

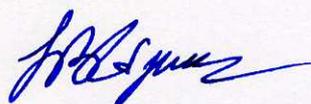
На правах рукописи
УДК 621.791

Коберник Николай Владимирович

РАЗРАБОТКА ЭЛЕМЕНТОВ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРИЕМОМ ЭКЗОГЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ И АРМИРОВАНИЯ
НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА

Специальность. 05.02.10 Сварка, родственные процессы и технологии

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук



Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Официальные оппоненты: доктор технических наук

Доронин Юрий Викторович

ООО «АЦГХ», начальник лаборатории сварки

доктор технических наук

Ефименко Любовь Айзиковна

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, кафедра сварки и мониторинга нефтегазовых сооружений, профессор

доктор технических наук

Агрощенко Валерий Владимирович

УГАТУ, кафедра машин и технологий литейного производства, профессора

Ведущее предприятие:

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого». (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «20» декабря 2018 года на заседании диссертационного совета Д212 141 01 при МГТУ им Н.Э. Баумана по адресу 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д.5.

Ваш отзыв на автореферат в 2 экз., заверенный печатью, просим выслать по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э.Баумана и на сайте <http://bmstu.ru>

Телефон для справок: +7 (499) 267-09-63

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Прилуцкий М.А.

Актуальность работы

Совершенствование и развитие современной техники требует создания материалов, обладающих качественно новым комплексом эксплуатационных свойств, а также развития технологии их сварки и наплавки. Традиционными подходами, позволяющими обеспечить требуемые свойства, является легирование и модифицирование, где за счет введения в материал химических элементов формируется структура, обеспечивающая определенный уровень эксплуатационных свойств. В современном материаловедении большая роль отводится композиционным материалам, свойства которых могут заранее проектироваться под определённую задачу. Такой подход может быть применен и в сварочном производстве. Однако, из всего многообразия композиционных материалов, для воздействия на расплав сварочной ванны могут быть использованы принципы, заложенные в дисперсно-упрочненные композиционные материалы, когда в расплав вводятся тугоплавкие частицы в готовом виде, обеспечивая не только получения композиционной структуры, но и повышение эксплуатационных свойств. Одним из примеров таких материалов являются антифрикционные дисперсно-упрочненные композиционные материалы с матрицей из алюминиевых сплавов, армированных частицами карбида кремния микронного размера (АКМ), которые обладают низкими значениями коэффициентов трения и высокой износостойкостью. Важными достоинствами таких АКМ являются их малый удельный вес и низкая стоимость. Большой вклад в разработку составов таких материалов и технологий их сварки внесли такие ученые как Чернышова Т.А., Курганова Ю.А., Калашников И.Е., Рябов В.Р., Чернышов Г.Г., Loyd, D.J., Linert T.J. и др.

Анализ литературных и патентных источников, посвящённых данной проблематике, показал, что в достаточной мере рассмотрены вопросы армирования тугоплавкими частицами наплавленного металла применительно к покрытиям, стойким против абразивного износа, а вопросы армирования антифрикционных покрытий изучено мало. Кроме того, опоры большинства трибоузлов, где применяются металлические антифрикционные материалы, изготавливается из стали, поэтому отдельный интерес имеют технологии нанесения антифрикционных армированных покрытий на стальную подложку.

При уменьшении размера тугоплавких частиц, вводимых в расплав металла, до нанометрового диапазона (менее 100 нм), возможно достижение другого эффекта. При таких размерах тугоплавкие частицы могут выступать в роли центров кристаллизации, что приводит к диспергированию структуры металла. Такой подход может оказаться полезным, как при создании функциональных покрытий, так и при воздействии на металл шва. В последнем случае ожидается модифицирование металла шва и как следствие повышение его ударной вязкости. Применением наноразмерных частиц в области сварочного производства занимались такие исследователи,

как В.И. Лысак, Г.Н. Соколов, А.А. Артемьев, И.В. Зорин, К.В. Князьков, М.А. Кузнецов, С.В. Макаров, Д.А. Гушин, А.М. Болдырев и др.

