPHAD, 1994, vol. 18(3), 273.
42. C. Servant [Текст]: Universite de Paris-Sud, Orsay, France, private communication, 1996.
43. R.N. Corby and P.J. Black [Текст]: Acta Cryst., 1977, vol. B33, p. 3468.

44. O.S. Zarechnyuk, N.V. German, T.I. Yanson, R.M. Rykhal, and A.A. Mura'eva [Текст]: *Faz. Ravnoves. Metall. Splv. Izd. Nauka, Moscow*, 1981, vol. 69.
45. C. Romming, V. Handen, and J. Gjønnes [Текст]: *Acta Cryst.*, 1994, vol. B50, p. 307.
46. C. Gueneau, C. Servant, F. D'Yvove, and N. Roder [Текст]: *Acta Cryst.*, 1995, vol. C51, p. 177.
47. C.Y. Sun and L.F. Mondolfo [Текст]: *J. Inst. Met.*, 1967, vol. 95, p. 384.
48. A.A. Mura'eva, N.V. German, O.S. Zarechnyuk, and E.I. Gladyshevskii [Текст]: *Proc. 2nd All-Union Conf. on the Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, L'vov*, 1974, pp. 35-36.
49. W. Jaeniche [Текст]: *Alum. Arch.*, 1936, No. 5, p. 1.
50. L. Holik, H. Nowotny, and W. Thury [Текст]: *Ber-Und Huettennm. Moatsh. Hochsch. Loeben*, 1951, vol. 96, p. 181.
51. P. Bedon, I. Ansara, and P. Desre [Текст]: *Mem. Sci. Rev. Metall.*, 1969, vol.66, p. 907.
52. H. Nagai and H. Mitani [Текст]: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1973, vol. 14, p. 130.
53. J. Perkins and P. Desre [Текст]: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 1973, vol. 10, p. 79.
54. V.S. Sundavtsova and G.I. Batalin [Текст]: *Ukr. Kim. Zh.*, 1980, vol. 46, p. 268.
55. W. Oelsen [Текст]: *Z. Electrochemie*, 1937, vol. 43, p. 530.
56. F. Koeber, W. Oelsen, and H. Lichtenberg [Текст]: *Nitt. K.-W.-Inst. Eisenforschung*, 1937, vol. 19, p. 131.
57. S.V. Meschel and O.J. Kleppa [Текст]: *University of Chicago, Chicago, IL*, private communication, 1996.
58. O.J. Kleppa [Текст]: *J. Phase Equilibria*, 1994, vol. 15(3), p. 240.
59. A.T. Dinsdale [Текст]: *CALPHAD*, 1991, vol. 15, p. 317.
60. M. Hillert and M. Jarl [Текст]: *CALPHAD*, 1978, vol. 2, p. 227.

61. Z.-K. Liu, W. Zhang, and B. Sundman [Текст]: J. Alloys Comp., 1995, vol. 226, p. 33.
62. A. Jansson [Текст]: Trita-Mac-558, Thermodynamic Assessment of the Al-Fe-Mn System, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1995.
63. J.-O. Andersson, A. Fernandez Guillermet, M Hillert, B. Jansson, and B. Sundman [Текст]: Acta Metall., 1986, vol. 34, p. 437.
64. B. Jansson [Текст]: Trita-Mac-0234, Evaluation of Parameters in Thermochemical Models Using Different Types of Experimental Data Simultaneously, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1984.
65. B. Sundman, B. Jansson, and J.-O. Andersson [Текст]: CALPHAD, 1985, vol. 9, p. 153.
66. F.N. Rhines [Текст]: Phase Diagrams in Metallurgy, McGraw-Hill Book Co., New York, NY, 1956.
67. Y.A. Chang, J.P. Neumann, A. Mikula, and D. Goldberg [Текст]: INCRA Monograph VI: Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Ternary Copper-Metal Systems, The International Copper Research Association, Inc., New York, NY, 1979.
68. G.G. Urasov and A.V. Shashin [Текст]: Metallurgy 1937, vol. 4, p. 27.
69. H. Nowotny, K. Komerek, and J. Kromer [Текст]: Ber-Und Huettennm. Moatsh. Hochsch. Loeben, 1951, vol. 96, p. 161.
70. Антонов А.А. Разработка технологии аргонодуговой наплавки абразивостойкого до 500°C сплава с введением модификатора в сварочную ванну [Текст]: дис. канд. тех. наук: защищена 22.12.2016 / А.А. Антонов. – Волгоград, 2016. – 138 с.
71. Лившиц, Л. С. Металловедение сварки и термическая обработка сварных соединений [Текст] / Л. С. Лившиц, А. Н. Хакимов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1989. – 333 с.
72. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением [Текст]: Под ред. акад. Б. Е. Патона. М., «Машиностроение», 1974. – 798 с.

