

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

Институт машиностроения
(наименование института полностью)

Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»
(наименование)

15.04.01 Машиностроение
(код и наименование направления подготовки)

Прогрессивные технологии обработки сплавов на основе магния, алюминия и титана
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Исследование процессов формирования покрытий на основе системы
титан-никель

Обучающийся

Л.В. Вершинин

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

Д-р. техн. наук, профессор А.И. Ковтунов

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2024

Содержание

Введение.....	5
1 Способы получения и перспективы применения сплавов и покрытий на основе системы Ti–Ni	7
1.1 Диаграмма состояния системы титан – никель	7
1.2 Свойства титановых сплавов и область их применения.....	8
1.3 Способы получения и свойства интерметаллидных покрытий на основе системы Ti –Ni.....	9
1.3.1 Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ..	9
1.3.2 Технология искрового плазменного спекания.....	10
1.3.3 Электролитическое осаждение металлов	11
2 Материалы, оборудование, технологический процесс и методика исследований и испытаний	13
2.1 Методика исследования процессов аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом с применением никелевой электродной проволоки.....	13
2.1.1 Методика исследования химического состава, микроструктуры и рентгенографического анализа.....	18
2.1.2 Методика испытаний твердости и микротвердости.....	19
2.1.3 Методика испытания на износостойкость	21
2.1.4 Методика испытания на жаростойкость.....	22
2.1.5 Методика исследования покрытий на склонность к трещинообразование.....	23
2.2 Методика исследования процессов однодуговой наплавки с применением никелевой электродной проволоки	23
2.3 Методика исследования процессов двухдуговой наплавки с применением никелевой и титановой электродных проволок.....	27

2.4	Методика исследования диффузионного отжига титана с предварительно нанесенным никель-фосфорным покрытием.....	29
3	Результаты исследований аргонодуговой наплавки никелидов титана с применением никелевой присадочной проволоки	30
3.1	Влияние режимов наплавки на геометрию наплавленного валика	30
3.2	Исследование химического состава и рентгенографического анализа..	32
3.3	Испытание наплавленных покрытий аргонодуговой наплавкой с применением никелевой присадочной проволоки на твердость	36
3.4	Испытание на износостойкость	38
3.5	Испытание наплавленных покрытий аргонодуговой наплавкой с применением никелевой присадочной проволоки на жаростойкость.....	39
3.6	Исследования покрытий наплавленных аргонодуговой наплавкой с применением никелевой присадочной проволоки на склонность к трещинообразованию	40
4	Результаты исследования процессов однодуговой наплавки покрытий из никелидов титана и их свойств.....	42
4.1	Влияние режимов наплавки на геометрию наплавленных валиков однодуговой наплавкой плавящейся электродной проволокой.....	42
4.2	Исследование химического состава покрытий, наплавленных с использованием никелевой электродной проволоки	44
4.3	Испытание на твердость.....	48
4.4	Испытание на износостойкость	49
5	Результаты исследования процессов формирования и свойств покрытий, полученных двухдуговой наплавкой	52
5.1	Влияние режимов наплавки на геометрию наплавленного валика полученных двухдуговой наплавкой	52
5.2	Исследование химического состава и рентгенофазового анализа.....	54

5.3 Испытание наплавленных покрытий двухдуговой наплавкой на твердость	60
5.4 Испытание наплавленных покрытий двухдуговой наплавкой на износостойкость	61
6 Результаты исследования процессов формирования и свойств покрытий из никелидов титана, полученных диффузионным отжигом	64
6.1 Исследование химического состава и рентгенографического анализа..	64
6.2 Исследование микроцарапин	68
Заключение	70
Список используемой литературы	73

Введение

Сплавы на основе соединения Ti-Ni обладают уникальными свойствами, такими как высокий уровень демпфирования, высокими механическими свойствами, сверхупругостью, высокой коррозионно-стойкостью, и что самое главное обладают эффектом памяти формы и биологической совместимостью с тканями человека, что делает перспективным их применение как в машиностроении, так и в современной медицине.

Благодаря биосовместимости и механическому поведению близкому к поведению биологических тканей, никелид титана может применяться для изготовления имплантатов.

Эффект памяти формы, которым характеризуется никелид титана, позволяет использовать его для изготовления «деталей устройств и механизмов, функционирующих в температурно-силовых и деформационных режимах» [9].

«Потребность в изделиях из никелида титана, особенно для медицинских нужд, в последние годы все возрастает, необходимы более совершенные технологии получения и обработки таких сплавов с эффектом памяти формы как нитинол» [9].

«Наряду с коррозионной стойкостью сплавы на основе титана и никеля характеризуются высокими показателями жаростойкости, что делает перспективным их применение для изделий, работающих в условиях высоких температур» [9].

«Особые триботехнические свойства никелидов титана в сочетании с высокой демпфирующей способностью и сопротивлением коррозионно-эрозионным воздействиям определили его "триботехнический феномен" и определили его применения в качестве "трибоматериала"» [24].

«Существует и реализуется множество технологий получения интерметаллидных сплавов, в т.ч. и никелида титана, например, выплавка в дуговых и индукционных печах, электролиз расплавленных сред, спекание,

самораспространяющийся высокотемпературный синтез, метод горячекатаного прессования.

Однако перечисленные технологии отличаются высокой энергоемкостью процессов и значительной стоимостью как высокотехнологичного импортного оборудования, так и металлических порошков.

Для получения сплавов на основе никелида титана была предложена технология аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом в аргоне с применением присадочной проволоки из никеля, а также однодуговая наплавка с применением никелевой электродной проволоки и двухдуговая наплавка с применением никелевой и титановой электродных проволок в среде аргона» [9].

Для получения никелидных покрытий на изделиях небольших размеров таких как, внутрикостные штифты, элементы для фиксации костных отломков, стержней и аппаратов для исправления деформации позвоночника, а также челюстно лицевых имплантов предлагается использовать метод диффузионного отжига титана с предварительно нанесенным никель-фосфорным покрытием.

«Преимуществами предлагаемых способов являются возможность получения сплавов с заданным химическим и соответственно фазовым составом и удешевление производства» [9] сплавов за счет применения более простой технологии.

Целью работы является расширение области применения сплавов на основе системы титан - никель за счет проведения исследований процессов формирования, состава, структуры и свойств никелидов титана, полученных аргонодуговой наплавкой неплавящимся электродом с применением никелевой присадочной проволокой, однодуговой наплавкой с применением плавящейся никелевой электродной проволоки и двухдуговой наплавкой с применением плавящихся никелевой и титановой электродных проволок в среде аргона.

1 Способы получения и перспективы применения сплавов и покрытий на основе системы Ti–Ni

1.1 Диаграмма состояния системы титан – никель

«В системе образуются три соединения: Ti_2Ni , $TiNi$ и $TiNi_3$. Соединение Ti_2Ni образуется по перитектической реакции и имеет область гомогенности. При температуре $700\text{ }^{\circ}C$ область гомогенности составляет $\sim 2\%$ (ат.) и несколько сужается с понижением температуры (рисунок 1).

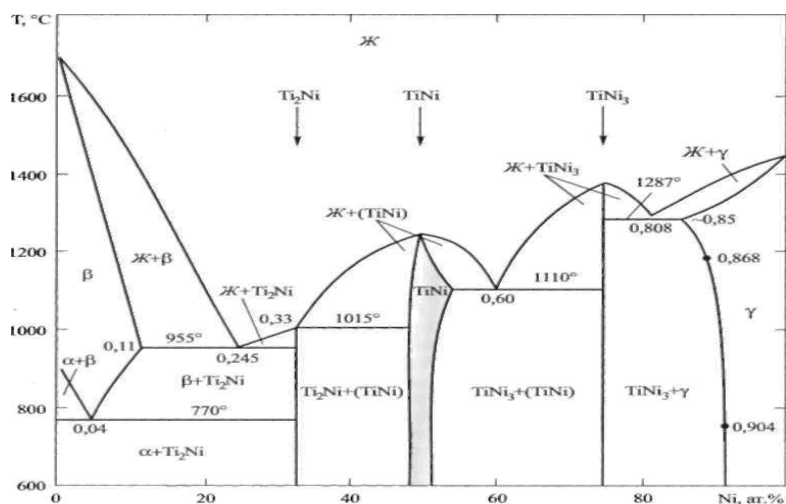


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы титан – никель

Соединение $TiNi$ кристаллизуется из расплава при $1310\text{ }^{\circ}C$. С понижением температуры растворяет в себе некоторое количество Ni в Ti, что приводит к образованию области его гомогенности. Максимальная область гомогенности $TiNi$ при $1118\text{ }^{\circ}C$ простирается от 49,5 до 57 % (ат.) Ni. Предполагается, что при температуре ниже $630\text{ }^{\circ}C$ $TiNi$ эвтектоидно распадается на смесь двух фаз $Ti_2Ni + TiNi_3$.

Соединение $TiNi_3$ плавится конгруэнтно при $1380\text{ }^{\circ}C$. В системе Ni—Ti имеют место три эвтектических, одно перитектическое и одно эвтектоидное превращение [4].

1.2 Свойства титановых сплавов и область их применения

«Сплавы на основе никелида титана способны развивать напряжения возврата $400 \div 500$ МПа при заданной деформации растяжением 8 – 9% и термически восстанавливать эту деформацию полностью. Материалы с ЭПФ эффективно применяются в различных отраслях промышленности при производстве:

- исполнительных и силовых приводов (аварийный выпуск шасси самолета);
- микророботов, манипуляторов;
- разворачивающихся антенн и мачт, технологической оснастки;
- тепловых двигателей для преобразования тепловой энергии в механическую;
- автоматических датчиков, клапанов, переключателей, предохранителей;
- соединительных элементов различных конструкций и назначения [1].

«Наряду с используемыми в газовых турбинах авиадвигателей жаропрочных сложнолегированных сплавов на основе никеля, в структуре которых содержится до 60% интерметаллида NiAl (в виде γ' -фазы), что дает основание считать их интерметаллидными, в 70 г.г. был создан новый класс интерметаллидных материалов на основе никелида титана, способных заменять в компрессорах (рабочие и спрямляющие лопатки, колеса отдельных ступеней) не только конструкционные и жаропрочные стали (30ХГС, 13Х14НЗВ2ФР, 14Х17Н2 и др.), но и используемые в настоящее время титановые сплавы (BT3-1, BT8, BT8-1, BT 10 и др.). Никелид титана в отличие от последних имеет более высокую твердость, износостойкость усталостную прочность, демпфирующие свойства и при контакте и трении между подвижными поверхностями не сваривается и не возгорается.» [20].

1.3 Способы получения и свойства интерметаллидных покрытий на основе системы Ti –Ni

«Основными способами производства сплавов на основе никелида титана являются методы литья и порошковой металлургии. Литейные технологии включают методы вакуумно-электродугового и вакуумно-индукционного переплавов. Применение литейных технологий для изготовления нитиноловых имплантов осуществляется уже на протяжении многих лет. Однако такие способы весьма трудоемки из-за необходимости получения заданного химического состава» [22, 23, 27, 28]. «К тому же литые импланты требуют затем дальнейшей обработки с учетом индивидуальных особенностей пациента» [18]. «Технологии порошковой металлургии позволяют получать пористые и плотные материалы на основе никелида титана с мелкозернистой структурой и минимальной сегрегацией примесей. Распространение получили методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и методы спекания высокочистых порошковых компонентов сплава» [2, 5, 15].

1.3.1 Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

«Один из эффективных процессов получения интерметаллидов основан на использовании метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод был разработан в 1967 году А.Г. Мержановым с сотрудниками. Для него характерны низкие энергетические затраты, простота оборудования и высокая производительность. СВС процесс включает три основные стадии: смешение компонентов при низких температурах, когда химическая реакция не развивается; инициирование экзотермической реакции между компонентами порошковой смеси; самоподдерживающееся протекание химической реакции без участия внешних источников тепла.» [13].

«При использовании технологии СВС для синтеза интерметаллидов сложно избежать образования пор. На процесс формирования пор при спекании влияют как внешние технологические факторы, связанные со скоростью прессования компактов и с наличием адсорбированного газа на поверхности порошка, так и изменение молярного объёма при переходе исходных реагентов в продукты реакции» [16, 29, 30].

1.3.2 Технология искрового плазменного спекания

«Методы спекания с использованием электрического тока условно можно разделить на три вида: спекание за счёт выделения джоулев тепла в спекаемом образце (в технической литературе используется термин – спекание «сопротивлением»), импульсное спекание и электроразрядное (искровое) спекание. Существуют различные разновидности данного метода. К ним относят электроразрядное спекание (ЭРС) электроимпульсное спекание под давлением (ЭИСД), электроимпульсное спекание, электроимпульсное плазменное спекание, искровое плазменное спекание (ИПС) и другие» [17, 21].

«Процесс искрового плазменного спекания осуществляется в вакууме либо в среде инертного газа – аргоне или гелии. В тех случаях, когда требуются высокие температуры нагрева (до 1300 К) обычно используют графитовые пресс-формы, тогда как пресс-формы из карбида вольфрама или нержавеющей стали имеют преимущества при более низких температурах, поскольку выдерживают более высокие давления» [17, 26].

«Главное преимущество технологии искрового плазменного спекания перед традиционным горячим прессованием заключается в высоких значениях локальной температуры в зонах контакта частиц. Большие скорости спекания материала могут явиться причиной формирования в нём структуры метастабильного типа. Электрический разряд, возникающий между частицами порошка, приводит к удалению с их поверхности плёнок оксидов и адсорбированных примесей и тем самым активирует их для последующего спекания» [25, 27].

1.3.3 Электролитическое осаждение металлов

«Электролитическое осаждение металлов основано на законах электролиза. В электролите образуются молекулы, расщепленные (диссоциированные) на электрически заряженные частицы - ионы, которые могут быть представлены атомами или группами атомов. Под действием электрического тока, пропускаемого через электролит, положительные ионы (катионы) движутся к катоду, а отрицательные ионы - к аноду. Положительные ионы представлены металлом, входящим в электролит (хромом, никелем и др.), и водородом H_2 , а отрицательные - кислотными остатками, например, SO_4 , и водными остатками OH » [12].

«Для электролитического осаждения металлов необходим достаточно мощный источник постоянного тока. Широко применяются полупроводниковые выпрямители с трансформатором и электромашинные агрегаты. Для мелких деталей в лабораторных условиях часто достаточно батареи аккумуляторов» [19].

«Успех электролитического осаждения металлов на титан и его сплавы сильно зависит от предварительной подготовки поверхности титана и прежде всего от удаления с нее оксидной пленки и альфированного слоя, а также от природы электролита и режима электролиза. Толстые оксидные пленки и альфированный слой удаляют с поверхности титана только преимущественно механически; тонкие оксидные пленки - химическим или электрохимическим способом» [14].

Выводы по разделу 1 и постановка задач

Никелиды титана с ЭПФ используются в составе инструментов и процессов, работающих при температуре, прочности и деформации. Помимо коррозионной стойкости, титановые и никелевые сплавы обладают высокой теплопроводностью, поэтому их зачастую используют в изделиях, работающих при высоких температурах.

Проанализированные до сих пор методы производства никель-титана и его покрытий, такие как самораспространяющийся синтез при высокой температуре, горячее прессование, плазменное спекание и электролитическое осаждение, имеют такие недостатки, как стоимость металлических порошков и сложные технологические процессы.

Для достижения цели магистерской диссертации поставлены следующие задачи:

- разработка методики исследования аргоновой наплавки неплавящимся электродом, однодуговой наплавки и двухдуговой наплавки с использованием никелевых присадочных проволок, а также титановой и никелевой электродных проволок;

- исследовать технологию изготовления, структуру, химический и фазовый состав наплавленных покрытий полученных аргонодуговой наплавкой неплавящимся электродом, однодуговой наплавкой и двухдуговой наплавкой использованием никелевых присадочных проволок, а также титановой и никелевой электродных проволок;

- исследование механических и эксплуатационных свойств титано-никелевых сплавов, полученных аргонодуговой наплавкой неплавящимся электродом, однодуговой наплавкой с использованием никелевых присадочных проволок, а также титановой и никелевой электродных проволок.

2 Материалы, оборудование, технологический процесс и методика исследований и испытаний

2.1 Методика исследования процессов аргодуговой наплавки неплавящимся электродом с применением никелевой электродной проволоки

Аргодуговая наплавка неплавящимся электродом с применением никелевой присадочной проволоки в среде аргона проводилась по схеме, показанной на рисунке 2.

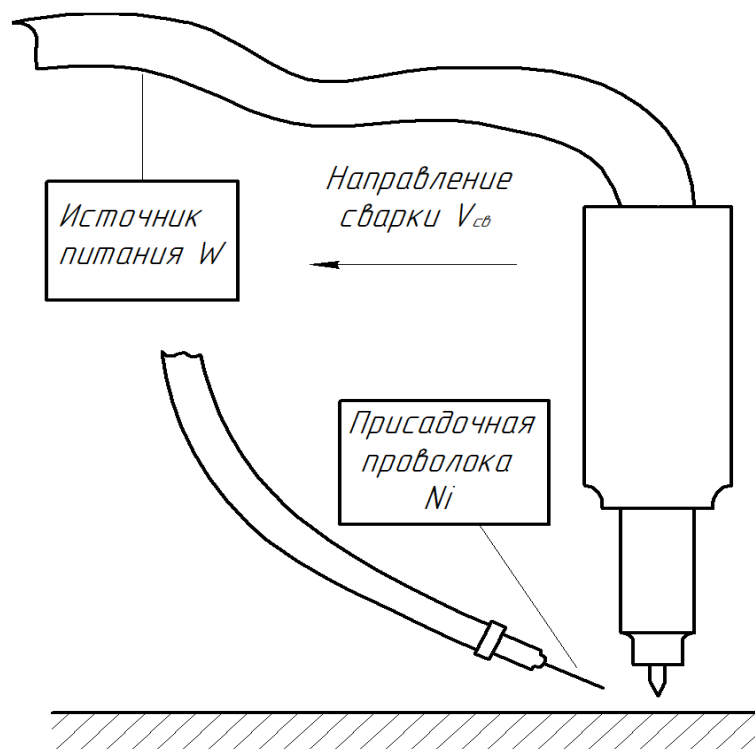


Рисунок 2 – Схема наплавки никелидов титана аргодуговым методом неплавящимся электродом с применением никелевой присадочной проволокой

Наплавка выполнялась в автоматическом режиме на уникальном наплавочном стенде показанном на рисунке 3. Непосредственно сама наплавка производилась на ранее подготовленные и вырезанные плазменной резкой

пластины из титана марки ВТ1-0 габаритными размерами 150x150 мм и толщиной 10 мм имитирующие изделие на которое необходимо нанести покрытие из никелидов титана с применением сварочного аппарата Сварог 315 Р АС/DC (рисунок 4), перед процессом нанесения никелидного покрытия лицевая сторона титановых пластин тщательно шлифовалась угловой шлифовальной машинкой с применением лепесткового круга шероховатостью Р80 для удаления различных загрязнений попавших на металл во время транспортировки и при плазменной резке, а также для удаления оксидной пленки TiO₂ образующейся при комнатной температуре и предотвращающей последующее окисления титана. После шлифовки пластины обезжиривались растворителем 646 дабы дополнительно очистить металл от случайно попавших на поверхность мелких загрязнений такие как пыль или отпечатки пальцев.