Проблемой применения наноразмерных тугоплавких частиц с целью воздействия на наплавленный металл интенсивно начали заниматься в последние десять лет, когда появились технологии массового изготовления таких частиц. При этом сведения о механизме воздействия наноразмерных частиц на наплавленный металл функциональных покрытий и металла шва носят отрывочный и противоречивый характер.

Из вышеизложенного следует, что разработка элементов теории и технологических приемов экзогенного модифицирования и армирования наплавленного металла функциональных покрытий и металла шва является актуальной. Кроме того, актуальность выбранной темы диссертационного исследования подтверждается его выполнением в рамках реализации проектов Российского фонда фундаментальных исследований: РФФИ 08-08-00476-а «Разработка принципов формирования наноструктурированных износостойких наплавленных покрытий, повышающих ресурс оборудования» (2008-2010), РФФИ 11-08-12067-офи-м-2011 «Физико-химические основы создания методами жидкофазного совмещения наномодифицированных антифрикционных композиционных материалов из цветных металлов и энергосберегающих технологий нанесения композиционных покрытий на рабочие поверхности трибосопряжений в машиностроении» (2011-2012), РФФИ 12-08-31468 мол_а «Физико-химические основы модифицирования наплавленного металла наноразмерными частицами с целью повышения эксплуатационных свойств сварных соединений» (2012-2013), РФФИ 12-08-31424 мол_а «Разработка эффективных принципов создания алюмоматричных композиционных покрытий, увеличивающих ресурс работы оборудования» (2012-2013), РФФИ № 14-08-00587 А «Физико-химические процессы формирования структуры и свойств антифрикционных покрытий, модифицированных углеродными ноструктурами, в условиях не равновесной кристаллизации» (2014-2016), РФФИ 16-58-00014 «Получение, управление и контроль физико-механических характеристик композиционных покрытий из цветных сплавов с градиентной структурой» (2016-2017), РФФИ 15-08-02865 А «Разработка принципов создания оловосодержащих антифрикционных дисперсно-наполненных композиционных материалов и покрытий на их основе, обладающих высокой износостойкостью» (2015-2017), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-2553.2013.8 «Разработка теоретических и технологических основ создания антифрикционных покрытий из баббитовых сплавов, содержащих углеродные нанотрубки» (2013-2014 г), федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы» по теме «Разработка принципов модифицирования металла шва сварных соединений низкоуглеродистых низколегированных сталей за счет применения наноразмерных частиц»

(Соглашение № 14.548.21.0216 от 28.09.2016 г., уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57816X0216).

Целью работы является повышение эксплуатационных свойств сварных швов и наплавленных покрытий за счет экзогенного модифицирования и армирования наплавленного металла тугоплавкими частицами различного состава и размеров.

Задачи исследования.

1. Выявить основные физические и металлургические процессы, происходящие в сварочной ванне в присутствии тугоплавких частиц различного состава и определяющие условия повышения эксплуатационных свойств.

2. Определить технологические возможности использования тугоплавких частиц различного состава и дисперсности для повышения эксплуатационных свойств наплавленного металла и металла шва.

3. Разработать присадочный материал, обеспечивающий транспортировку и введение тугоплавких частиц в расплав сварочной ванны при сварке и наплавке функциональных покрытий.

4. Исследовать различные схемы ведения процесса наплавки и сварки, для определения наиболее применимой с точки зрения повышения эксплуатационных свойств.

5. Исследовать структуру и трибологические свойства наплавленных антифрикционных покрытий и сопоставить их свойствам традиционных материалов.

6. Исследовать структуру и механические свойства металла шва и сопоставить их традиционным материалам.

7. Разработать эффективные технологические приемы экзогенного модифицирования и армирования наплавленного металла.

Научная новизна.

1. При армировании наплавленного металла на основе алюминиевых сплавов частицами карбида кремния основной проблемой является химическое взаимодействие армирующих частиц с расплавом алюминиевой матрицы с образованием карбидов алюминия (Al_4C_3 и Al_4SiC_4). Образование таких карбидов можно ограничить легированием присадочного материала кремнием в количестве 11-13 % или подачей присадочного материала в хвостовую часть сварочной ванны.

2. Уменьшение интенсивности изнашивания наплавленных покрытий, армированных частицами карбида кремния до 4-ёх раз, по сравнению с литым композиционным материалом, связано с развитием процессов сфероидизации частиц карбида кремния в процессе дуговой наплавки.