73. Лещинский Л. К. Слоистые наплавленные и упрочненные композиции [Текст]: монография / Л.К. Лещинский, С.С. Самотугин. – Мариуполь: Новый мир. – 2005. – 390 с.
74. Столбов В. И. Сварочная ванна [Текст]: монография / В. И. Столбов. – Тольятти: ТГУ, 2007. – 145 с.
75. Еремин Е. Н. Применение наночастиц тугоплавких соединений для повышения качества сварных соединений из жаропрочных сплавов [Текст]: / Омский научный вестник. – 2009. – № 3. – С. 63-67.
76. Болдырев А. М. Проблемы микро- и наномодифицирования швов при сварке строительных металлоконструкций [Текст] / А. М. Болдырев, В. В. Григораш // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2011.– № 3. – С. 42-52.
77. Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами [Текст] / В. П. Сабуров [и др.]. – Омск: изд-во ОмГТУ, 2002. – 212 с.
78. Миннеханов Г.Н. Влияние модифицирования наночастицами карбонитрида титана на кристаллизацию жаропрочного никелевого сплава ЖС32 [Текст] / Г. Н. Миннеханов, Е. Н. Ерёмин, Р. Г. Миннеханов // Омский научный вестник. -2009. -№ 1. – С. 39-42.
79. Филиппов Ю. О. Применение модифицирования для повышения качества сердечников протяжек из сплава ЖС6У [Текст]: автореф. дис. канд. тех. наук / Ю. О. Филиппов. – Омск, 2012. – 20 с.
80. Milligan J. Formation of nanostructured weldments in the Al–Si system using electrospark welding [Текст] / J. Milligan, D. W. Heard, M. Brochu // Applied Surface Science. – 2010. – vol. 256, № 12. – P. 4009-4016.
81. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама [Текст] / Г.Н. Соколов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 6. – С. 41-47.
82. Особенности формирования структуры металла шва при введении наноразмерных частиц в расплав сварочной ванны [Текст] / А. А Силкин [и др.] // Технология металлов. – 2016. – № 1. – С. 11-15.

83. Гольдштейн Я. Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали [Текст] / Я. Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
84. Морозов В. П. Влияния колебательного механизма кристаллизации на процесс измельчения первичной структуры металла шва и околошовной зоны термического влияния [Текст] / В. П. Морозов // Наука и образование: электронное научно – техническое издание. – 2010. – № 9 . – С. 1-18.
85. Получение металлохимической сварочной присадки с нанодисперсными частицами диоксида титана [Текст] / А. М. Болдырев [и др.] / Нанотехнологии в строительстве. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство». – 2013. – Т. 5, № 6. – С. 53-67.
86. Структура и свойства термостойкого металла, наплавленного порошковыми проволоками с наночастицами TiCN [Текст] / В.Б. Литвиненко-Арьков, Г.Н. Соколов, Ф.А. Кязымов // Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. – Волгоград. – 2012. – № 9. – С. 194-197.
87. Структура и свойства низкоуглеродистого металла, наплавленного под керамическим флюсом, содержащим композиционные микрогранулы Ni – нанодисперсный WC [Текст] / А.С. Трошков [и др.] // Изв. ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. – Волгоград. – 2012. – № 9. – С. 187-190.
88. Кузнецов М. А. Измельчение микроструктуры наплавленного металла путем введения в зону сварки наноструктурированных элементовмодификаторов [Текст] / М. А. Кузнецов. – Обработка металлов. – 2012 . – №4 . – С.115-119.
89. Артемьев А. А. Влияние микрочастиц диборида титана и наночастиц карбонитрида титана на структуру и свойства наплавленного металла [Текст] /А. А. Артемьев Г. Н. Соколов, В. И. Лысак // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2011. – № 12. – С. 32-37.
90. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию [Текст]: Пер. с японск. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.