После проведения всех выше перечисленных процедур титановая пластина укладывается на наплавочный стол и закрепляется на нем при помощи прижимных приспособлений наподобии тисков, далее производится аргонодуговая наплавка неплавящимся электродом по установленным режимам наплавки. Затем полученные образцы осматриваются и выполняется визуально измерительный контроль и считается количество трещин. После наплавленного валика при помощи УШМ отрезными дисками толщиной 1,2 мм вырезали из титановой пластины двумя линиями реза по обе стороны от валика на расстоянии 1 мм от него для проведения дальнейших исследований. На вырезанной полосе валика размечали участки: из середины полосы вырезали двадцати миллиметровый участок для определения химического состава и из этого же участка предварительно протравив его кислотой СП-ОМ-84Н для лучшей видимости снимали геометрические показатели такие как ширина валика, глубина проплавления и высота усиления; из другого участка который располагается ближе к середине полосы вырезанного валика вырезают участок длиной 10 мм для проведения исследования на износостойкость; все остальные оставшиеся области оставляются для

проведения испытания на твердость с предварительно отшлифованной верхней поверхностью валика.



Рисунок 3 – Разработанная и сконструированная установка для наплавки аргонодуговым методом неплавящимся электродом с применением никелевой присадочной проволокой

Наплавочная установка для аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом с применением никелевой электродной проволоки состоит из квадратной рамы 1000x1000 мм, на двух противоположенных гранях рамы установлены направляющие планки и на одной из них дополнительно установлена зубчатое полотно для механизма, состоящего из электродвигателя и зубчатых шестеренок, зацепленных с зубчатым полотном, который позволяет перемещать поперечную балку по оси Y.

На поперечной балке также установлена направляющая планка и блок подающих элементов, а также зубчатое полотно с механизмом который позволяет перемещать блок подающих механизмов по оси X.

Таким образом благодаря первому механизму который перемещает поперечную балку по оси Y и второму механизму который позволяет

перемещать блок подающих механизмов по оси X можно производить наплавочные технические процессы в декартовой системе координат.

Блок подающих механизмов состоит из уголка закрепленном на направляющей планке, на уголке расположен кронштейн в который вставляется горелка, с керамикой и вольфрамовым электродом, с возможностью регулирования по высоте для управления длиной дуги. Также на уголке присутствуют еще два кронштейна, с возможностью регулирования по высоте и по оси X, на которых крепятся гусаки горелки от полуавтоматической сварки с диффузорами, вставкой под наконечник и самим сварочными наконечниками диаметром 1,2 мм.

На уголке, немного позади кронштейнов с гусками от полуавтомата, приварены две пластины на которых крепятся подающие механизмы с роликами для прижима присадочной проволоки, от подающих механизмов отходит канал, от полуавтоматного шланга-пакета, до гусака для обеспечения плавной подачи присадочной проволоки.

Позади установки находится специальная конструкция на которой установлены два шарикоподшипника качения для помещения на них катушек с присадочной проволокой.

Справа от наплавочной установки находится блок управления порталом, с его помощью можно регулировать скорости движения поперечной балки и блока подающих механизмов по осям Y и X соответственно с шагом 0,03 м/мин. Также можно регулировать скорость подачи присадочных проволок с шагом 0,1 м/мин.

Установка позволяет производить наплавку с применением до двух присадочных проволок одновременно, также установку можно использовать не только для наплавки неплавящимся электродом, но и для плавки в графитовую форму.

Аргонодуговая наплавка выполнялась неплавящимся вольфрамовым электродом легированным торием марки WT-20 диаметром 2,4 мм. В качестве наплавочных материалов применяли никелевую присадочную проволоку

марки НП-2 диаметром 1,2 мм [10]. Экспериментальные режимы наплавки представлены в таблице 1.



Рисунок 4 – Сварочный инвертор Сварог 315 Р АС/DC

Таблица 1 – Режимы аргодуговой наплавки неплавящимся электродом с применением никелевой присадочной проволоки

Образец	Сила тока, А	Скорость подачи никелевой проволоки V п/п Ni, м/мин	Скорость сварки, м/мин
1	270	1	0,18
2	270	2	0,18
3	270	3	0,18
4	300	4	0,18
5	270	2,5	0,18
6	270	3,5	0,18
7	300	3	0,18
8	300	5	0,18
9	300	6	0,18
10	300	1	0,18
11	300	2	0,18

Режимы наплавки для аргодугового способа неплавящимся электродом с применением никелевой присадочной проволокой подбирали экспериментальным методом.

2.1.1 Методика исследования химического состава, микроструктуры и рентгенографического анализа

«Исследование химического состава и микроструктуры образцов металла проводились методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на комплексе электронного микроскопа LEO 1455 VP (рисунок 5)» [7].



Рисунок 5 – Микроскоп LEO 1455 VP

«Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 AdvanceEco (рисунок 6) с вертикальным θ - θ гониометром. Для образцов сплавов системы Ni-Ti использовали схему съемки по Брэггу-Брентано.



Рисунок 6 – Дифрактометр Bruker D8 AdvanceEco

«Для полуколичественного рентгеновского анализа сплавов системы Ni-Ti применяется метод корундовых чисел, в котором в качестве внутреннего стандарта сравнения используется синтетический корунд (α -Al₂O₃).» [9].

2.1.2 Методика испытаний твердости и микротвердости

Твердость измеряли с помощью стационарного универсального твердомера HBRV-187.5 (рисунок 7) по шкале HRC. Микротвердость фаз определялась с помощью микротвердомера ПМТ-3М (рисунок 8).



Рисунок 7 – Твердомер HBRV-187.5



Рисунок 8 – Микротвердомер ПМТ-3М

Измерение диагоналей отпечатков производят с помощью фотоэлектрического окулярного микрометра ФОМ-1-16 с

автоматической обработкой результатов измерения или с помощью винтового окулярного микрометра МОВ-1-16х.

2.1.3 Методика испытания на износостойкость

Износостойкость никелидных покрытий определялась их способностью сопротивлению изнашиванию и трению возникающих при воздействии приложенной нагрузки [8], установка для определения износостойкости показана на рисунке 9.

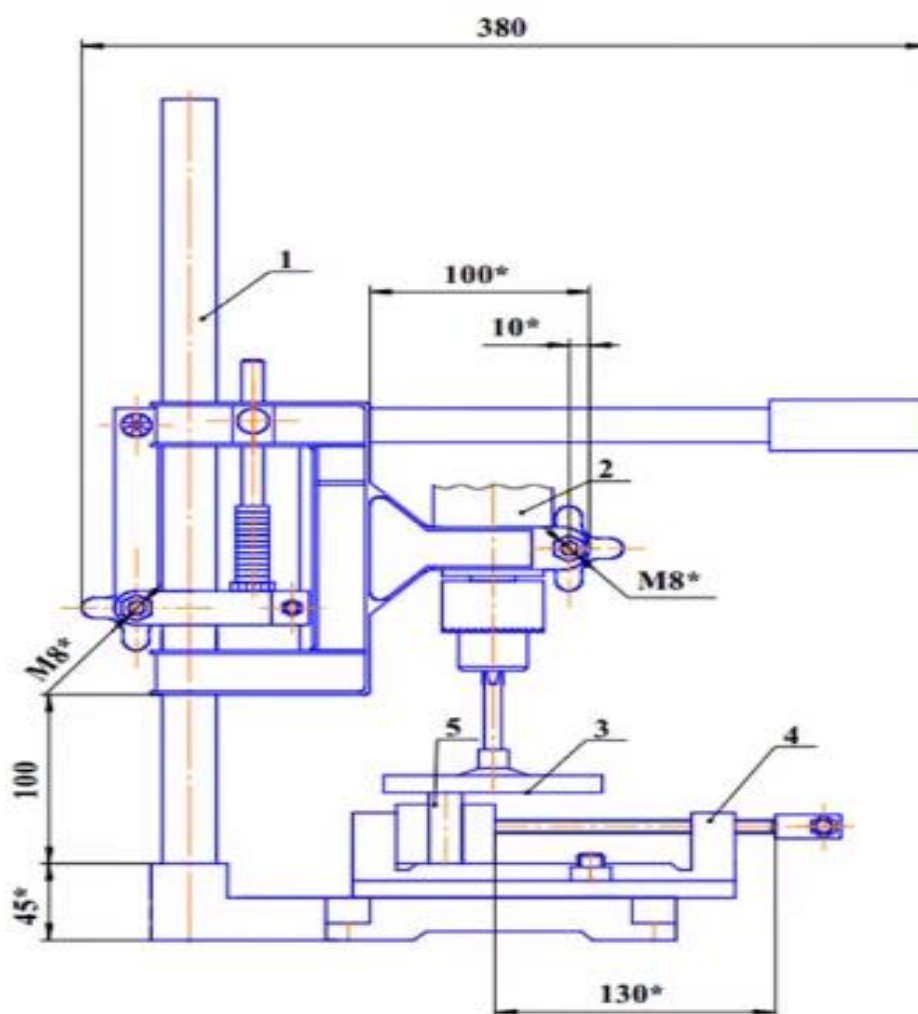


Рисунок 9 – Установка для испытания наплавленных образцов на износостойкость

На установке в зажимных тисках закрепляются ранее вырезанные из наплавленных валиков образец покрытия и никелидов титана и подогнанные под размер 5x10 мм грани, затем тиски вместе с образцом опускаются на работающую шлиф машинку со шкур лентой шероховатостью P100, образец стачивался под действием силой тяжести механизма в течении 30 секунд, после процесс повторяли уже для образца из титана марки ВТ1-0, а затем по результатам 2-х испытаний определяли относительную износостойкость образцов.

2.1.4 Методика испытания на жаростойкость

«Жаростойкость наплавленного металла оценивалась путем выдержки образцов с одинаковой площадью поверхности при 800°C в муфельной печи SNOL 30/1100 (рисунок 10).



Рисунок 10 – Муфельная печь SNOL 30/1100

Жаростойкость оценивалась по относительному изменению массы образцов» [8]. Испытания проводились в течение 800 часов.

2.1.5 Методика исследования покрытий на склонность к трещинообразование

Для исследования покрытий на трещинообразование провели отдельную серию экспериментальных наплавов, режимы наплавов указаны в таблице 2.

Таблица 2 – Режимы наплавов для исследования склонности к трещинообразованию

Образец	Сила тока, А	Предварительный подогрев, °С	V п/п Ni, м/мин
1	300	-	4
2	300	-	5
3	300	-	6
4	300	200	4
5	300	200	5
6	300	200	6
7	300	400	4
8	300	400	5
9	300	400	6

Перед наплавкой титановые пластины укладывались в муфельную печь SNOL 30/1100 (рисунок 10) далее производился предварительный подогрев до 200 и 400 °С после подогрева пластины быстро вынимались из печи и укладывались на наплавочный терминал для проведения наплавки.

2.2 Методика исследования процессов однодуговой наплавки с применением никелевой электродной проволоки

Однодуговая наплавка с применением никелевой электродной проволоки в среде аргона проводилась по схеме, показанной на рисунке 11.

Наплавка производилась в автоматическом режиме на уникальной специально разработанной и сконструированной установке, показанной на рисунке 12. На данной установке можно проводить не только однодуговую наплавку с применением одной электродной проволоки, но и двухдуговую

наплавка с применением двух электродных проволок, а также плавку в графитовую форму как однодуговым так и двухдуговым способом. Наплавка выполнялась на титановую пластину марки ВТ1-0 никелевой электродной проволокой НП-2.

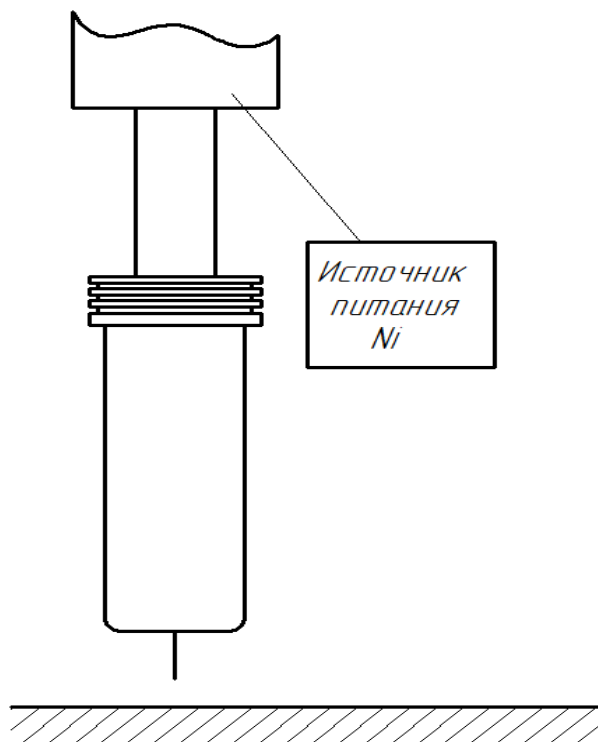


Рисунок 11 – Схема однодуговой наплавки

Технологический процесс подготовки пластин под наплавку и подготовки полученных образцов для исследования химического состава, испытаний на твердость и износостойкость, а также для определения геометрических параметров полностью совпадает с технологическим процессом при исследовании аргонодуговой наплавки с применением никелевой присадочной проволокой, кроме применяемого источника питания в данном исследовании для наплавки однодуговым способом применяется сварочный полуавтомат Kemppi kemtract 323R показанный на рисунке 13.



Рисунок 12 – Установка для однодуговой и двухдуговой наплавки

Стенд для двухдуговой наплавки с применением никелевой и титановой электродных проволок состоит из наплавочного стола и рамы которая устанавливается на две направляющие зубчатые планки по которым электродвигатель с зубчатыми колесами перемещает ее по оси ординат.

Рама представлена в прямоугольном сечении на основаниях которой крепятся две направляющие линии, между ними в болтах на двух боковых гранях крепится длинная шпилька с электрическим механизмом для ее вращения которое перемещает "пластину позиционирования" по оси абсцисс.

Таким образом установка может перемещаться в двухкоординатной системе и полностью выполнять поставленные ей задачи.

Пластина позиционирования представляет собой прямоугольный лист на которой вертикально прикреплены направляющая и шпилька на которой располагается полотно крепления которое в свою очередь может перемещаться

по оси Z.

Полотно крепления состоит из пластины на которой высверлены отверстия для установки в них четырех хомутов в которых крепятся две сварочные горелки от двух полуавтоматов Kemppi kemract 323R.

Процесс наплавки управляется при помощи сенсорного блока управления в нем можно настраивать следующие режимы: позиционирование полотна крепления по оси Z для выставления длины дуги и скорость перемещения горелок по осям X и Y с шагом 0,01 м/мин.

Управление скоростью подачи электродных проволок осуществлялось непосредственно на источниках питания.



Рисунок 13 – Полуавтомат Kemppi Kemract 323 R

Режимы проведения однодуговой наплавки с использованием никелевой электродной проволокой были подобраны экспериментально. Экспериментальные режимы приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Режимы однодуговой наплавки

Образец	Напряжение, В	V п/п Ni, м/мин	V сварки, м/мин
1	16	3	0,18
2	16	3,5	0,18
3	16	4	0,18
4	16	4,5	0,18
5	16	5	0,18

Сварочная скорость составляла 0,18 м/мин скорость подачи электродной никелевой проволоки варьировалась от 3 до 5 м/мин, а расход аргона 10 л/мин.

2.3 Методика исследования процессов двухдуговой наплавки с применением никелевой и титановой электродных проволок

Двухдуговая наплавка в среде аргона с применением никелевой и титановой плавящихся электродных проволок проводилась по схеме, указанной на рисунке 14.

Наплавка производится на все те же титановые пластины, с теми же характеристиками и размерами, что и при исследовании аргонодуговой и однодуговой наплавки, с использованием никелевой электродной проволоки НП-2 и титановой электродной проволоки марки ВТ1-0.

Наплавка выполнялась на том же стенде что и при исследовании однодуговой наплавки указанном на рисунке 12. Только вместо использования одного полуавтомата в данном случае применяются два.

Технологии подготовки пластин под наплавку и последующей обработке полученных образцов для исследований и испытаний полностью совпадает с технологией подготовки и обработке при аргонодуговом способе наплавки.

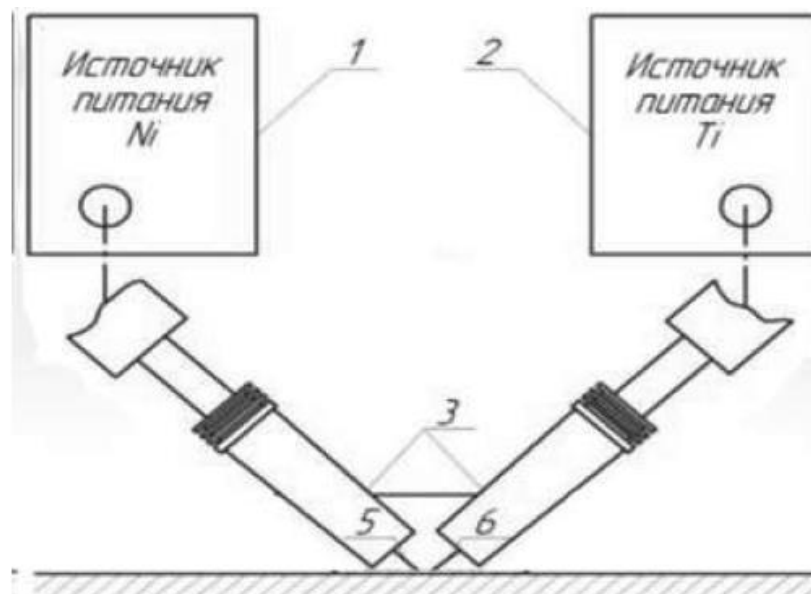


Рисунок 14 – Схема двухдуговой наплавки никелидов титана с применением никелевой и титановой электродной проволоки

Таблица 4 – Режимы двухдуговой наплавки сплавов системы титан-никель

Образец	Напряжение на титановой проволоке, В	Напряжение на никелевой проволоке, В	Скорость подачи никелевой проволоки, м/мин	Скорость подачи титановой проволоки, м/мин
1	15	17	2,5	3,5
2	15	17	2	4
3	15	17	1,5	4
4	15	17	2	4,5
5	15	17	3	3,5
6	15	17	3,5	3,5
7	15	17	4	3,5
8	15	17	4,5	3,5
9	15	17	5	3,5
10	15	17	4	3

Режимы наплавки были определены следующие: подача титановой электродной проволоки составляла 3,5-4,5 м /мин, подача никелевой электродной проволоки состояла от 1,5 м/мин до 4,5 м/мин, напряжение на

никелевой проволоке было установлено 17 В, а на титановой проволоке 15 В. Экспериментальные режимы приведены в таблице 4

2.4 Методика исследования диффузионного отжига титана с предварительно нанесенным никель-фосфорным покрытием

Исследования проводились при диффузионном отжиге образцов из титана марки ВТ1-0 толщиной 1 мм с предварительно нанесенным покрытием никель-фосфор толщиной около 25 мкм. Диффузионный отжиг проводили в печи сопротивления при температуре 750; 850 °С в течение 0,5- 2 часов.

Исследования химического состава и микроструктуры проводились такими же методами, как и при исследовании покрытий полученных аргонодуговой наплавкой неплавящимся электродом.