3. Установлено, что для обеспечения уровня адгезионной прочности покрытий не менее 60 МПа, наплавку антифрикционных покрытий на основе алюминиевых сплавов, армированных частицами карбида кремния, на стальную подложку необходимо проводить по предварительно нанесенному сваркой взрывом подслою из алюминиевого сплава. При этом нагрев границы раздела сталь/алюминий не должен превышать 803 К,

превышение температуры нагрева приводит к снижению адгезионной прочности наплавленных покрытий. Снижение адгезионной прочности при нагреве до температуры выше 803 К происходит за счет формирования интерметаллидного слоя в зонах первоначально свободных от него, а при нагреве выше 893 К к этому процессу добавляется рост толщины интерметаллидного слоя, сформированного в процессе нанесения алюминиевого подслоя сваркой взрывом.

4. Модифицирование наплавленного металла антифрикционных покрытий на базе баббита углеродными нанотрубками с помощью присадочных композиционных гранул позволяет обеспечить смачивание вводимого модификатора расплавом баббита, сохранение его в покрытии и, как следствие, приводит к диспергированию γ -фазы. Диспергирование γ -фазы в сочетании с формированием специфического состава третьего тела, содержащего углерод, приводят к стабилизации процесса трения. Применение гибридных наноструктур дополнительно приводит к десятикратному повышению износостойкости за счет повышения концентрации и дисперсности γ -фазы.

5. Установлено, что наноразмерные частицы нитрида титана при попадании в сварочную ванну склонны к химическому взаимодействию с элементами, входящими в состав расплава, в независимости от схемы их введения. В результате такого взаимодействия формируются дефекты в виде газовых полостей, причиной которых является азот, образованный в результате диссоциации наноразмерных частиц. Степень диссоциации зависит от зоны ввода наноразмерных частиц.

6. Наноразмерные частицы карбида вольфрама, при условии отсутствия возможности его окисления, а также при использовании композиционных гранул на основе порошка никеля, сохраняют свою стабильность при введении их как в головную, так и в хвостовую часть сварочной ванны, оказывая модифицирующее воздействие на металл шва, и, как следствие, приводят к увеличению среднего значения ударной вязкости до 35% и снижению относительного разброса ее значений не менее чем на 36 %;

7. Установлено, что наноразмерные частицы карбида титана при их введении в хвостовую часть сварочной ванны в составе присадочной порошковой проволоки выступают в роли модификатора, и снижает размеры первичных кристаллов металла шва до 60%, что позволяет повысить ударную вязкость в среднем на 40%.

На защиту выносятся:

Результаты рассмотрения основных физико-химических и металлургических процессов, определяющие возможность экзогенного модифицирования и армированная наплавленного металла функциональных покрытий и металла шва. Результаты экспериментальных исследований, определяющих возможность и условия экзогенного модифицирования и армированная наплавленного металла функциональных покрытий и металла шва.

Практическая ценность.

Разработана технология дуговой наплавки антифрикционных покрытий на базе алюминиевых сплавов, армированных частицами карбида кремния, не только на подложку из алюминиевого сплава, но и на стальную подложку, обеспечивающую повышение износостойкости узлов трения. Установлена предельная концентрация армирующих частиц в присадочном материале, при которой сохраняется возможность качественного формирования наплавленного покрытия при дуговой наплавке. Эта концентрация зависит от размера армирующих частиц и составляет 8 масс. % для частиц размером 14 мкм, 10 масс. % для частиц размером 28 мкм и 15 масс. % для частиц размером 40 мкм. Разработан присадочный материал в виде литых прутков из композиционных материалов, на базе алюминиевой матрицы легированной кремнием в количестве 11-13 масс. % и армированной частицами карбида кремния в количестве не более 15 масс. %. Применение прутков обеспечивает качественное формирование наплавленного металла и сохранение армирующей фазы в структуре покрытия. Разработана технология плазменно-порошковой наплавки антифрикционных покрытий на базе сплавов баббита, модифицированных углеродными нанотрубками, позволяющая снизить коэффициент трения и повысить износостойкость подшипников скольжения. Разработан присадочный материал для реализации этой технологии. Предложен и реализован процесс модифицирования металла шва наноразмерными частицами через присадочную порошковую проволоку, подаваемую в хвостовую часть сварочной ванны. Разработана присадочная порошковая проволока, в состав которой введены композиционные гранулы, содержащие 30% наноразмерных частиц (ТУ25.93.15-094-01411389-2018, ТУ25.93.15-095-01411389-2018, ТУ25.93.15-096-01411389-2018).