91. Серебрякова Т. И. Высокотемпературные бориды [Текст] / Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, П. Д. Пешев; под ред. В. И. Трефилова. – М.: Металлургия, 1991. – 367 с.
92. Контактное взаимодействие двойного диборида титана и хрома со сплавами Fe – Cr [Текст] / А. П. Уманский [и др.] // Порошковая металлургия. – 2007. – № 1/2. – С. 109-115.
93. Kivineva E. I. Particulate – reinforced metal matrix composite as a weld deposit [Текст] / E. I Kivineva, D. L Olson, D. K. Matlock // Welding journal. – 1995. – № 3. – С. 83-92.
94. Прохоров Н. Н. Физические процессы в металлах при сварке [Текст] / Н. Н. Прохоров. – М.: Металлургия, 1968. – 698 с.
95. Чернышов Г. Г. Движение металла в сварочной ванне [Текст] / Г. Г. Чернышов, В. Ф. Кубарев // Известия вузов. – 1979. – № 3. – С.134-138.
95. Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения [Текст]: Ю.П. Удалов, А.М. Германский, В.А., и др. – Спб.: ООО "Янус", 2001. – 425 с.
97. Картер В.И. Металлические противокоррозионные покрытия [Текст]: Пер. с англ. - Л.: Судостроение, 1980. – 168 с.
98. Соколов Г.Н. Наплавка износостойких сплавов на прессовые штампы и инструмент горячего деформирования [Текст]: Г.Н. Соколов, В.И. Лысак. – Волгоград: изд. ВолГТУ, - 2005. – 285 с.
99. Жилин П.Л. Исследование увеличения производительности и качества процесса сварки в CO₂ с дополнительной холодной присадкой [Текст] // П.Л. Жилин, Б.П. Конищев, С.А. Лебедев// Сварка и Диагностика, 2015. – №4. – С. 42-46.
100. Ковтунов, А.И. Физико-химическая кинетика взаимодействия алюминия со сталью при формировании металла шва с заданными свойствами [Текст]: дисс. док. тех. наук/ А.И. Ковтунов. – Тольятти, 2011. – 357 с.
101. Щедров К.П. Жаростойкие материалы [Текст]: Справочное пособие // К.П. Щедров, Э.Л. Гакман – М.: «Машиностроение». – 1965. – 168 с.

102. Ковтунов А.И. Методика и оборудование для испытания эрозионной стойкости постоянных покрытий металлических литейных форм [Текст] // А.И. Ковтунов, Д.А. Семистенов, И.В. Новский, Д.И. Плахотный, А.Г. Бочкарев. //Литейщик России. – 2016. – №1. – С. 36-38;
103. Семистенов Д.А. О взаимосвязи энергетических характеристик и сварочных свойств процесса двухдуговой наплавки [Текст] // Д.А. Семистенов, А.И. Ковтунов, Д.И. Плахотный, А.Г. Бочкарев, Т.В. Семистенова // Сварка и Диагностика. – 2016. - №4. – С. 27-32.
104. Ковтунов А.И. Особенности применения сплавов системы железо-алюминий для наплавки покрытий литейных форм [Текст] // А.И. Ковтунов, Д.И. Плахотный, А.Г. Бочкарев. // Сварочное производство. – 2017. - №1. – С. 31-35.
105. Raghavan V. Al-Fe-Si (Aluminum-Iron-Silicon) [Текст] // J. Phase Equilibria, 1994, v15, p. 42-50.
106. Мондольфо Л.Ф. Строение и свойства алюминиевых сплавов [Текст] / Л. Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия. – 1979. – 640 с.