Оценку адгезионных свойств покрытий к основному металлу выполняли при металлографических исследованиях образцов, а также методом царапания на базе микротвердомера ПМТ-3М [11].

Выводы по разделу 2

Определен технологический процесс аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом, однодуговой наплавки, двухдуговой наплавкой, сплавов системы титан – никель в среде аргона. Разработана и применена методика проведения исследования диффузионного отжига титана с предварительно нанесенным никель-фосфорным покрытием.

3 Результаты исследований аргодуговой наплавки никелидов титана с применением никелевой присадочной проволоки

3.1 Влияние режимов наплавки на геометрию наплавленного валика

Полученные образцы после аргодуговой наплавки формировались без видимых дефектов и трещин (рисунок 15) с геометрическими параметрами, зависящими от режимов наплавки: ширина валиков составляла от 13,4 до 17,1 мм, глубина проплавления от 2,6 до 4,6 мм и усилением валиков от 0,15 до 2,4 мм (рисунок 16). Геометрические параметры, снятые с полученных образцов представлены в таблице 5.



Рисунок 15 – Образцы, полученные при исследовании аргодуговой наплавки

Таблица 5 – Геометрические данные образцов

Образец	Ширина e, мм	Глубина проплавления g, мм	Высота h, мм
1	13,4	3,4	0,15
2	14,1	2,9	1,2
3	13,6	2,6	2,2
4	14,9	2,9	1,7
5	14,9	3,4	1,9
6	15,9	3,4	2,3
7	16,6	3,9	1,6
8	17	4,6	1,6
9	17,9	4,5	2,4
10	13,5	4,3	0,65
11	17,1	4,2	1,05

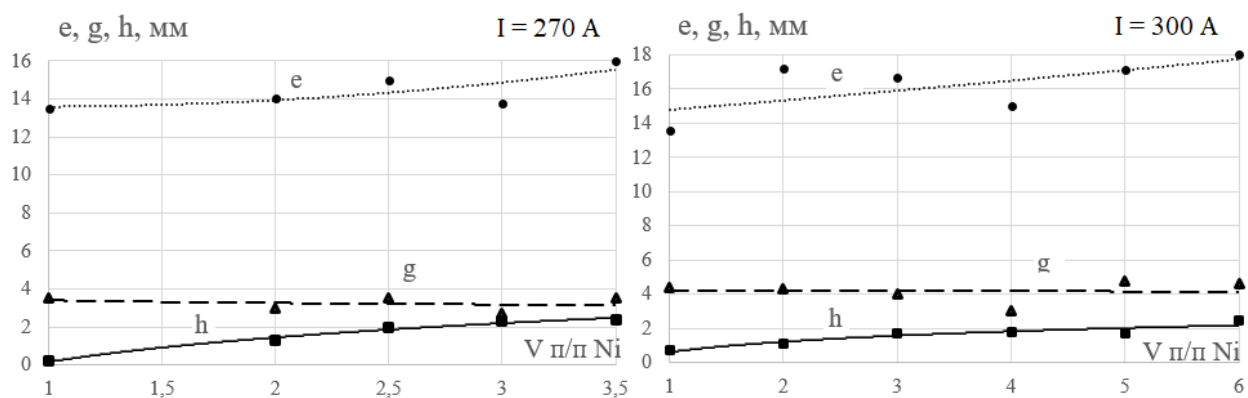


Рисунок 16 – Зависимости геометрических характеристик от силы сварочного тока и скорости подачи никелевой присадочной проволоки: ширина валика (e), высота валика (h), глубина проплавления (g).

Анализ полученных геометрических данных показал, что глубина проплавления не изменялась ни при изменении силы тока с 270 до 300 ампер ни при увеличении скорости подачи никелевой проволоки. Ширина валика увеличивалась и при увеличении силы тока на 30 ампер, но и при увеличении скорости подачи никелевой проволоки. А высота усиления при увеличении силы тока не изменяется, но при увеличении скорости подачи проволоки увеличивается.

3.2 Исследование химического состава и рентгенографического анализа

Исследование химического состава наплавленных покрытий аргонодуговым способом с применением никелевой присадочной проволокой показало, что химический состав прежде всего определяется скоростью подачи никелевой присадочной проволокой, содержание никеля в покрытии изменялся от 15 до 70 % в зависимости от скорости подачи от 1 до 3,5 м/мин (рисунок 17).

Исходя из рентгенофазового анализа в наплавленных покрытиях образуется широкий спектр фаз, при содержании никеля 15 % и скорости подачи никелевой присадочной проволоки 1 м/мин структура представлена пересыщенной никелем фазой $\alpha(\text{Ti})$ и эвтектикой: $\alpha(\text{Ti})+\text{Ti}_2\text{Ni}$ (рисунок 18). Данные представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав покрытий

Образец	Сварочный ток, А	Скорость подачи никелевой проволоки, м/мин	Скорость наплавки, м/мин	Содержание никеля, %
1	270	1	0,18	15,2
2	270	2	0,18	38,5
3	270	3	0,18	44,8
4	270	2,5	0,18	54,5
5	270	3,5	0,18	70

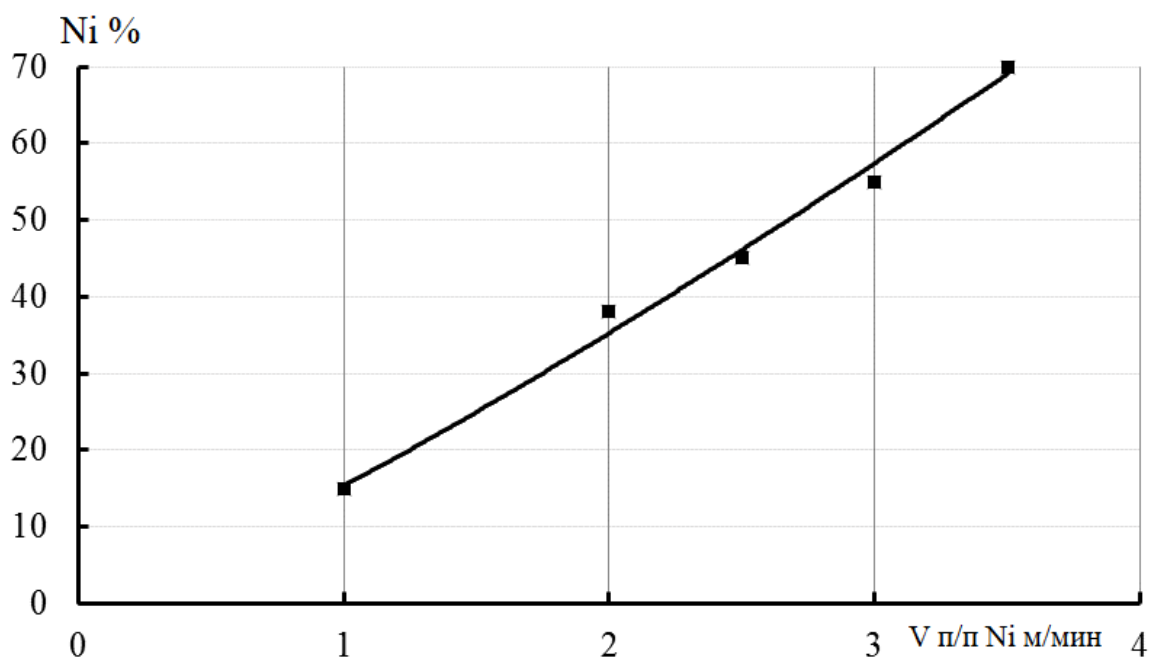


Рисунок 17 – Зависимость химического состава наплавленного металла от скорости подачи присадочной никелевой проволоки

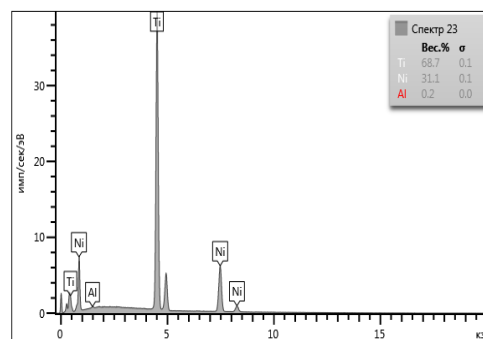
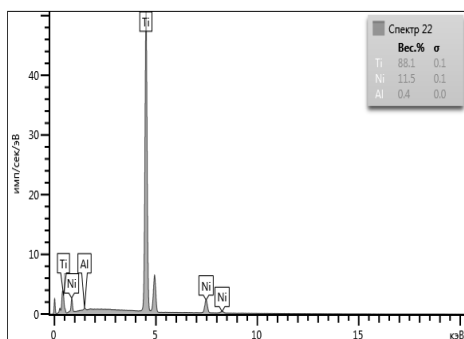
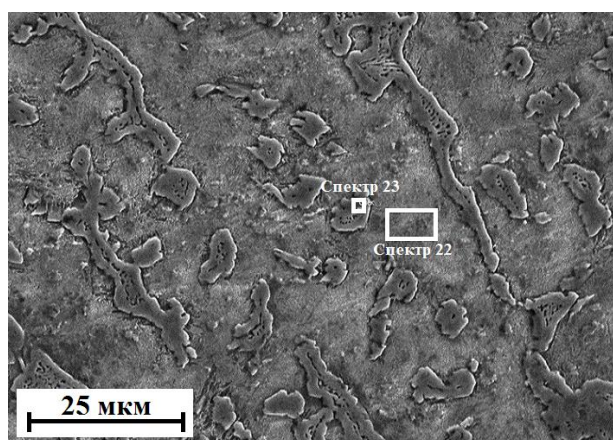


Рисунок 18 – Микроструктура наплавленного валика при скорости подачи присадочной проволоки 1 м/мин

В структуре при скорости подачи никелевой присадочной проволоки 1,5-2 м/мин увеличивается объем первичной фазы Ti_2Ni , а также уменьшается доля эвтектики $\alpha(Ti)+Ti_2Ni$ (рисунок 19).

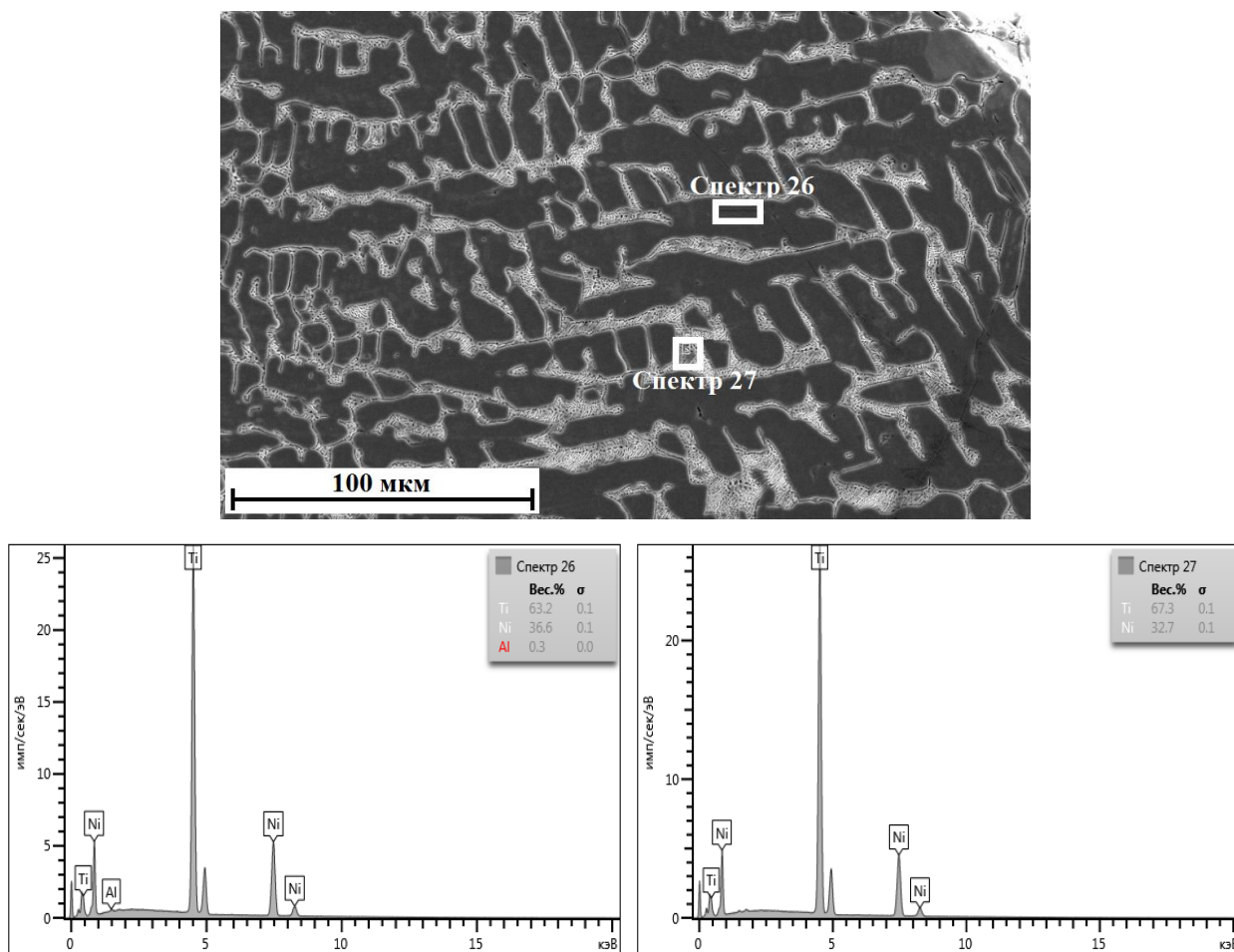


Рисунок 19 – Микроструктура наплавленного валика при скорости подачи присадочной проволоки 2 м/мин

Содержание никеля при скоростью подачи никелевой проволоки 2,5 м/мин, составляло 46-48%, а в структуре полностью исчезает эвтектика $\alpha(Ti)+Ti_2Ni$ уменьшается фаза Ti_2Ni , а также появляется новая фаза $TiNi$ (рисунок 20).

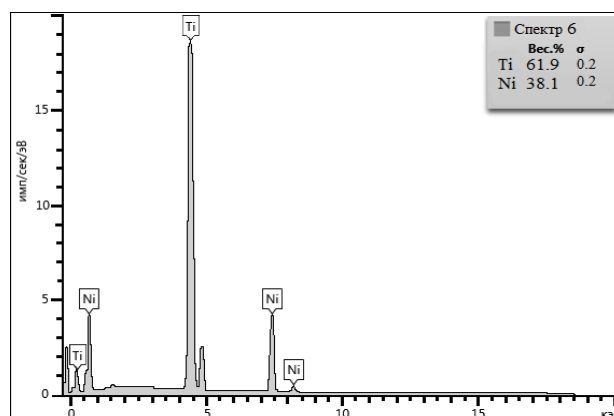
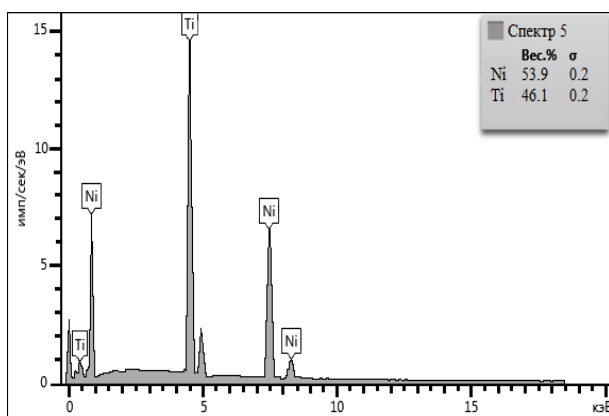
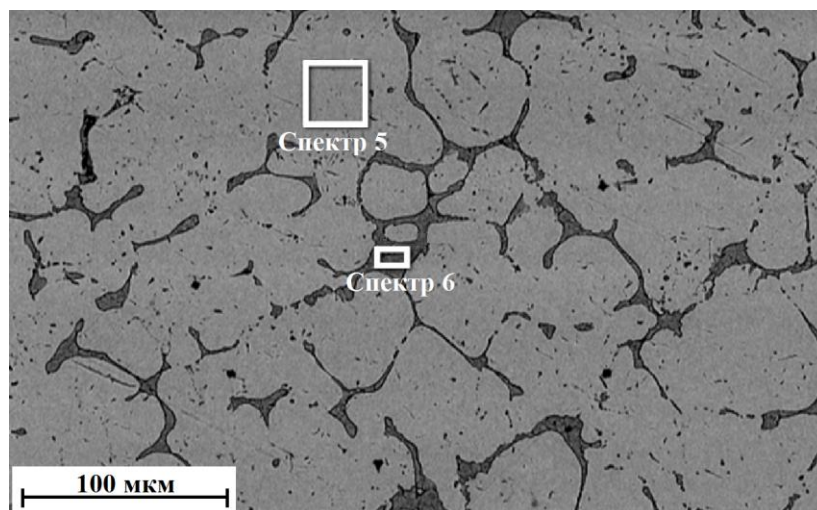


Рисунок 20 – Структура покрытия при скорости подачи присадочной проволоки 2,5 м\мин и результаты рентгеноспектрального микроанализа

Содержание никеля в образце наплавленном со скоростью подачи никелевой присадочной проволокой 3 м\мин составляло 55,2 %, при таком содержании никеля микроструктура представлена фазой TiNi (рисунок 21).

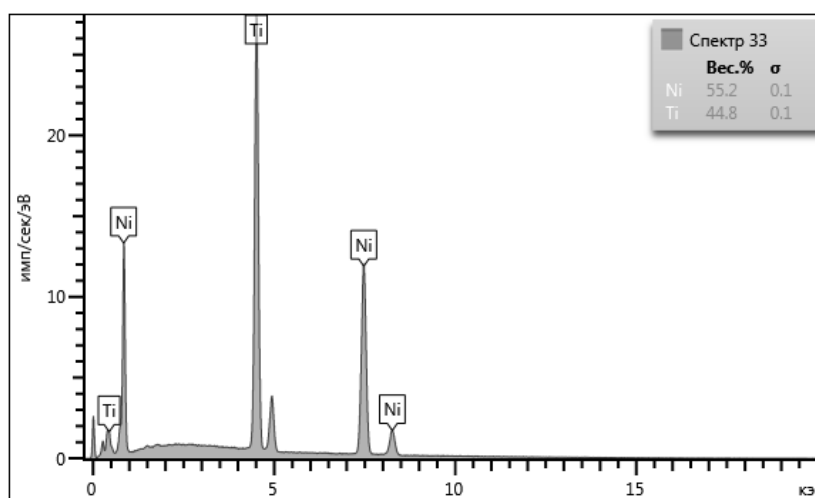
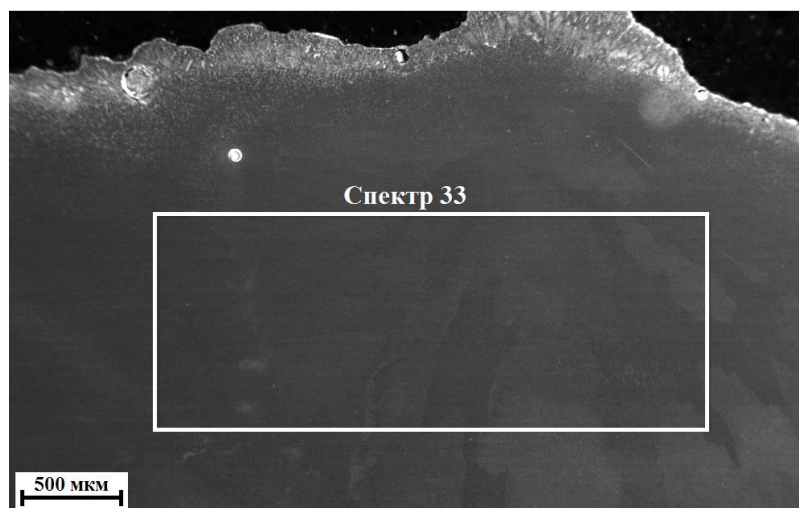


Рисунок 21 – Микроструктура наплавленного валика при скорости подачи присадочной проволоки 3 м\мин

При увеличении скорости подачи никелевой присадочной проволоки до 3,5 м/мин приводит к появлению в структуре фазы $TiNi_3$.