Методы исследования. Результаты работы получены путем термодинамических расчетов, моделирования методами конечных элементов тепловых полей при наплавке, а также путем экспериментальных исследований. Экспериментальные исследования по наплавке проводили с применением современного оборудования при реализации как ручных, так автоматических процессов. Термодинамические расчеты проводили с использованием программного комплекса «TERRA».

Металлографический анализ структуры наплавленных антифрикционных покрытий и сварных соединений проводили с использованием оптической (Leica DMILM, Биомед MMP-2 и Zeiss Axiovert 200) и растровой микроскопии (Helios NanoLab 660 и Tescan VEGA II LMU).

Качественную оценку адгезионной прочности покрытий проводили при трёхточечном изгибе с использованием оборудования Instron. Количественную оценку адгезионной прочности покрытий проводили при испытании на срез, а также на отрыв, с использованием оборудования 2054 P-5. Измерение твердости проводили на приборе типа ИТ 5010 и Emco Test Dura Scan.

Металл шва подвергали испытанию на ударный изгиб при температуре минус 20°C на маятниковом копре ИО 5003-0,3. Испытания проводили на образцах типа IX (ГОСТ 6696). Исследования фрактограмм изломов проводили с помощью растровой микроскопии. Кроме того, изломы подвергали рентгеноспектральному микроанализу с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA Energy 350.

Данные, полученные в ходе экспериментальных исследований, подвергали обработке с использованием стандартных программ Microsoft Excel и MathCAD.

Апробация работы.

Основные результаты работы доложены на Международном симпозиуме «Образование через науку» (Москва, 2005), на XXVI Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (г. Ялта, 2006), на IV научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Новые градиентные и слоистые композиты» (г. Москва, 2006), на Международной конференции «Сварка – взгляд в будущее» (г. Москва, 2007), на IX Российско-Китайском Симпозиуме «Новые материалы и технологии» (г. Астрахань, 2007), на международной конференций Junior Euromat (г. Лозанна, 2008), на международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (г. Ялта 2008, 2009), на научно-технической конференции с участием иностранных специалистов «Трибология-Машиностроению» (г. Москва, 2008), на международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (г. Санкт-Петербург, 2009), на VI международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедения» (г. Барнаул, 2009), на втором международном форуме по нанотехнологиям (г. Москва, 2009), на международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, 2009, 2015, 2017), а третьей Всероссийской Школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «НАНОИНЖЕНЕРИЯ» (г. Калуга, 2010), на V Всероссийской конференции по наноматериалам (г. Звенигород, 2013), на симпозиуме European symposium on Friction, Wear and Wear protection (Карлсруэ, 2014), на The XII international conference of Nanostructured materials (NANO 2014) (г. Москва, 2014), на международной конференции Junior Euromat 2014 (Лозанна, 2014), на конференции «Технологии сварки плавлением новых конструкционных материалов (г. Москва 2014), на междисциплинарном научном форуме «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015» (г. Санкт-Петербург, 2015), на международной научно-технической конференции «Трибология – машиностроению» (г. Москва, 2016), на всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения» (г. Москва, 2016, 2017), Международной научно-практической конференции «Технические науки: научные приоритеты ученых» (г. Пермь, 2016), III

Международной научно-практической конференции «Новые технологии и проблемы технических наук» (г. Красноярск, 2016 г.).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 42 печатных работы, из них 35 работ в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 7 работ цитируемых Scopus, общим объемом 7,043 п.л., а также получено два патента РФ на изобретение.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 398 страницах машинописного текста, иллюстрируется 211 рисунками, содержит 57 таблиц, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (226 наименования) и приложения.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность выбранного направления исследований и сформулирована цель работы.