3.3 Испытание наплавленных покрытий аргодуговой наплавкой с применением никелевой присадочной проволоки на твердость

Твердость покрытий из никелидов титана полученных при аргодуговой наплавке неплавящимся электродом с использованием никелевой присадочной проволоки зависела и определялась прежде всего фазовым и соответственно и химическим составом находится в пределах от 41 до 55 HRC (рисунок 22). Данные по испытанию наплавленных покрытий

представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Твердость покрытий из никелида титана наплавленных аргонодуговой наплавкой с использованием никелевой присадочной проволоки

Образец	Сварочный ток, А	Скорость подачи никелевой проволоки, м/мин	Скорость сварки, м/мин	Твердость, HRC
1	270	1	0,18	41
2	270	2	0,18	52,2
3	270	3	0,18	44,8
4	270	2,5	0,18	52,3
5	270	3,5	0,18	55,2

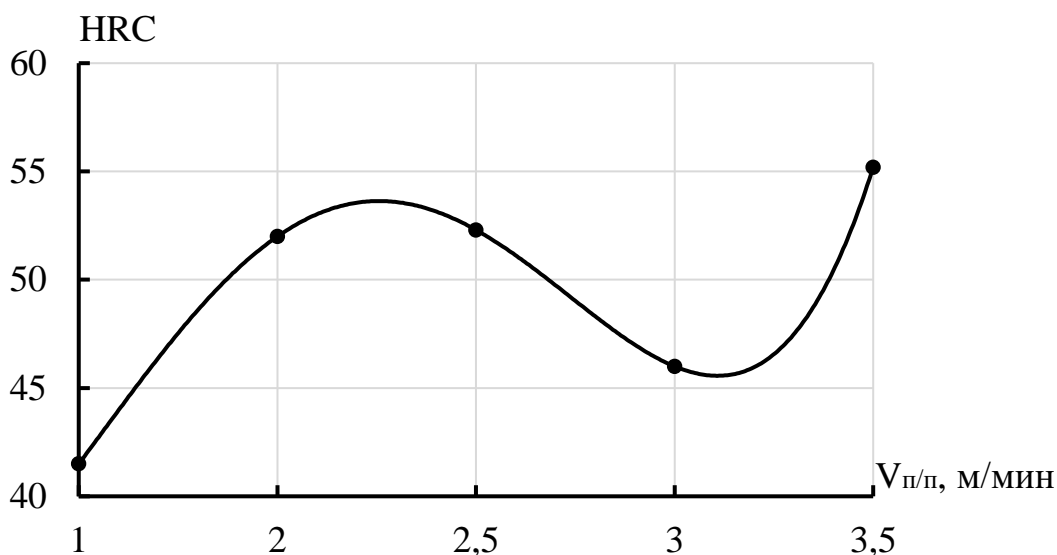


Рисунок 22 –Твердость покрытия из никелидов титана в зависимости от подачи никелевой проволоки

Увеличение скорости подачи проволоки больше 2 м/мин приводит к появлению в структуре металла фазы TiNi, что снижает твердость наплавленного металла.

3.4 Испытание на износостойкость

Минимальные значения износостойкости наблюдаются в покрытиях на основе хрупкой интерметаллидной фазы Ti_2Ni при скоростях подачи присадочной проволоки около 2 м/мин [7] (рисунок 23). Данные по испытанию наплавленных покрытий на износостойкость представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Химический состав покрытий из никелида титана наплавленных аргонодуговой наплавкой с использованием никелевой присадочной проволоки

Образец	Сила тока, А	Скорость подачи никелевой проволоки, м/мин	Скорость сварки, м/мин	Коэффициент износостойкости, ϵ
1	270	1	0,18	1,05
2	270	2	0,18	0,79
3	270	3	0,18	2
4	270	2,5	0,18	1,1
5	270	3,5	0,18	1,17

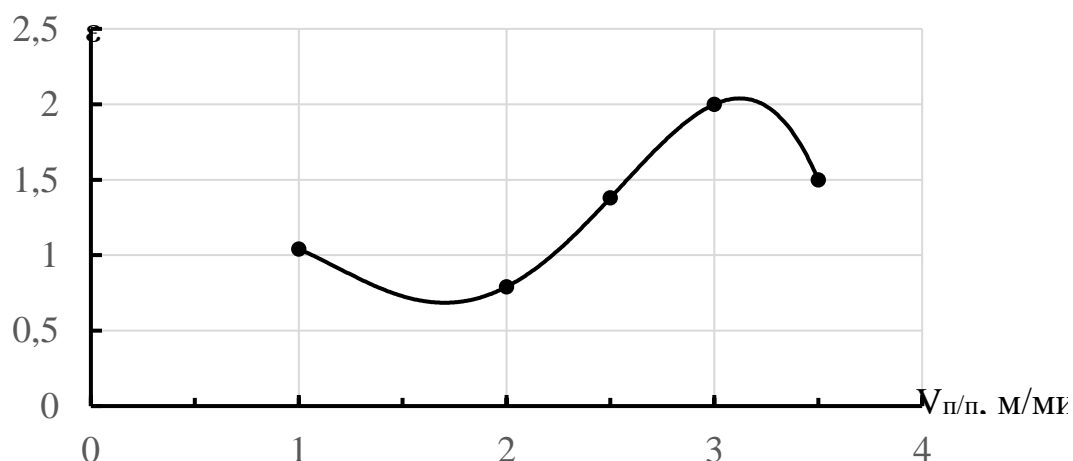


Рисунок 23 – Зависимость коэффициента износостойкости покрытий из никелидов титана от подачи никелевой проволоки

Максимальная относительная износостойкость наблюдается при скоростях подачи никелевой проволоки 3 м/мин при однофазной структуре наплавленных сплавов на основе нитинола TiNi.

3.5 Испытание наплавленных покрытий аргонодуговой наплавкой с применением никелевой присадочной проволоки на жаростойкость

Исследование жаростойкости наплавленных покрытий полученных аргонодуговой наплавкой с выдержкой в печи при температуре 800 °С показало, что при 100 часовой выдержки образцы теряли от 2 до 15 %, при 300-400 часовой выдержки образцы теряли от 10 до 25 % своей массы, при 800 часовой выдержки образцы теряли от 15 до 45 %, также при увеличении содержания никеля в металле наплавленного покрытия потеря массы существенно замедляется, минимальное изменение массы образцов наблюдается при содержании никеля 44 % (рисунок 24).

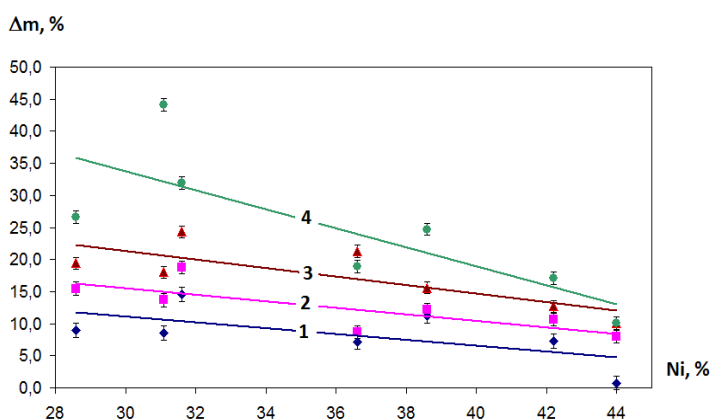


Рисунок 24 - Зависимость относительной потери массы образцов при испытании на жаростойкость при температуре 800 °С от среднего содержания никеля и времени выдержки образцов в печи (1 - 300 часов, 2 - 400 часов, 3 - 500 часов, 4 – 800 часов)

Более высокие показатели жаростойкости у данных образцов объясняются их фазовым составом, который представлен интерметаллическими соединениями Ti_2Ni и $TiNi$.

3.6 Исследования покрытий наплавленных аргодуговой наплавкой с применением никелевой присадочной проволоки на склонность к трещинообразованию

Оценка склонности наплавленных сплавов к образованию трещин по количеству трещин на контролируемом участке показала, что все экспериментальные валики, кроме сплавов на основе нитинола, наплавленных со скоростью подачи 3 м/мин, имели поперечные трещины (рисунок 25).

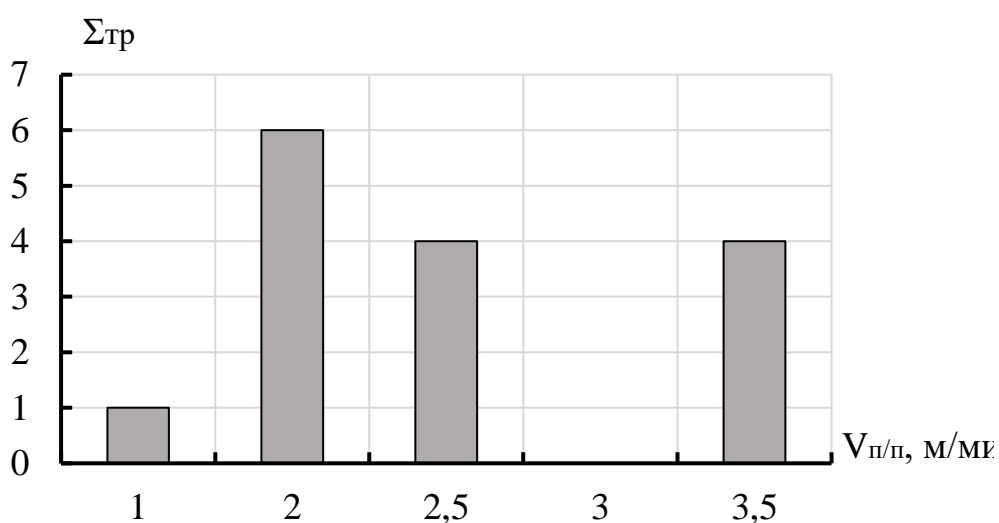


Рисунок 25 – Суммарное количества трещин на контролируемом участке наплавленного валика при различных значениях скорости подачи никелевой проволоки

Проведенные серии наплавки с применением предварительного подогрева, исходя из полученных данных, увеличивает долю проплавленного основного металла и уменьшает долю наплавленного, что приводит к увеличению в наплавленных валиках содержания титана.

Наплавленные валики без использования предварительного подогрева имели поперечные трещины. Наличие в структуре фаз: $TiNi_3$; Ti_2Ni способствовало образованию трещин в наплавленных валиках.

Предварительный подогрев, как показали проведенные исследования, позволил получать наплавленные валики без наличия трещин. Трещины не наблюдались как при подогреве $200^{\circ}C$, так и $400^{\circ}C$.

Выводы по разделу 3

В результате проведенных исследований аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом с использованием никелевой присадочной проволоки были проанализированы данные и построены зависимости по твердости, относительной износостойкости и жаростойкости от химического и фазового состава покрытий. Определены и построены зависимости геометрических составляющих покрытий от скорости подачи никелевой присадочной проволоки. Проведена оценка склонности трещинообразования в наплавленных образцах, а также получена и построена зависимость химического состава наплавленных покрытий от скорости подачи никелевой присадочной проволоки.

4 Результаты исследования процессов однодуговой наплавки покрытий из никелидов титана и их свойств

4.1 Влияние режимов наплавки на геометрию наплавленных валиков однодуговой наплавкой плавящейся электродной проволокой

После проведения наплавки на титановые пластины однодуговым способом с применением никелевой электродной проволокой на поверхности образуются валики (рисунок 26) из сплавов системы титан-никель со следующими геометрическими параметрами, зависящими от скорости подачи никелевой электродной проволоки: глубина провара от 3,1 до 6,2 мм, высота усиления от 2,4 до 3,7 мм, ширина валиков от 10,7 до 13,7 мм (рисунок 27). На некоторых образцах виднеются поперечные трещины. Полученные данные геометрических параметров представлены в таблице 9.



Рисунок 26 – Образцы, полученные при исследовании однодуговой наплавки с использованием никелевой электродной проволоки

Таблица 9 – Геометрические характеристики образцов полученных при однодуговой наплавке с использованием никелевой электродной проволоки

Образец	Ширина e, мм	Глубина проплавления g, мм	Высота h, мм
1	10,7	3,1	2,4
2	11,7	3,6	2,6
3	13,5	4,3	3,4
4	12,6	6,2	3
5	13,7	6	3,7

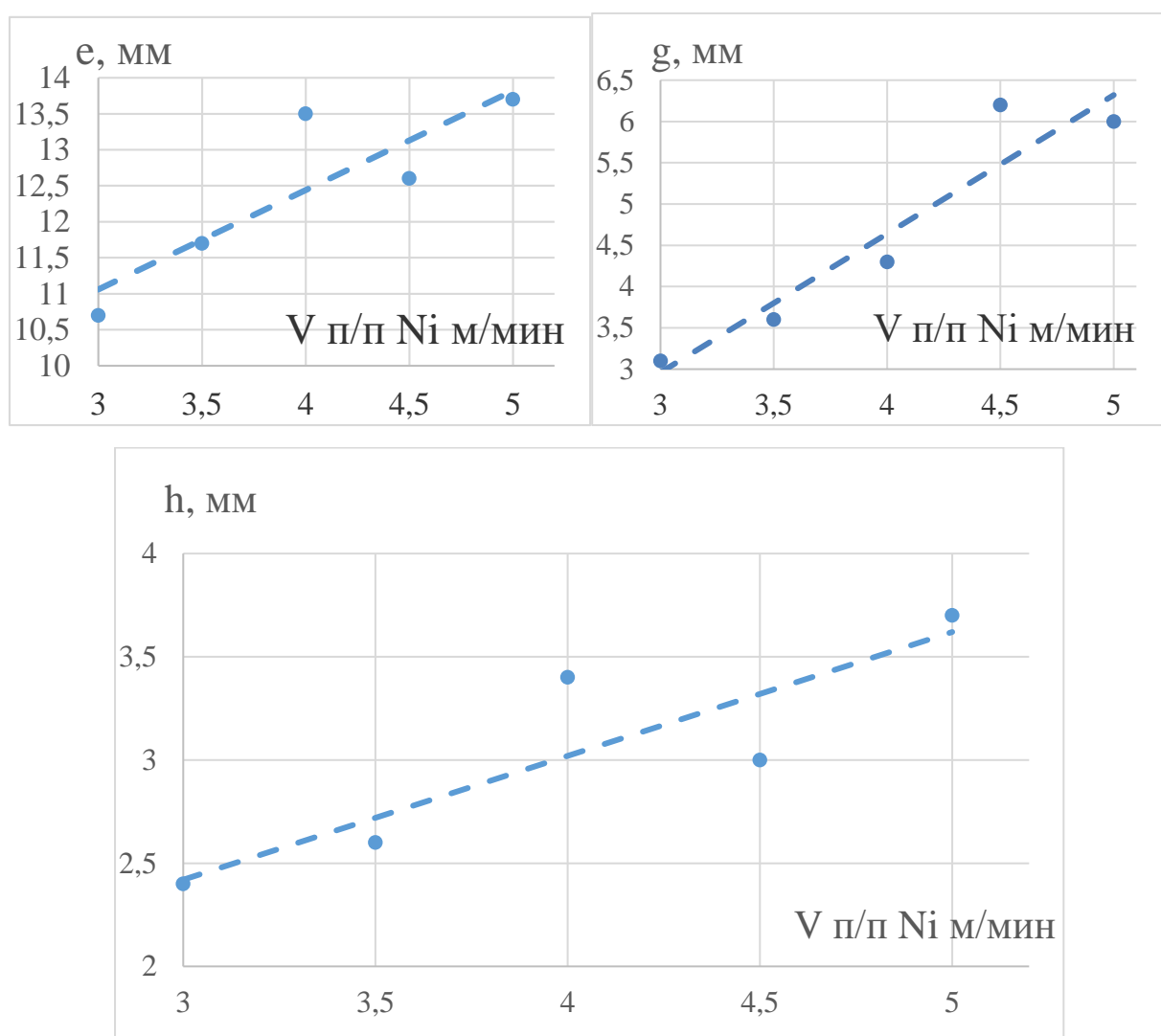


Рисунок 27 – Зависимость ширины (e), глубины проплавления (g) и высоты наплавленного валика (h) от скорости подачи никелевой электродной проволоки

Исследование геометрических параметров наплавленных валиков однодуговой наплавкой, плавящейся никелевой электродной проволокой показало, что при увеличении скорости подачи проволоки величины ширины валика, глубины проплавления и высоты валика увеличиваются.

4.2 Исследование химического состава покрытий, наплавленных с использованием никелевой электродной проволоки

Химический анализ образцов наплавленных однодуговой наплавкой, плавящейся никелевой электродной проволокой показал, что в образцах содержится от 58 до 66,3 % Ni (рисунок 28).

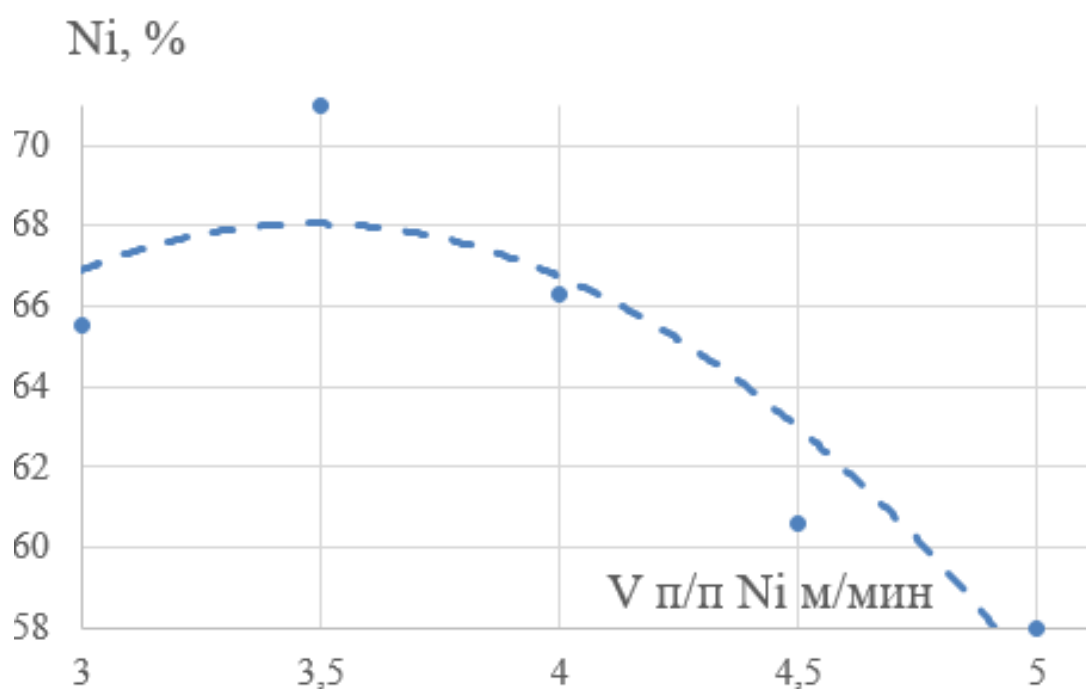


Рисунок 28 – Зависимость содержания никеля в покрытии от скорости подачи никелевой электродной проволоки

Уменьшение содержания никеля при увеличении скорости подачи никелевой проволоки и неизменным напряжением начиная с образца,

наплавленного при скорости никелевой проволоки 4 м/мин связано с увеличенным проплавлением вызванным автоматическим повышением, нерегулируемого в ручную, сварочного тока. Данные по химическому составу наплавленных никелидных покрытий с использованием никелевой электродной проволоки приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Химический состав покрытий, полученных однодуговой наплавкой с использованием никелевой электродной проволоки

Образец	Напряжение, В	Скорость подачи никелевой проволоки, м/мин	Содержание никеля %
1	16	3	65,5
2	16	3,5	71
3	16	4	66,3
4	16	4,5	60,6
5	16	5	58

Микроструктурный анализ покрытия первого образца показал, что при скорости подачи никелевой проволоки 3 м/мин в покрытии содержится 65,5 % Ni (рисунок 29).

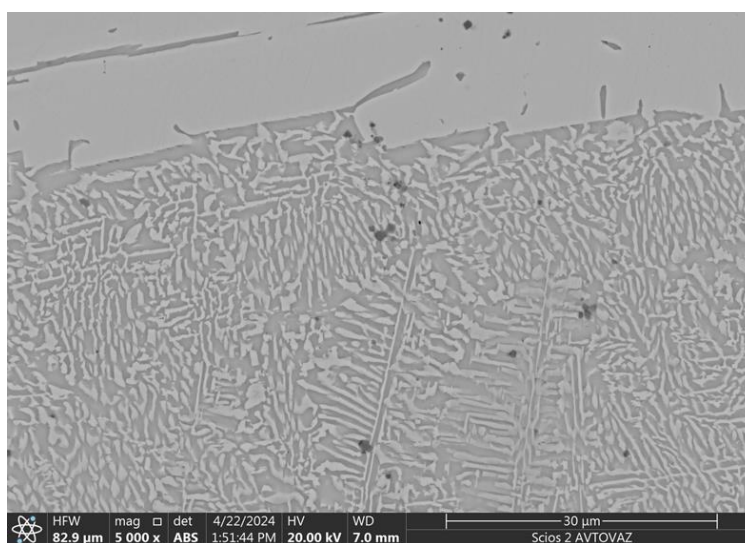


Рисунок 29 – Микроструктура покрытия первого образца наплавленного при скорости подачи никелевой проволоки 3 м/мин

Микроструктура никелидного покрытия первого образца представлена двумя фазами $TiNi_3$ содержащую 71,6 % никеля и эвтектикой $TiNi+TiNi_3$ содержащую 57,4 % никеля, также в микроструктуре наблюдаются небольшие черные включения, диаметром от 2 до 4 мкм, значительно отличающиеся по химическому составу от окружающей их микроструктуры и представлены фазой Ti_2Ni с содержанием титана 75,5 %.

Микроструктура второго образца также, как и у первого образца представлена двумя фазами эвтектикой $TiNi+TiNi_3$ содержащую 56,89 % никеля и фазой $TiNi_3$ содержащую 76,36 % никеля и, но в отличии от первого образца фаза $TiNi_3$ представлена в большем объеме, а черные включения содержат уже 54,94 % титана (рисунок 30).

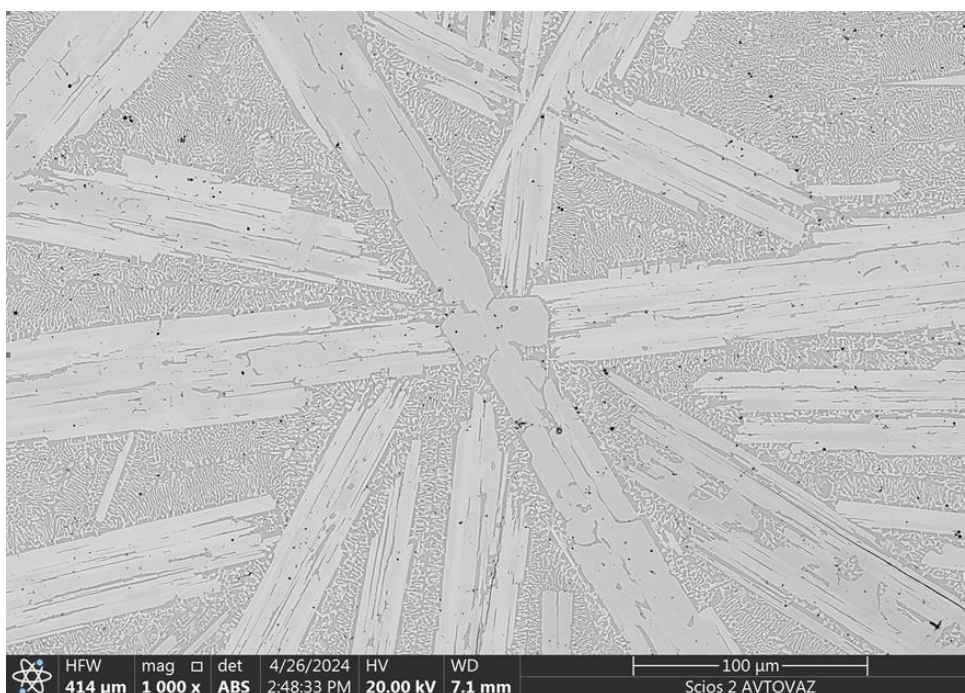


Рисунок 30 – Микроструктура покрытия полученного при скорости подачи никелевой проволоки 3,5 м/мин

Микроструктура покрытия наплавленного при скорости подачи никелевой проволоки 4 м/мин идентична первому образцу и состоит из двух

фаз $TiNi_3$ и эвтектикой $TiNi+TiNi_3$ со средним содержанием никеля 66,3 % (рисунок 31).

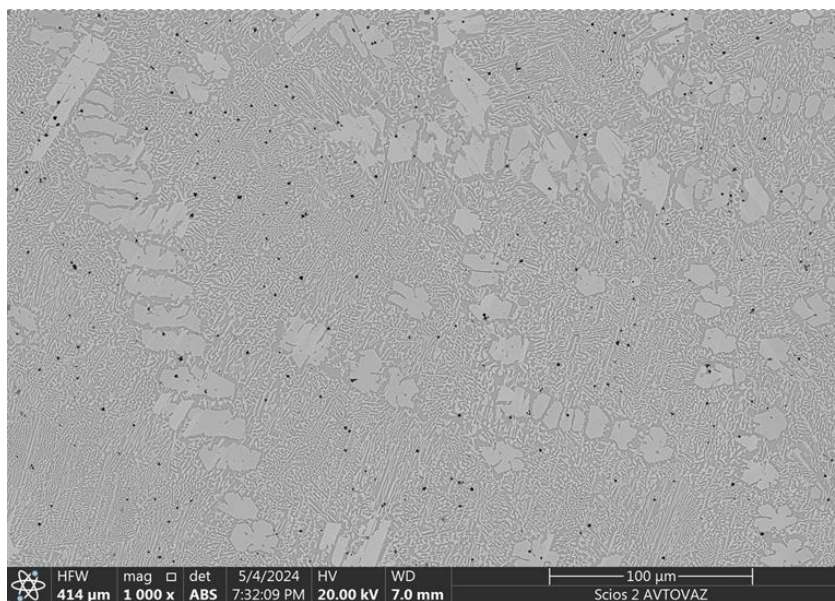


Рисунок 31 – Микроструктура третьего образца наплавленного при скорости подачи никелевой проволоки 4 м/мин

Химический состав покрытия наплавленного при скорости подачи никелевой проволоки 4,5 м/мин содержит 60,6 % никеля, а структура покрытия состоит из фазы $TiNi$ и эвтектики $TiNi+TiNi_3$ (рисунок 32).

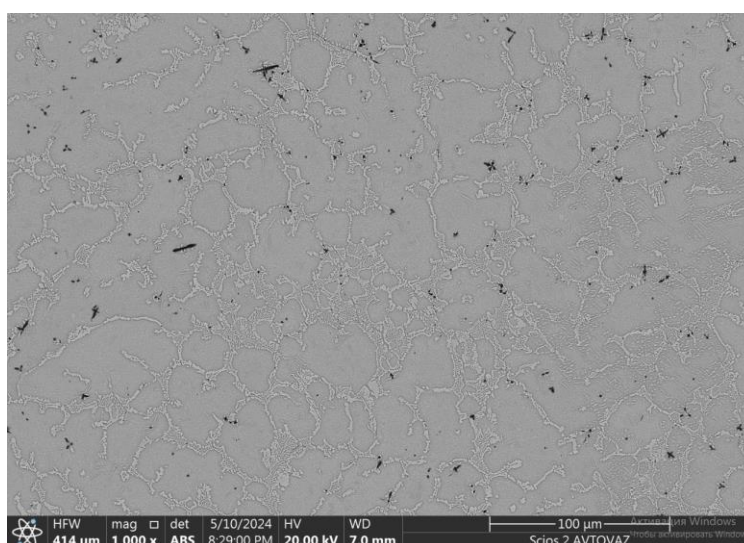


Рисунок 32 – Микроструктура покрытия наплавленного при скорости подачи никелевой проволоки 4,5 м/мин

В структуре покрытия при скорости подачи никелевой электродной проволоки 5 м/мин и содержании 58 % никеля, еще сильнее уменьшается эвтектика эвтектики $TiNi+TiNi_3$ и увеличивается фаза $TiNi$ (рисунок 33).

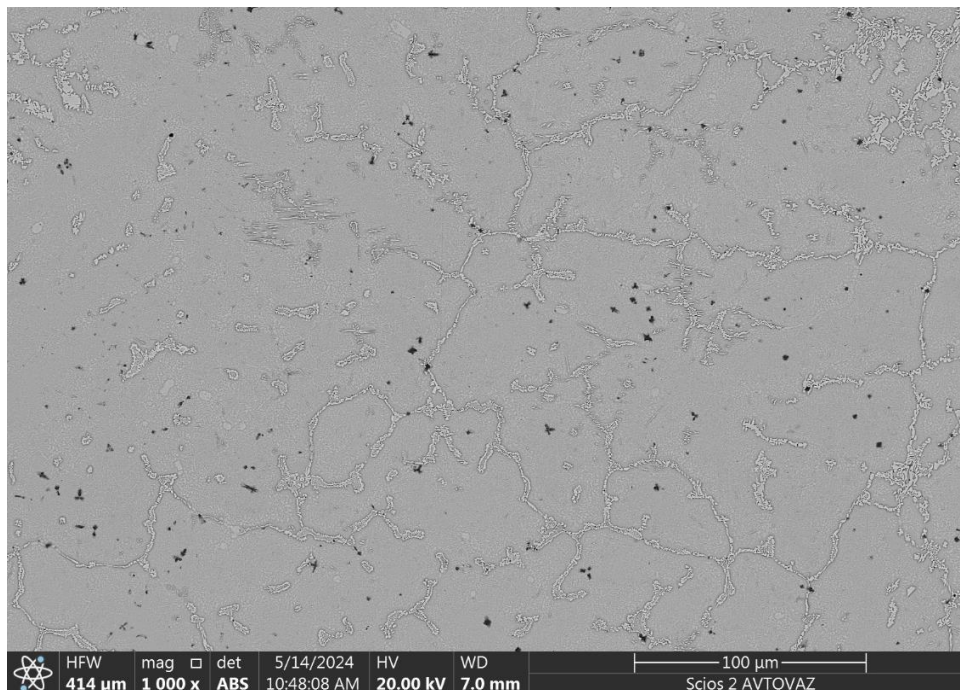


Рисунок 33 – Микроструктура покрытия наплавленного при скорости подачи никелевой проволоки 5 м/мин

На границе сплавления основного металла и наплавленного валика наблюдались трещины и отслоение покрытия в образцах наплавленных на производительных режимах, это вероятно связано с высокой скоростью охлаждения образцов.

4.3 Испытание на твердость

Твердость никелидного покрытия наплавленного однодуговой наплавкой с использованием никелевой электродной проволоки металла изменяется в зависимости от химического и фазового состава в пределах 49,1-58,1 HRC (рисунок 34). Данные по испытанию никелидных покрытий на твердость представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Твердость никелидных покрытий полученных однодуговой наплавкой с применением никелевой электродной проволокой

Образец	Напряжение, В	Скорость подачи никелевой проволоки, м/мин	Твердость, HRC
1	16	3	52,8
2	16	3,5	52
3	16	4	56,8
4	16	4,5	55,8
5	16	5	58,1

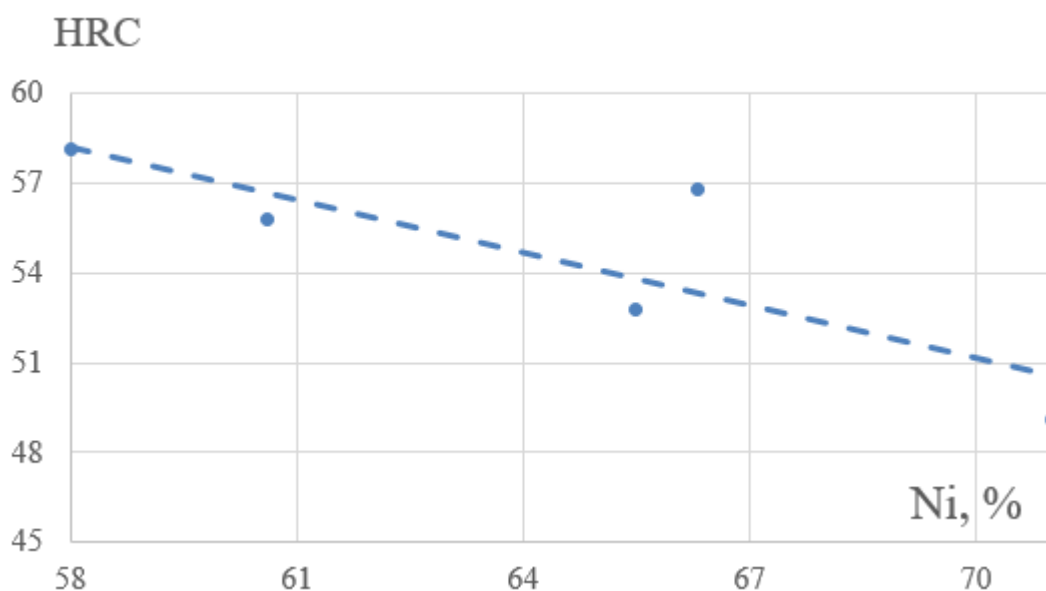


Рисунок 34 – Твердость наплавленного никелидного покрытия от процентного содержания никеля и фазового состава

Твердость в связи с увеличением процентного содержания никеля и увеличения объемов более хрупкой фазы $TiNi_3$ чем фаза $TiNi$ уменьшалась.

4.4 Испытание на износостойкость

Коэффициент износостойкости зависит от фазового состава и изменялся в пределах 2,2-2,9. С увеличением процентного содержания никеля в

никелидном покрытии и увеличения объемов более хрупкой фазы $TiNi_3$ чем фаза $TiNi$ коэффициент износостойкости уменьшается (рисунок 35). Данные по испытанию никелидных покрытий на износостойкость представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Износостойкость никелидных покрытий полученных однодуговой наплавкой с применением никелевой электродной проволокой

Образец	Напряжение, В	Скорость подачи никелевой проволоки, м/мин	Коэффициент износостойкости, ϵ
1	16	3	2,9
2	16	3,5	2,2
3	16	4	2,5
4	16	4,5	2,5
5	16	5	2,8

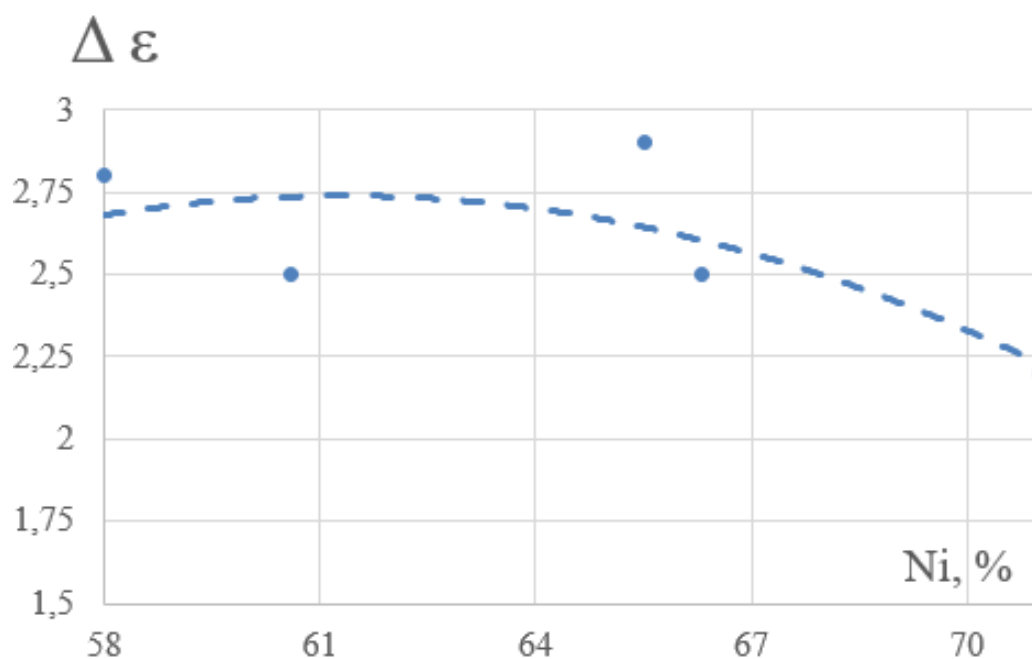


Рисунок 35 – Коэффициент износостойкости наплавленных никелидов титана от скорости подачи никелевой электродной проволоки.

Проведенный анализ никелелидных покрытий на склонность к трещинообразованию показал, что образцы полученные однодуговым способом с применением никелевой электродной проволокой имели поперечные трещины. Наличие в структуре фаз: $TiNi_3$; Ti_2Ni способствовало образованию трещин в наплавленных валиках.

Выводы по разделу 4

В результате проведенных исследований однодуговой наплавки покрытий из сплавов системы титан-никель с применением никелевой электродной проволоки в среде аргона были определены геометрические характеристики от скорости подачи никелевой электродной проволоки, получена зависимость химического состава от скорости подачи никелевой присадочной проволоки, определен фазовый состав покрытий и построены зависимости твердости и износостойкости никелидных покрытий от фазового состава.