В первой главе рассмотрены общие вопросы экзогенного модифицирования и армирования металлов и сплавов, а также показаны примеры использования этого подхода для воздействия на наплавленный металл функциональных покрытий и металла шва.

Выделен класс алюмоматричных композиционных материалов (АКМ) дисперсно-армированных тугоплавкими частицами карбидов кремния, обладают высокой износостойкостью, в связи, с чем являются перспективными для использования в трибоузлах. Введение в алюминиевые сплавы армирующих частиц микронных размеров с резко отличной от матрицы твердостью не только позволяет повысить износостойкость, но и расширить область существования во фрикционном контакте так называемых вторичных структур, обеспечивающих нормальное протекание процессов трения и износа в широком диапазоне параметров нагружения. Так, например, согласно испытаниям, проведенным в ИМЕТ им А.А. Байкова, введение в сплав Д16 частиц SiC в количестве 2,5 об. % повышает износостойкость АКМ по сравнению с матричным сплавом в 6 раз. Существенно расширяется интервал допустимых параметров трибонагружения (скоростей относительного перемещения, нагрузок, температур в контакте), а также стойкость против схватывания. В результате контактного физико-химического взаимодействия тонкого поверхностного слоя АКМ с материалом контртела и окружающей средой на поверхности трения возникает рабочий слой со специфическими триботехническими свойствами, называемый «третьим телом». Дополнительный положительный эффект, снижающий коэффициент трения, наблюдается при введении в АКМ углерода в виде графитовых включений.

Кроме того, в работах Калашникова И.Е и Чернышовой Т.А. показана перспективность модифицирования антифрикционных материалов наноразмерными частицами, которые выступают в роли центров кристаллизации, и приводит к измельчению зерна матричных сплавов.

Рассмотрены основные способы получения дисперсно-упрочненных алюмоматричных композиционных материалов. В связи с отсутствием работ по дуговой наплавке АКМ, для описания основных физических и металлургических процессов, определяющих условия сохранения уникальных свойств АКМ в покрытии, были рассмотрены особенности сварки плавлением таких материалов.

Согласно результатам исследований процесса дуговой сварки АКМ, приведённым в работах, Чернышова Г.Г., Чернышовой Т.А., Рябова В.Р., Loyd, D.J., Linert T.J. и др., при сварке плавлением АКМ возникают следующие основные проблемы:

- Взаимодействие расплава алюминиевой матрицы с армирующей фазой SiC в условиях высокотемпературного сварочного нагрева с образованием карбидов алюминия, появление которых приводит к снижению эксплуатационных свойств АКМ.

- Возрастание вязкости расплава композиционного материала при увеличении доли армирующих частиц, что затрудняет образование сварного шва.

- Вероятность неоднородного распределения армирующей фазы.

- Пористость шва, особенно при расплавлении АКМ, в составе которых присутствует графит.

Для устранения этих проблем авторы исследований предлагают следующие технологические приёмы: подбор режимов сварки с минимальной погонной энергией, экранирование АКМ от непосредственного воздействия дуги, а также указывают на возможность ограничения взаимодействия частиц SiC с расплавом матрицы путём легирования матричного сплава кремнием. Однако отсутствует конкретная информация о степени влияния всех указанных технологических приёмов в условиях дуговой наплавки.

Также отмечено, что для эффективного использования АКМ в трибоузлах необходимы технологии, обеспечивающие нанесение алюмоматричных композиционных материалов на стальную основу. Основной сложностью при этом является формирование интерметаллидной прослойки на границе сталь/алюминий, приводящей к снижению адгезионной прочности.

Показано, что модифицирование расплава металла наноразмерными частицами перспективно для применения не только для антифрикционных покрытий, но и покрытий стойких против абразивного износа, а также для металла шва. Применением модифицирующих наноразмерных частиц в области сварки и наплавки занимались такие исследователи, как В.И. Лысак, Г.Н. Соколов, А.А. Артемьев, И.В. Зорин, К.В. Князьков, М.А. Кузнецов, С.В. Макаров, Д.А. Гущин, А.М. Болдырев и др., при этом отмечается, что наноразмерные частицы, также, как и в случае применения их в АКМ, выступают в роли готовых зародышей кристаллизации.