5 Результаты исследования процессов формирования и свойств покрытий, полученных двухдуговой наплавкой

5.1 Влияние режимов наплавки на геометрию наплавленного валика полученных двухдуговой наплавкой

После выполнения наплавочных мероприятий никелидов титана двухдуговым способом с применением никелевой и титановой электродных проволок на титановых пластинах образовывались интерметаллидные покрытия геометрия которых зависит от соотношения скоростей подачи никелевой и титановой электродных проволок: выпуклость от 2,5 до 4,6 мм, проваром от 1,5 до 3,1 мм и шириной от 12 до 14 мм. Также, как и при однодуговой наплавке на некоторых образцах образуются поперечных трещины (рисунок 36). Геометрические данные приведены в таблице 13.



Рисунок 36 – Покрытия из никелидов титана полученные двухдуговой наплавкой

Таблица 13 – Геометрия покрытий полученных двухдуговой наплавкой

Образец	Ширина валика g, мм	Проплавление валика e, мм	Усиление валика h, мм
1	12,4	2,4	2,9
2	12,9	3,1	1,4
3	12,1	2,8	1,8
4	14	2,8	1,7
5	13	2,8	3
6	13,9	3,7	3
7	13,4	4,5	3
8	14,5	3,2	2,5
9	16,2	4,2	3,9
10	14,7	3,14	2,1

Анализ геометрии покрытий из никелидов титана показал, что при увеличении соотношения скоростей подач никелевой и титановой проволок все геометрические составляющие уменьшаются (рисунок 37).

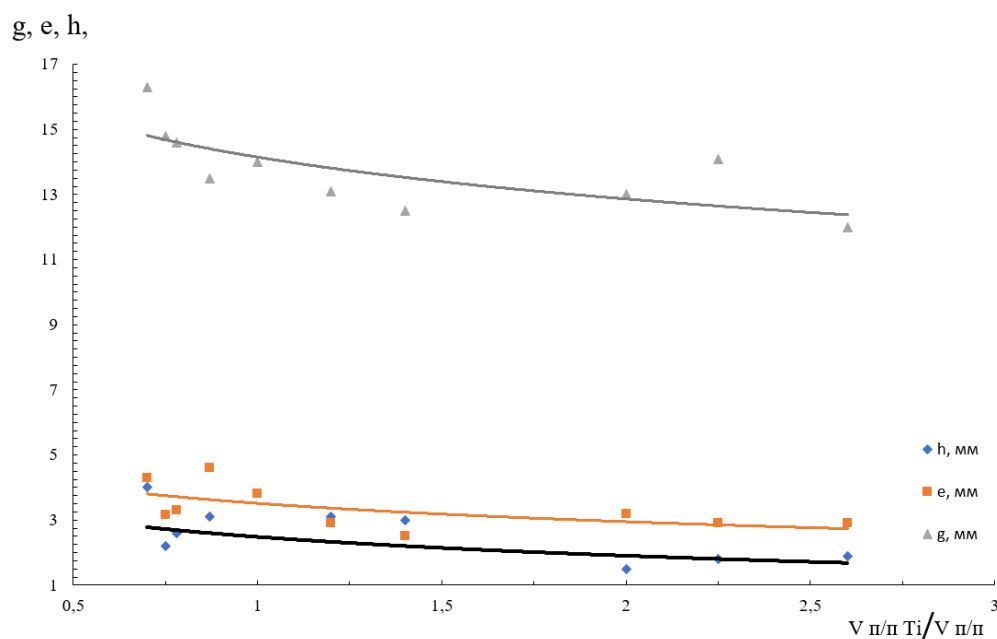


Рисунок 37 – Зависимость геометрии покрытий от соотношения скоростей подач титановой проволоки к никелевой проволоке, высота валика (h), глубина проплавления (e), ширина валика (g)

На образцах чей фазовый состав близок к хрупкой интерметаллидной фазе Ti_2Ni образуются поперечные трещины.

5.2 Исследование химического состава и рентгенофазового анализа

Химический анализ интерметаллидных покрытий из никелидов титана полученных двухдуговой наплавкой показал, что в их сплаве в зависимости от соотношения скоростей подач электродных проволок содержится от 28,6 до 48,6% никеля (рисунок 38). Данные по анализу химического исследования покрытий представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Данные по исследованию химического анализа

Образец	Скорость подачи никелевой проволоки, м/мин	Скорость подачи титановой проволоки, м/мин	Соотношение скоростей подач титановой проволоки к никелевой	Содержание никеля, %
1	2,5	3,5	1,4	36,4
2	2	4	2	34,7
3	1,5	4	2,6	32,7
4	2	4,5	2,25	34,4
5	3	3,5	1,2	39,7
6	3,5	3,5	1	42,1
7	4	3,5	0,87	44,7
8	4,5	3,5	0,78	47,4
9	5	3,5	0,7	48,5
10	4	3	0,75	46,5

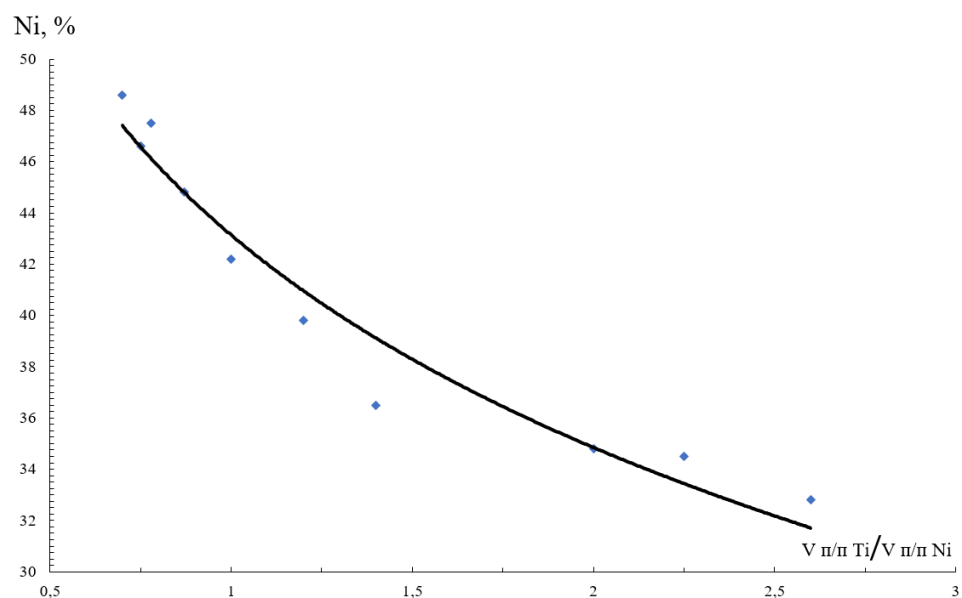


Рисунок 38 – Химическая зависимость содержания никеля в покрытии от соотношения скоростей подачи электродных проволок

Анализ микроструктуры первого образца показал, что в структуре наплавленного покрытия присутствуют различные включения и не сплавления электродных проволок, это связано с тем, что при низких скоростях подачи электродных проволок процесс наплавки крайне нестабилен (рисунок 39), также в структуре содержится 35,9 % никеля (рисунок 40).

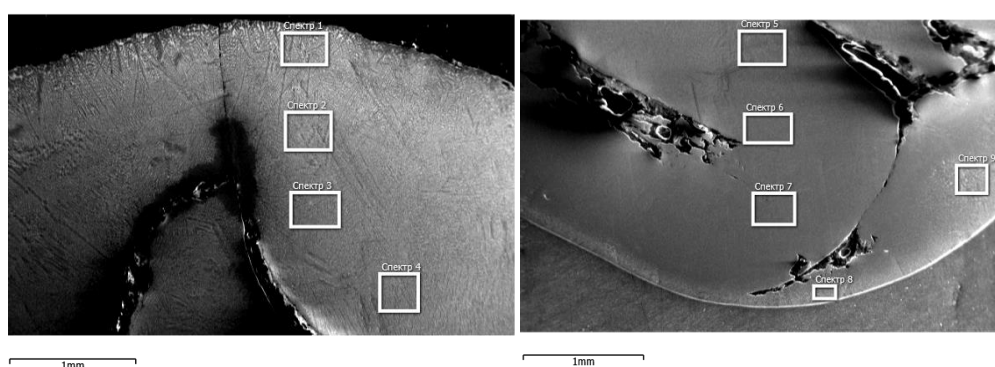


Рисунок 39 – Включения и не сплавления в первом образце

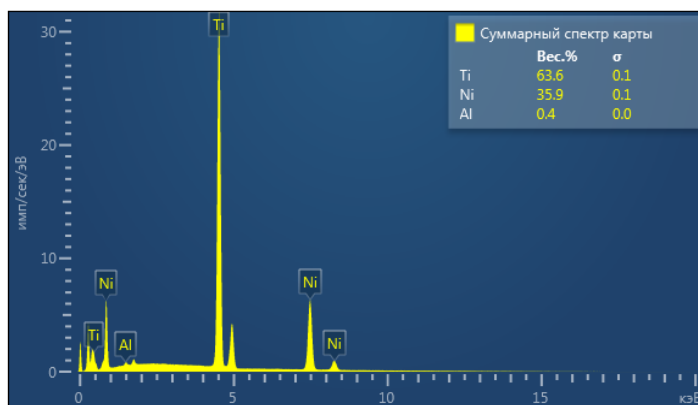


Рисунок 40 – Анализ химического исследования первого образца

Микроструктура покрытия первого образца в основном состоит из фазы Ti_2Ni , а также присутствует эвтектика $Ti_2Ni + \alpha-Ti$. (рисунок 41).

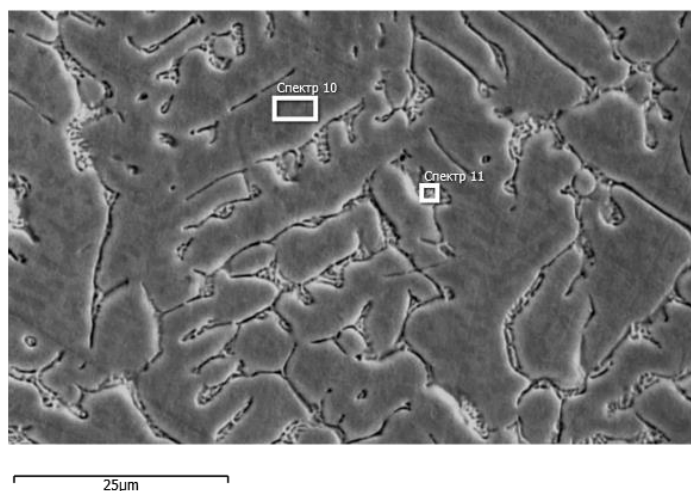


Рисунок 41 – Структура покрытия, наплавленного при скоростях подачи титановой и никелевой проволоки 3,5 и 2,5 м/мин

В образце, наплавленном при скоростях подачи никелевой и титановой проволоки 4 и 2 м/мин соответственно структура состояла из двух фаз Ti_2Ni и $\alpha-Ti$ при среднем содержании никеля 35% (рисунок 42).

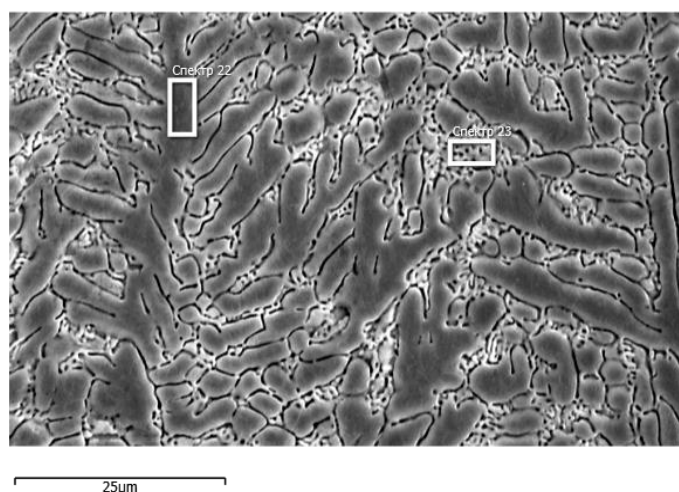


Рисунок 42 – Структура покрытия, наплавленного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 4 и 2 м/мин

При соотношении 2,6 подач титановой и никелевой проволок наплавленное покрытие содержит 28 % никеля и состоит в основном из фазы α -Ti и эвтектики $Ti_2Ni + \alpha-Ti$ (рисунок 43).

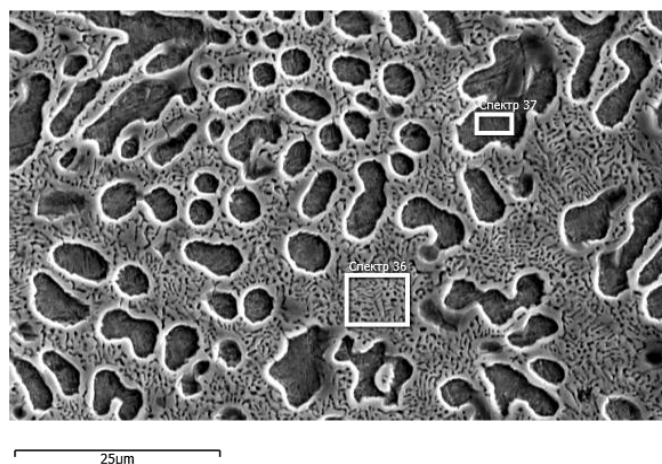


Рисунок 43 – Структура покрытия, наплавленного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 4,0 и 1,5 м/мин

При уменьшении соотношения подач титановой и никелевой проволок до 1,16 в структуре появляется фаза нитинола $TiNi$, а также в структуре присутствует эвтектика $Ti_2Ni + TiNi$. (рисунок 44).

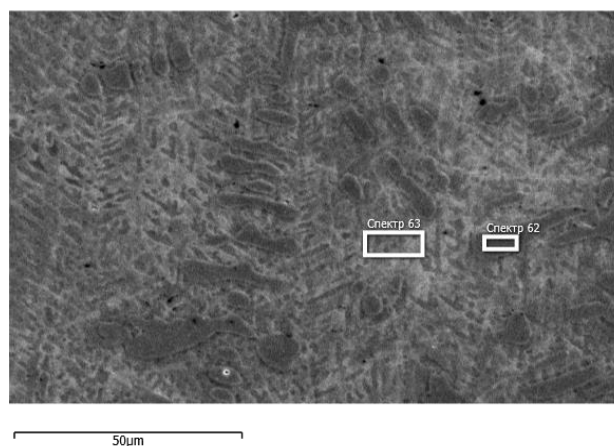


Рисунок 44 - Микроструктура металла шва, наплавленного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 3,5 и 3 м/мин.

Дальнейшее увеличение скорости подачи никелевой электродной проволоки до 3,5 и 4 м/мин приводит к увеличению содержания никеля до 44%, а также в структуре по мере увеличения содержания никеля уменьшается доля эвтектики $Ti_2Ni + TiNi$ и увеличивается доля фазы $TiNi$ (рисунок 45).

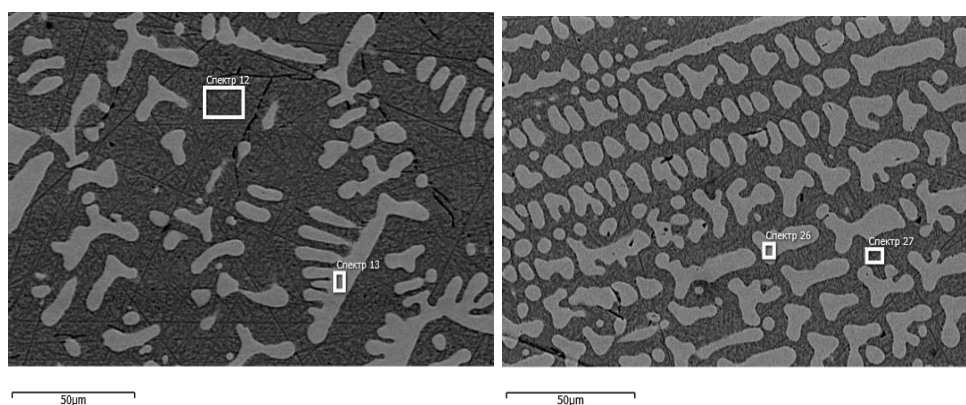


Рисунок 45 - Микроструктура металла шва, наплавленного при скоростях подачи никелевой проволоки 3,5 слева и 4,0 справа м/мин. Скорость подачи титановой проволоки 3,5 м/мин

При еще большем увеличении скорости подачи никелевой проволоки до 4,5 и 5 м/мин содержание никеля возрастает до 49%, а эвтектика $Ti_2Ni + TiNi$ еще сильнее уменьшается в объеме и еще сильнее увеличивается фаза $TiNi$ (рисунок 46, 47).

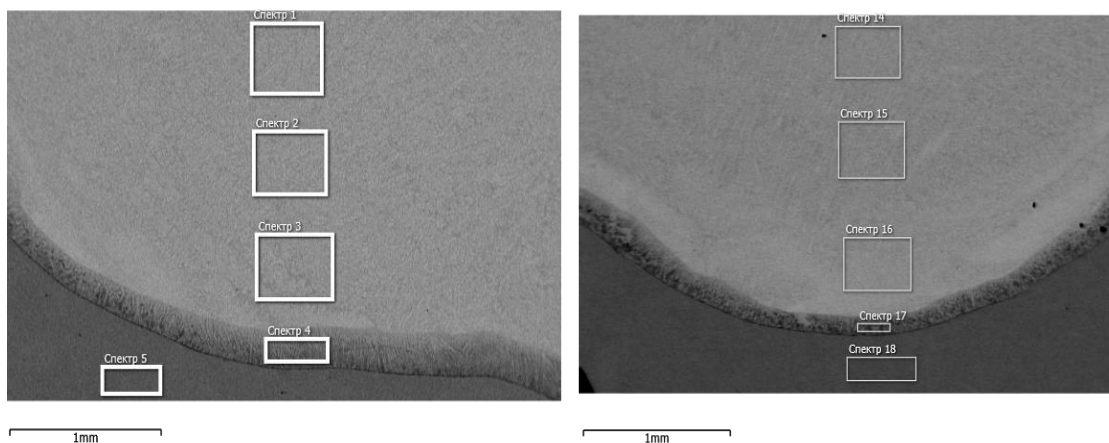


Рисунок 46 – Микрошлиф нижних частей восьмого слева и девятого справа образцов

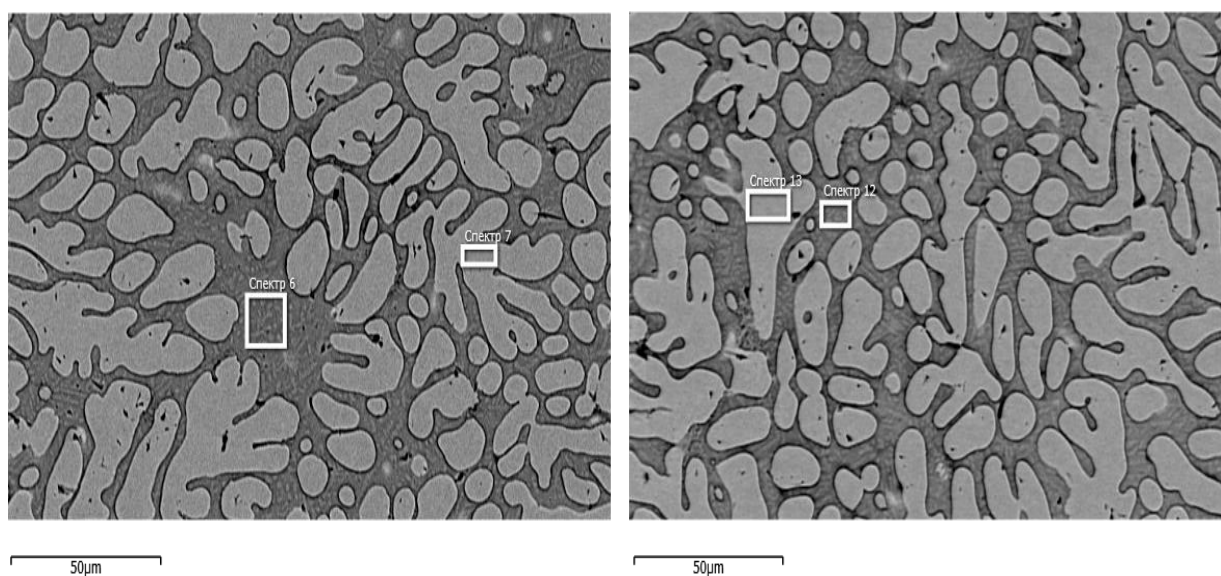


Рисунок 47 - Микроструктура металла шва, наплавленного при скоростях подачи никелевой проволоки 4,5 слева и 5 справа м/мин. Скорость подачи титановой проволоки 3,5 м/мин

Также в микроструктуре на границе наплавленного покрытия и основного металла образуются трещины.

5.3 Испытание наплавленных покрытий двухдуговой наплавкой на твердость

Анализ испытаний на твердость никелидных покрытий полученных двухдуговой наплавкой показал, что твердость доходит до 55 HRC в зависимости от химического состава (рисунок 48). Данные по испытанию покрытий на твердость указаны в таблице 15.

Таблица 15 – Данные по исследованию никелидных покрытий на твердость

Образец	Скорость подачи никелевой проволоки, м/мин	Скорость подачи титановой проволоки, м/мин	Твердость, HRC	Содержание никеля, %
1	2,5	3,5	50,9	36,4
2	2	4	34,9	34,7
3	1,5	4	41,1	32,7
4	2	4,5	43,8	34,4
5	3	3,5	54,7	39,7
6	3,5	3,5	47,1	42,1
7	4	3,5	47,9	44,7
8	4,5	3,5	36,8	47,4
9	5	3,5	37,7	48,5
10	4	3	33,5	46,5

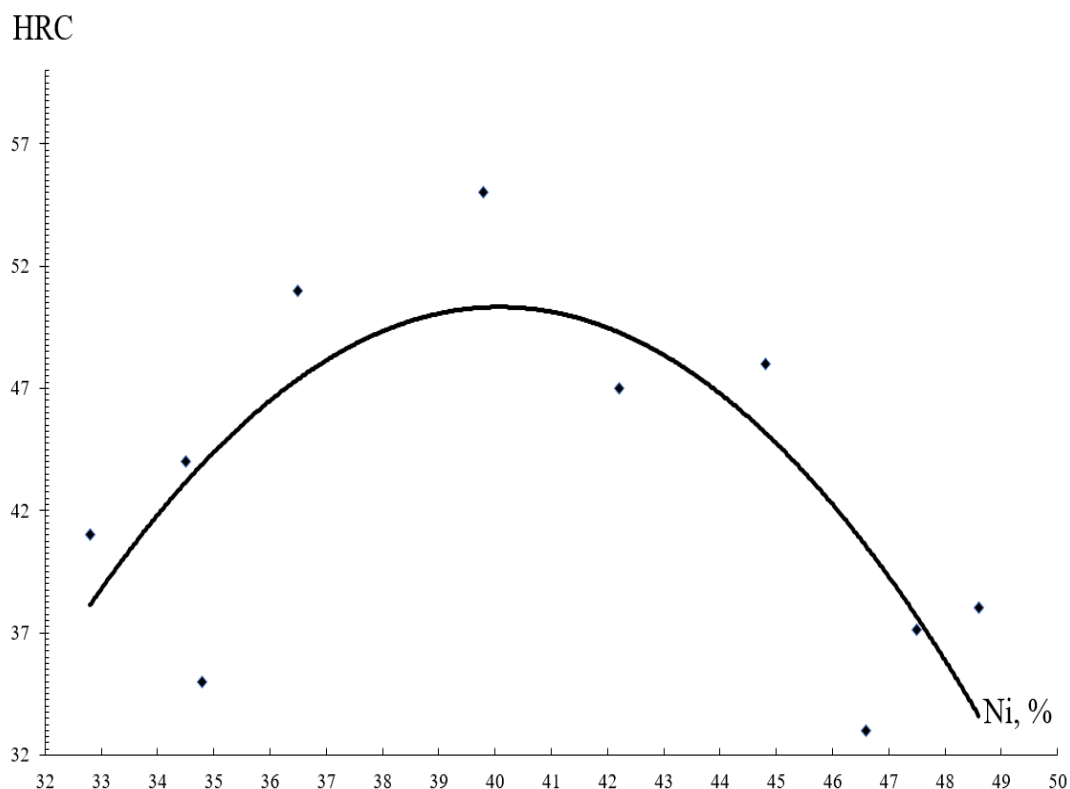


Рисунок 48 - Зависимость твердости наплавленных покрытий от содержания никеля в покрытии

На графике зависимости твердости от содержания никеля в покрытии наблюдается снижение твердости около 34 % и 47,5 %, что связано в первом случае с высокой хрупкостью эвтектики $Ti_2Ni + \alpha-Ti$, а во втором уменьшением объема фазы Ti_2Ni .

5.4 Испытание наплавленных покрытий двухдуговой наплавкой на износостойкость

Анализ исследования покрытий из никелидов титана на износостойкость показал, что коэффициент износостойкости находится в пределах от 1 до 3,39 износостойкости эталонного образца из титана марки ВТ1-0 (рисунок 49). Данные по исследованию износостойкости представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Показатели износостойкости

Образец	Скорость подачи никелевой проволоки, м/мин	Скорость подачи титановой проволоки, м/мин	Коэффициент износостойкости, ϵ	Содержание никеля, %
1	2,5	3,5	-	36,4
2	2	4	1,39	34,7
3	1,5	4	1,49	32,7
4	2	4,5	1,15	34,4
5	3	3,5	1,32	39,7
6	3,5	3,5	1,1	42,1
7	4	3,5	1,40	44,7
8	4,5	3,5	2,67	47,4
9	5	3,5	2,41	48,5
10	4	3	3,39	46,5

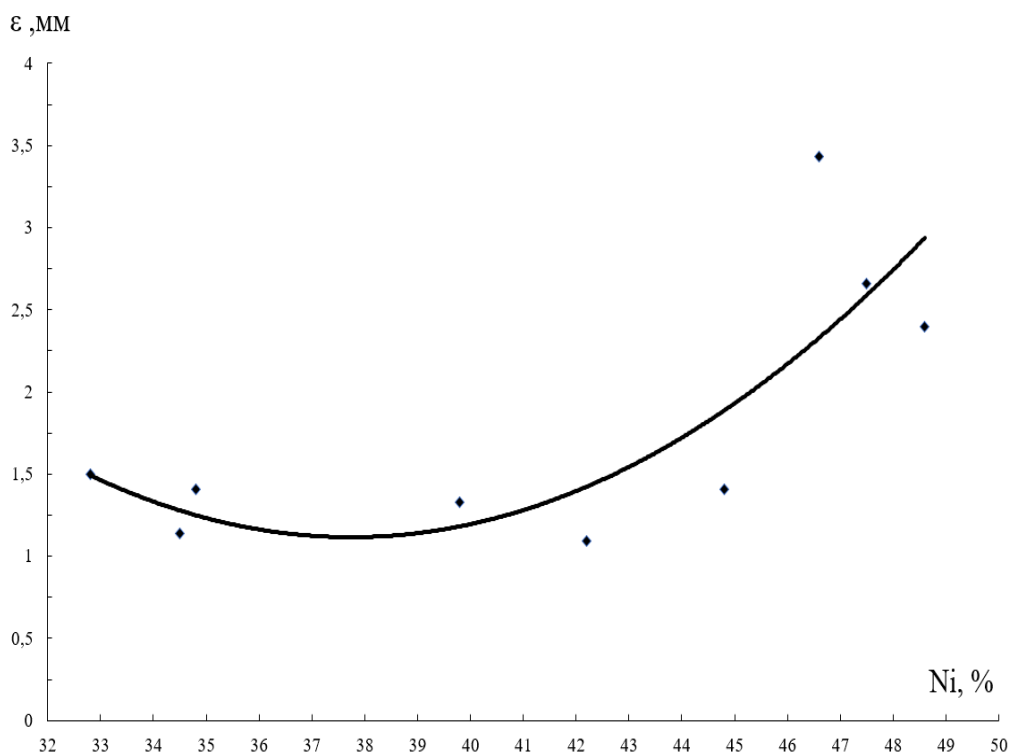


Рисунок 49 - Зависимость показателя относительной износостойкости наплавленного металла от среднего содержания никеля

Коэффициент износостойкости определяется в основном фазовым и химическим составом покрытия. Образцы, содержащие от 33 до 45 % имели относительно не высокий показатель износостойкости выше в полтора раза чем

у титана, такие низкие показатели износостойкости связаны с наличием в структуре очень хрупкой фазы Ti_2Ni , а уже при содержании 47 % никеля в покрытии износостойкость резко возрастает и находится в пределах от 2,4 до 3,43 такой рост объясняется уменьшением в структуре хрупкой фазы Ti_2Ni и увеличением объема фазы $TiNi$.

Выводы по разделу 5

При проведении испытаний, исследований и анализа двухдуговой наплавки никелидов титана были получены зависимости твердости и износостойкости от фазового и соответственно от химического состава. Построена зависимость химического состава от скорости электродных проволок. Установлены зависимости геометрических составляющих нанесенных никелидных покрытий от режимов их нанесения.

6 Результаты исследования процессов формирования и свойств покрытий из никелидов титана, полученных диффузионным отжигом

6.1 Исследование химического состава и рентгенографического анализа

Исследования показали, что при диффузионном отжиге титана с никелевым слоем формируется многослойное покрытие толщиной 30-50 мкм, образуемое за счет совместной диффузией (рисунок. 50). Толщина и химический состав покрытия определяются температурой и временем выдержки образца в печи.

На образце, отожженном при 750°C, покрытие состоит из 4 слоев никель-титана, легированного фосфором (рисунок. 50). После 0,5 и 1 часа выдержки в печи на внешней поверхности образуется двухфазный слой никеля, а через 2 часа никель-фосфорное покрытие практически исчезает. Исходя из химического состава со стороны титана формируется сплошной слой представленный фазой Ti_2Ni с содержанием никеля 30-36 % (рисунок 50, рисунок 51). При увеличении времени выдержки с 0,5 часов до 2 часов толщина слоя увеличивалась с 1,7-2 мкм до 3-4 мкм.

Следующий слой, фрагментированный при 30 минутной выдержки и сплошно при более длительной выдержкой, содержит 45-51% никеля и состоит из фазы $TiNi$ легированный фосфором до 2%. Толщина этого слоя составляет 0–3 мкм при 30 минутной и 3,5–5 мкм при 2 часовой выдержке (рисунок 50, рисунок 51).

Толщина третьего двухслойного слоя составляет 0-1 мкм. Этот слой состоит из двух фаз с очень разным химическим составом. Один из компонентов близок к фазе легированному фосфором $TiNi_3$, а второй также высокофосфорен, содержит 58-61% никеля, 27-29 титана 9-15% фосфора.

Четвертый слой характеризуется возросшей пористостью, содержит 75-77% никеля, 1% фосфора и представляет собой фазу $TiNi_3$. Через 2 часа

выдержки толщина верхнего слоя составила 5 мкм (рисунок 51). На поверхности образца наблюдается крупный оксидный слой толщиной 5 мкм. Суммарная средняя толщина никель-титанового покрытия увеличивается с 4 до 10 мкм после 0,5-2 часов отжига (рисунок 52).

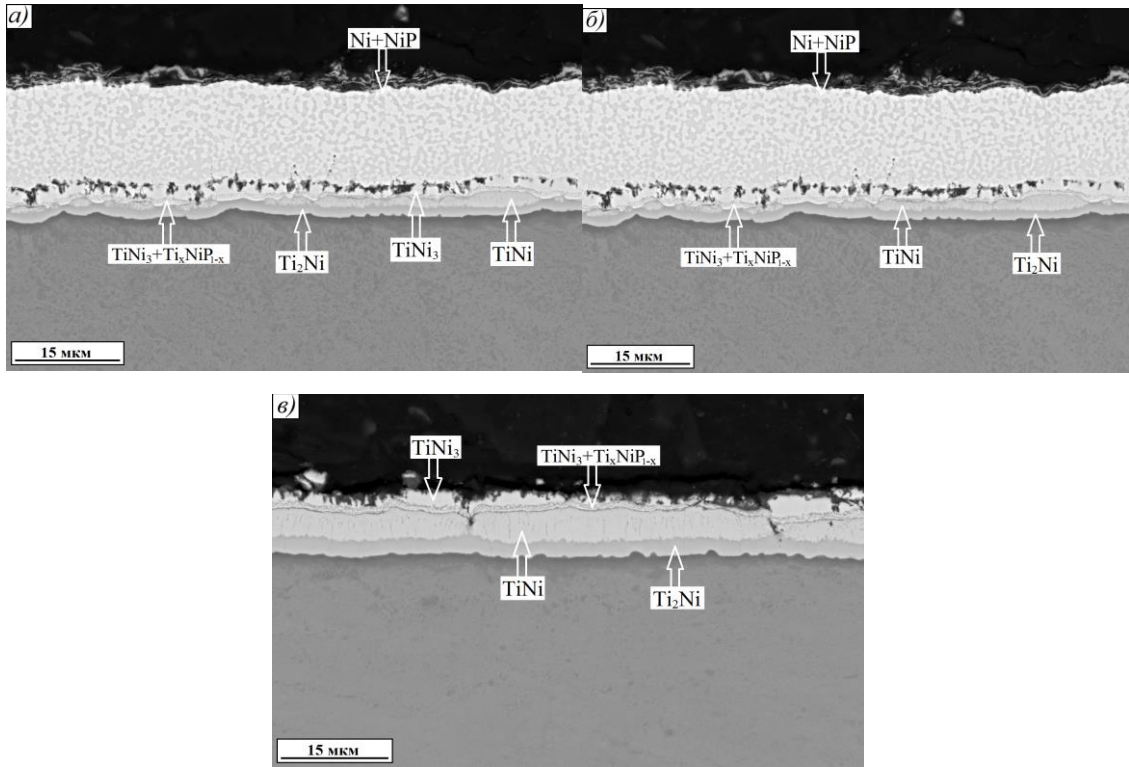


Рисунок 50 – Структура покрытия после диффузионного отжига при 750°C при выдержке: а) 0,5 часа; б) 1 час; в) 2 часа

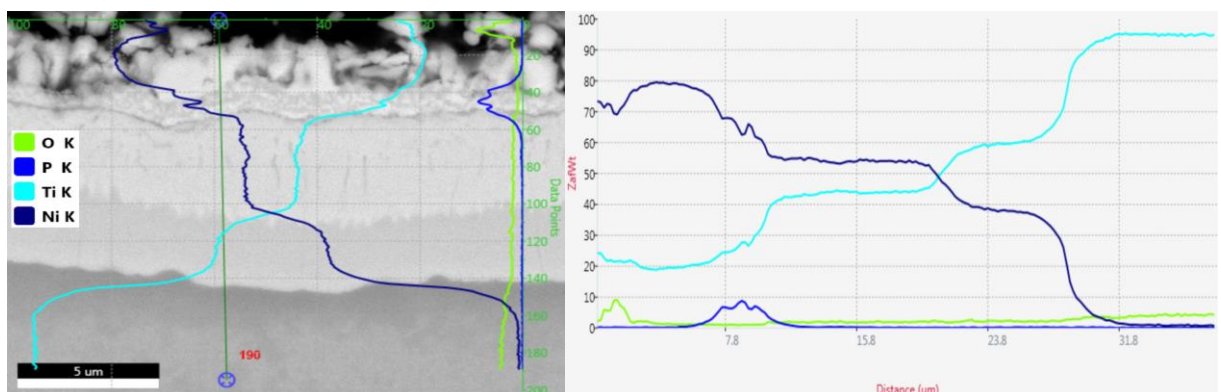


Рисунок 51 – Структура покрытия на линии сканирования (а) и распределение химических элементов (б) по толщине покрытия после диффузионного отжига при 750°C и выдержке 2 часа

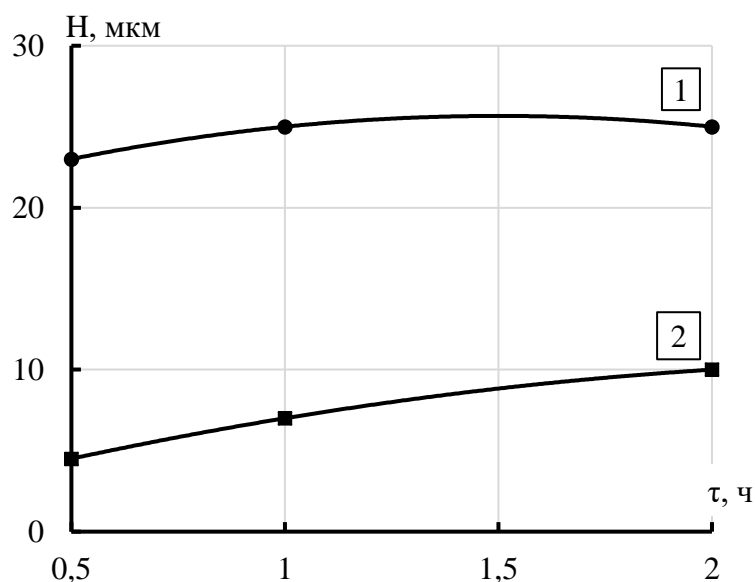


Рисунок 52 – Зависимость суммарной толщины никелидов титана от времени выдержки при диффузионном отжиге. Температура отжига: 1) 850°C; 2) 750°C

Выдержка в печи при 850°C в течение 0,5 ч обеспечивает образование пятислойного покрытия из интерметаллидов титана. При этом исходное никелевое покрытие полностью трансформируется в покрытие интерметаллида и оксидный слой (рисунок 53). Дальнейшее воздействие этой температуры увеличивает толщину внутреннего и внешнего слоя слоя покрытия. Общая толщина покрытия на основе титан-никеля при выдержке изменяется несильно и достигает 23-26 мкм (рисунок 52). Титановый образец имеет длинную диффузионную зону под средним слоем со снижением содержания никеля начиная с 10 % (рисунок 54).

Первый интерметаллидный слой со стороны титана, представлен фазой Ti_2Ni практически того же химического состава и толщиной 0,5-3,3 мкм, как и при отжиге в 750°C (рисунок 53, рисунок 54). Следующий слой - титановая фаза, содержащая 16,5-17,5 % фосфора и 76-78 % титана, исходя из химического состава это фаза $(Ti; Ni)_3P$. При выдержке в течение 1-2 часов появляются включения фазы $TiNi$ с содержанием до 2% фосфора в слое.