Одной из важнейших задач модифицирования металла шва наноразмерными частицами является разработка способа их введения в

расплав сварочной ванны. Для решения этой проблемы применительно к задачам металлургии в ИМЕТ им А.А. Байкова (Цветков Ю.В., Самохин А.В., Анучкин С.Н и др.) предложили применение композиционных гранул (КГ). Гранулы получают путем смешивания наноразмерных частиц и порошков микронных размеров чистых металлов в планетарной мельнице. Порошки чистых металлов выполняют функцию транспортировки и защиты от перегрева. Полученные КГ вводят в расплав металла для его модифицирования. Этот же подход применили и для введения наноразмерных частиц в сварочные материалы (покрытые электроды, сварочные флюсы, наплавочные порошковые проволоки, металлохимическая присадка, «лигатура» и др.). Также существуют примеры применения наноразмерных частиц в свободном виде, такие как: нанесение суспензии, содержащей наноразмерные частицы, на кромки пластин при лазерной сварке, и подача частиц через защитный газ при дуговой наплавке.

Выделены наиболее перспективные наноразмерные частицы, которые могут быть использованы в качестве модификаторов металла шва низколегированных сталей, а именно карбиды вольфрама и титана (WC, TiC), нитрид титана (TiN) и оксид алюминия (Al₂O₃).

Во второй главе рассмотрены основные физико-химические и металлургические процессы, определяющие возможность экзогенного модифицирования и армированная наплавленного металла функциональных покрытий и металла шва.

Согласно исследованиям, проведенным Исайкиным А.С., Iseki T., Viala J.C. и др. взаимодействие алюминиевого расплава и частиц карбида кремния начинается уже при температуре близкой к температуре плавления алюминия (923К) с образованием карбида алюминия Al₄C₃ и выделением кремния. Кремний, выделяющийся в этой реакции, растворяется в расплаве, окружающем частицу, образуя, согласно работам Bermudez V.M., Porte L., Wu R. и др., локальные зоны обогащения кремнием, контролирующие последующие стадии межфазных реакций частица/матричный расплав. Степень протекания реакции образования карбида алюминия (α), определяющаяся как молярная доля карбида кремния, вступившего во взаимодействие с образованием карбида алюминия, зависит от температуры (с ростом температуры α увеличивается), и количества кремния в матричном сплаве (с ростом количества кремния α уменьшается). Скорость реакции образования карбида алюминия зависит от размера частиц (с уменьшением размера частиц скорость увеличивается), температуры расплава (при возрастании температуры скорость реакции резко возрастает).

При нагреве АКМ до температур более 1620К указанное взаимодействие проходит с образованием тройного карбида алюминия Al₄SiC₄. Однако реакция образования тройного карбида алюминия менее изучено, так как в большинстве работ анализируется взаимодействие алюминиевого расплава с карбидом кремния применительно к условиям литья при температурах 923

– 1200К. Проведенный в рамках данной работы оценочный термодинамический расчёт по методике, предложенной Исайкиным А.С., показал, что легирование матрицы кремнием также ограничивает протекание реакции образования тройного карбида алюминия.

Таким образом, при дуговой наплавке АКМ, армированных частицами карбида кремния, ограничение протекания реакции образования карбидов алюминия возможно за счет легирования матрицы кремнием и регулирования температуры расплава ванны за счет режимов наплавки, а также за счет выбора зоны введения присадочного материала.

Кроме того, выявлено влияние эффективной вязкости композиционного расплава на возможность качественного формирования наплавленного покрытия, причем эффективная вязкость расплава АКМ зависит не только от количества тугоплавких частиц, но и также от их размера. Установлено, что при наплавке АКМ с содержанием частиц карбида кремния свыше предельно допустимого образование наплавленного валика затруднено в связи с отсутствием растекания по подложке и сплавления присадочного материала с подложкой. Определена допустимая концентрация армирующей фазы при наплавке в зависимости от размеров армирующих частиц: менее 8 масс. % (для 14 мкм), менее 10 масс. % (для 28 мкм) и менее 15 масс. % (для 40 мкм).