Двухслойный слой толщиной 6-10 мкм (в зависимости от времени высоко температурной выдержки) находится в области, близкой к фазе $TiNi_3$, которая легирована фосфором с содержанием никеля 49-53%, титаном 29,8-30,8% и фосфора 17,3-20,2%.

Четвертый слой представлен фазой $TiNi_3$ толщиной 6,5-10 мкм и легирован до 1% фосфора. Верхний слой сильно дифференцирован и представляет собой твердый раствор титана в никеле с содержанием титана до 7%.

Оксидный слой состоит из оксида титана и участков, содержащих оксид никеля. Через 2 часа выдержки толщина оксидного слоя достигает 20 микрон.

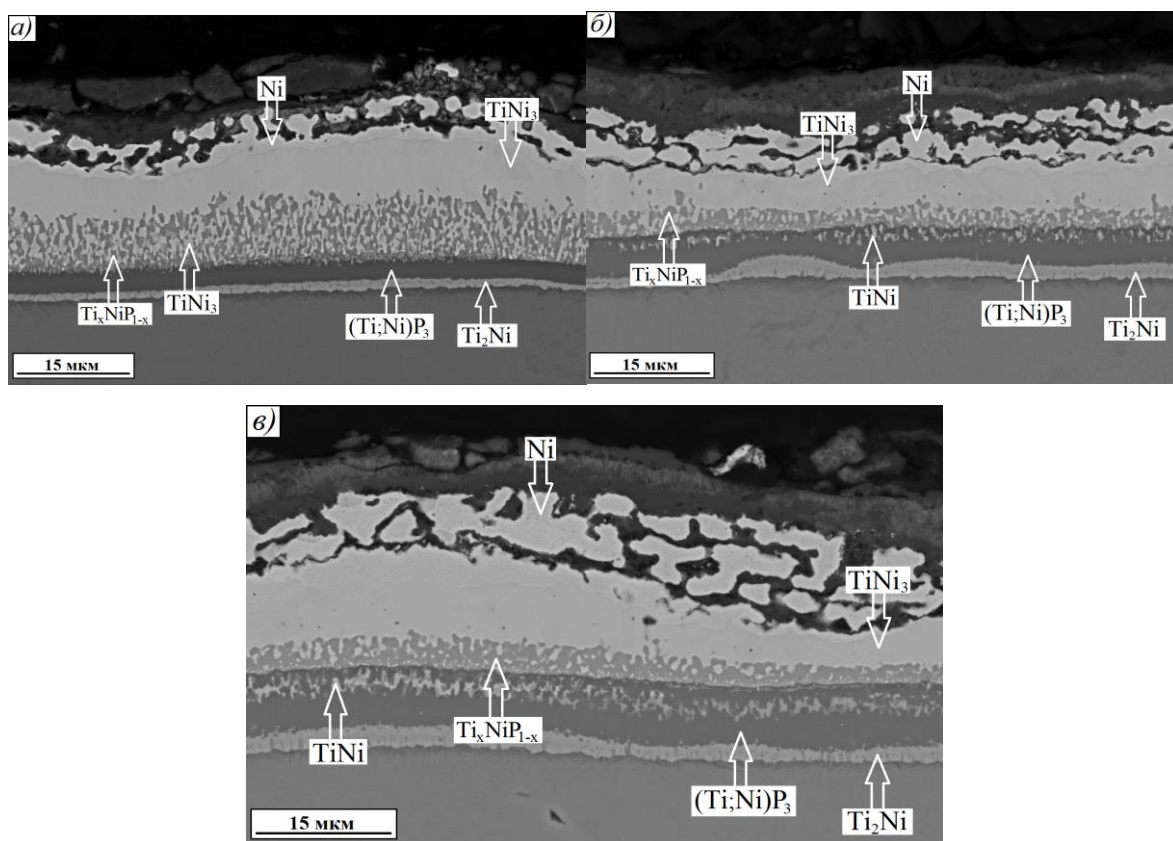
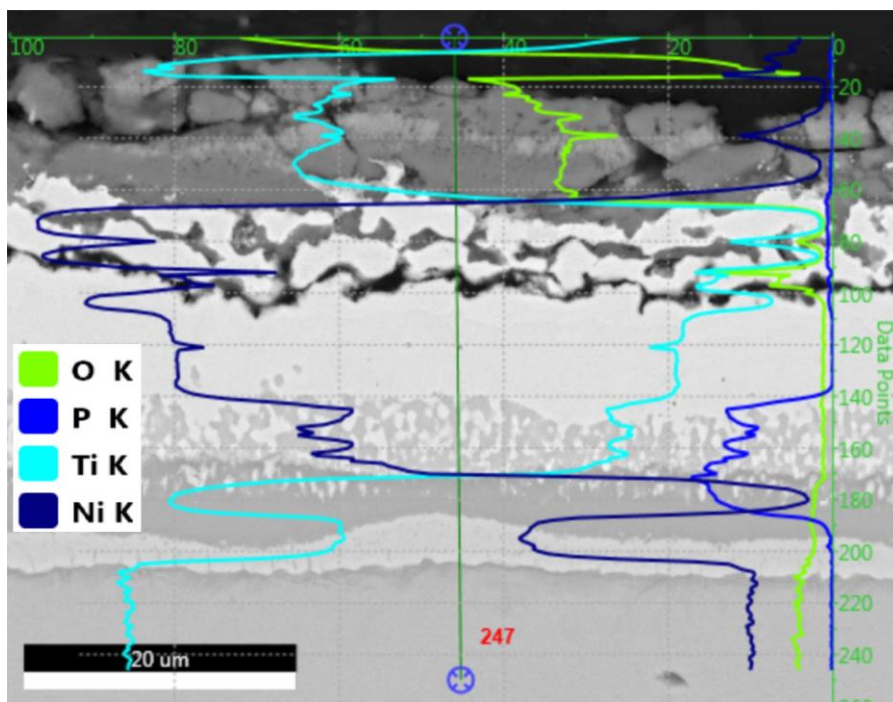


Рисунок 53 – Структура покрытия после диффузионного отжига при $850^{\circ}C$ при выдержке: а) 0,5 часа; б) 1 час; в) 2 часа



а)



б)

Рисунок 54 – Структура покрытия на линии сканирования (а) и распределение химических элементов (б) по толщине покрытия после диффузионного отжига при 850°C и выдержке 1 часа.

6.2 Исследование микроцарапин

При исследовании покрытий к склонности к микроцарапинам было обнаружено отсутствие сколов и трещин на границе покрытия и основного металла, это доказывает отличную адгезионную связь отожжённого покрытий с основным металлом (рисунок 55). Причем ширина царапин на покрытии в 2-3 раза уже, чем на основном металле, что говорит о более высокой твердости

покрытия. Микротвердость покрытия составляла 180-260, а микротвердость основного металла – 47-55.

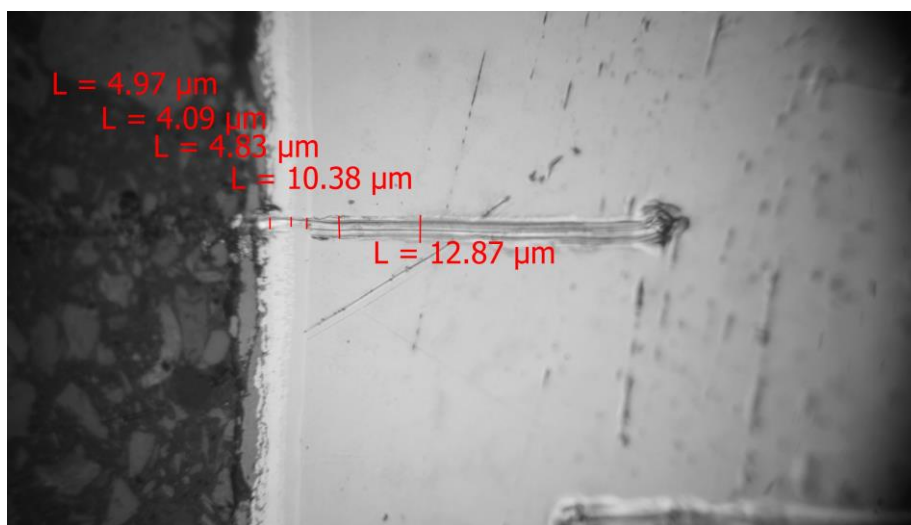


Рисунок 55 – Определение адгезионной связи покрытия с основным металлом

Выводы по разделу 6

В результате проведенных исследований диффузионного отжига титана с предварительно нанесенным никель-фосфорным определены структуры образующиеся при различном времени выдержки, толщина получившихся покрытий, а также проведено металлографическое исследование микроцарапин.

Заключение

В ходе проведенных исследований была доказана возможность получения покрытий из никелидов титана всеми дуговыми способами такими как аргонодуговая наплавка неплавящимся электродом с применением никелевой присадочной проволоки, однодуговой наплавка с применением никелевой электродной проволокой и двухдуговой наплавкой с использованием никелевой и титановой электродных проволок, а также было исследовано получение тонких покрытий из никелидов титана диффузионным отжигом с предварительно нанесенным на поверхность никель-фосфорным слоем.

Заключение по дуговым способам получения покрытий из никелидов титана:

– диапазон возможного получения химического состава при использовании разных дуговых способов наплавки варьируется от метода к методу, в то время как однодуговой наплавкой с применением никелевой электродной проволоки можно получать покрытия с содержанием никеля в пределах от 58 % до 71 %, двухдуговой наплавкой можно получать от 32,8 % до 48,6 % никеля, а наибольший диапазон содержания никеля в покрытии от 15,2% до 70 % можно получить только используя аргонодуговой способ неплавящимся электродом, но для получения изделий из никелидов титана лучше подойдет двухдуговой метод с применением никелевой и титановой электродных проволок;

– твердость покрытий из никелидов титана полученных дуговыми способами доходит до 58,1 HRC в зависимости от химического и фазового состава, меньшая твердость наблюдается при присутствии в структуре хрупкой фазы Ti_2Ni , а максимальная при микроструктуре, состоящей из фазы $TiNi$ (нитинол);

– износостойкость также, как и твердость зависит от химического и фазового состава и составляет от 1,05 до 3,4 износостойкости титана, при

наличии в структуре хрупкой фазы Ti_2Ni коэффициент износостойкости минимален, но после исчезновения хрупкой фазы Ti_2Ni и появлении более твердой фазы $TiNi$ коэффициент износостойкость также, как и твердость резко возрастает;

- жаростойкость в зависимости от содержания никеля в покрытии выше до 10 раз чем у титана марки ВТ1-0. При содержании никеля в покрытии в 44% образец при 800 градусной выдержки в печи в течении 800 часов потерял лишь 10 % своей массы;

- для избежания образования поперечных трещин и отслоения наплавленных покрытий от основного металла рекомендуется применять предварительный подогрев.

Заключение о возможности получения никелидов титана диффузионным отжигом титана с предварительно нанесенным никель-фосфорным покрытием:

- диффузионный отжиг титана с покрытием никель-фосфор при 750-850 °С в течение 0,5-2 часов позволяет формировать на титане многослойное покрытие на основе никелидов титана с суммарной толщиной от 4 до 26 м. Толщина слоев никелидов, их химический и фазовый состав определяется температурно-временными режимами отжига. Многослойное покрытие на основе никелидов титана обладает высокой твердостью и хорошей адгезионной связью с основным металлом;

- диффузионный отжиг титана с предварительно нанесенным никель-фосфорным покрытием для формирования на поверхности интерметаллидных покрытий при температуре 750-850°С сопровождается интенсивным его окислением;

- для того чтобы полностью избежать образования нежелательного оксидного слоя на поверхности отожженных пластин мешающему постепенному и равномерному образованию никелидных покрытий рекомендуется проводить диффузионный отжиг в среде защитных инертных газах таких как аргон либо же гелий, либо использовать специально

сконструированные выдвижные емкости из термостойкого герметичного материала с вакуумные насосы низкого или высокого вакуума для создания восстановительной вакуумной среды.

Таким образом целесообразно использовать дуговые методы получения интерметаллидных покрытий на основе сплавов системы никель-титан на изделия имеющих большие габариты такие как лопатки газотурбинных двигателей или для получения изделий из нитинола с последующей механической обработкой при использовании двухдуговой плавки или аргонодуговой плавки с применением титановых и никелевых электродных и присадочных проволок в графитовую форму, а методом диффузионного отжига с предварительно нанесенным на изделие никелевым слоем логично получать покрытия на небольших имплантах или изделиях имеющих сложную геометрическую форму.

Список используемой литературы

1. Бледнова Ж.М. Поверхностное модифицирование материалами с эффектом памяти формы в инженерных приложениях; Научно-образовательный курс. Краснодар 2016
2. Вершинин Л.В. Исследование процессов и разработка технологии для двухдуговой наплавки сплавов системы титан-никель / Бакалаврская работа Тольятти 2022
3. Денисова Е. А. Магистерская диссертация / Учебно-методическое пособие. - Тольятти: изд-во ТГУ, 2012.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: В 3-х т.: Т. 3. кн. 1 / Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001, 872 с.
5. Зорин, Илья Васильевич Разработка композиционных электродных материалов и технологии наплавки термо- и износостойкого металла на основе алюминида никеля Ni₃Al: диссертация ... доктора технических наук: 05.02.10 Волгоград 2020
6. Казаков Ю.В. Системный подход к научно-исследовательской работе / Учебное пособие. – Тольятти ТГУ 2010
7. Ковтунов А.И Влияние легирующих элементов на процессы формирования и свойства наплавленных сплавов системы Ti-Al. / ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет»
8. Ковтунов А.И. Плахотный Д.И. Острянка А.М. Семистенова Т.В. Технология аргонодуговой наплавки и свойства сплавов системы титан-медь. / Сварка и диагностика 2017 с. 43-45
9. Ковтунов А.И. Плахотный Д.И. Технология формирования и структура сплавов на основе никелида титана при двухдуговой плавке. / Цветные металлы № 7, 2021. с. 64-70
10. Ковтунов А. И., Хохолов Ю. Ю., Ельцов В.В., Вершинин Л. В. / Исследование процессов формирования и свойств наплавленных на титан

никелидов титана // *Металловедение и термическая обработка металлов* № 8 ст. 43-47. DOI: 10.30906/mitom.2023.8.43-47

11. Ковтунов А. И., Хохолов Ю. Ю., Исаков Ю. А., Вершинин Л. В. / Особенности формирования покрытий системы титан—никель при отжиге титана с никелевым слоем // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2024. Т. 20, № 3. С. 124—127. DOI: 10.36652/1813-1336-2024-20-3-124-127

12. Кох П.И. Производство, монтаж, эксплуатация и ремонт подъемно-транспортных машин / Вища школа 1977

13. Овчаренко, В. Е. Эволюция зеренной структуры при экструзии интерметаллического соединения Ni3Al в процессе высокотемпературного синтеза под давлением [Текст] / В. Е. Овчаренко, О. Б. Перевалова. // *Физика и химия обработки материалов*. – 2007. – № 4. – С. 78–82.

14. Петрунько А.Н. Опесов Ю.Г. Дрозденко В.А. Титан в новой технике / *Проблемы цветной металлургии в десятой пятилетие* 1979

15. Пудовкин А.А. Разработка научных подходов к снижению пористости в металле шва при ремонте магистральных трубопроводов и резервуаров для хранения и транспортирования нефти и нефтепродуктов. / ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет»

16. Ходоренко В.Н. , В.Э. Гюнтер, М.И. Солдатов, Влияние термической обработки на эффекты памяти формы в пористом никелиде титана, полученном методом СВС // *Известия высших учебных заведений. Физика*, №10, 2010, с. 38-46.

17. Шевцова Л.И. Структура и механические свойства материалов на основе алюминида никеля, полученных по технологии искрового плазменного спекания порошковых смесей / ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», Новосибирск 2015.

18. Шишковский И.В. Послойный синтез объемных изделий из никелида титана. - *Перспективные материалы*, № 6, 2004. С.13-17

19. Шкержик Я. Рецептурный справочник для электротехника / Издание 2 1978

20. Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер В.Э. Влияние начальной температуры горения на микро- и макроструктуру никелида титана, полученного методом СВС // *Фундамент, проблемы современного материаловед.* — 2005. — № 1.

21. Hayat, Muhammad Dilawer, et al. “Physical and Tensile Properties of NiTi Alloy by Selective Electron Beam Melting.” *Key Engineering Materials*, vol. 770, Trans Tech Publications, Ltd., May 2018, pp. 148–154. Crossref, doi:10.4028/www.scientific.net/kem.770.148.

22. Krishna, B.V., Bose, S. & Bandyopadhyay, A. Laser Processing of Net-Shape NiTi Shape Memory Alloy. *Metall and Mat Trans A* 38, 1096–1103 (2007).

23. Li D. Y., Liu D. Y. The mechanism responsible for high wear resistance of Pseudo-elastic TiNi alloy — a novel tribo-material // *J. Wear.* 1999. Vol. 225 – 229. P. 777 – 283.

24. Li D. Y. Development of novel tribo-composites with TiNi shape memory alloy matrix // *Wear.* 2003. Vol. 255. P. 617 – 62.

25. Mohammad Elahinia, Narges Shayesteh Moghaddam, Mohsen Taheri Andani, Amirhesam Amerinatanzi, Beth A. Bimber, Reginald F. Hamilton, Fabrication of NiTi through additive manufacturing: A review, *Progress in Materials Science*, Volume 83, 2016, Pages 630-663, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.001>.

26. Qingquan Zhang, Shijie Hao, Yuting Liu, Zhiwei Xiong, Wenqian Guo, Ying Yang, Yang Ren, Lishan Cui, Luquan Ren, Zhihui Zhang, The microstructure of a selective laser melting (SLM)-fabricated NiTi shape memory alloy with superior tensile property and shape memory recoverability, *Applied Materials Today*, Volume 19, 2020 <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100547>.

27. Spark Plasma Sintering of nanoscale (Ni+Al) powder mixture [Text] / J. S. Kim, H. S. Choi, D. Dudina, J. K. Lee, Y. S. Kwon // *Solid State Phenomena.* – 2007. – Vol. 119. – P. 35–38.

28. Synthesis of bulk FeAl nanostructured materials by HVOF spray forming and Spark Plasma Sintering [Text] / T. Grosdidier, G. Ji, F. Bernard, E. Gaffet, Z. A. Munir, S. Launois // *Intermetallics.* – 2006. – Vol. 14. – P. 1208–1213.

29. Synthesis of intermetallic NiAl by SHS reaction using coarse-grained nickel and ultrafine-grained aluminum produced by wire electrical explosion [Text] / S. Dong, P. Hou, H. Yanga, G. Zou // Intermetallics. – 2002. – Vol. 10, iss. 3. – P. 217–223.

30. Wang, Chengcheng & Tan, Xipeng & Du, Zehui & Chandra, Shubham & Sun, Zhongji & Lim, C.W.J. & Tor, Shu & Lim, C.S. & Wong, C.H.. (2019). Additive Manufacturing of NiTi Shape Memory Alloys Using Pre-Mixed Powders. Journal of Materials Processing Technology. 271.10.1016/j.jmatprotec.2019.03.025.