В связи с тем, что введение графита в наплавленный металл невозможно по причине порообразования, предложено вводить углерод в антифрикционные сплавы на базе олова, а именно баббитовые сплавы. Однако в связи с отсутствием смачивания углерода баббитом, рассмотрена возможность введения углерода в виде углеродных нанотрубок (УНТ). Для анализа поведение УНТ в расплаве баббита было выполнено моделирование методом AIMD Борна-Оппенгеймера. Моделирование проводили из условия введения УНТ в расплав баббита в присутствии атомов кислорода. Атомы кислорода неизбежно попадают в расплав вместе с углеродными нанотрубками. По результатам расчета были получены и проанализированы траектории атомов, позволившие установить взаимодействие, которое возникает между атомами веществ, входящих в состав расплава, и атомами углерода графеновой поверхности.

Расположение атомов в ячейке в различные моменты времени по итогам проведённого моделирования представлено на Рисунке 1. Видно, что после образования ионной связи с кислородом, осуществляется взаимодействие меди с атомами углерода поверхности графена. Это взаимодействие достаточно сильное (энергия взаимодействия между атомами меди и углерода составляет порядка 3 эВ), чтобы связи не разрывались из-за беспорядочного движения атомов.

Кроме того, моделирование поведения атомов олова в присутствии УНТ при температурах близких к температуре кристаллизации показало, что вокруг УНТ атомы олова формируют плотную цилиндрическую структуру, которая сохраняется в течение всего расчета.

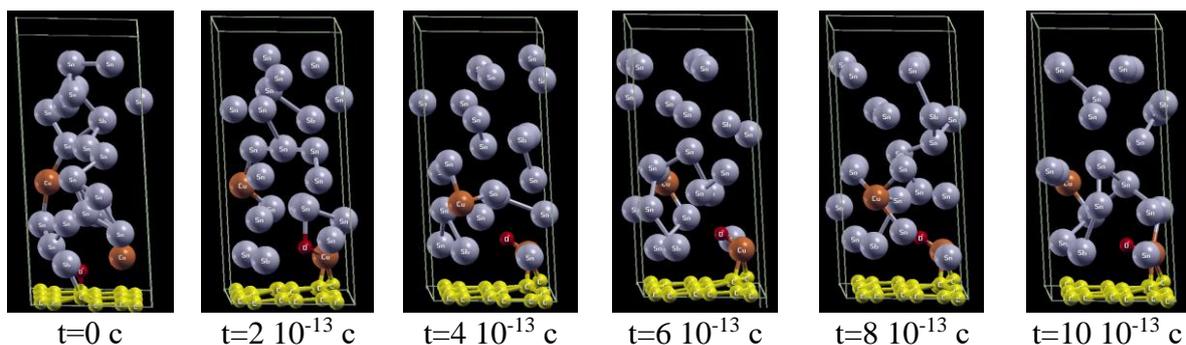


Рисунок 1. Молекулярно-динамическая модель расплава баббита в присутствии графеновой поверхности и атомов кислорода. Положения атомов в разные моменты времени.

Таким образом, моделирование поведения УНТ в расплаве баббита показало, что:

- атомы меди, в присутствии атомов кислорода (кислород неизбежно находится внутри УНТ), образуют с атомами углерода УНТ прочные связи. Появление связей атомов меди с атомами углерода дает основания ожидать формирования интерметаллидной медьсодержащей γ -фазы на поверхности УНТ, тем самым приводя к диспергированию γ -фазы.

- атомы олова, при попадании в расплав УНТ, при температурах близких к температуре кристаллизации формируют плотную структуру вокруг УНТ, которая впоследствии может образовать фазовые флуктуации жидкой фазы и в конечном итоге может образовывать центры кристаллизации α -фазы.

При использовании наноразмерных частиц для модифицирования металла шва низкоуглеродистых и низколегированных сталей также возможно их взаимодействие с химическими элементами, находящимися в расплаве сварочной ванны. Для оценки этого явления был проведен термодинамический расчет, который позволил рассмотреть возможность протекания химических реакций взаимодействия веществ тугоплавких частиц (WC , TiC , TiN и Al_2O_3), при их нагреве до температур характерных для реакционной зоны сварочной ванны (от 1500 до 3000 К), а также возможность образования различных соединений с элементами сварочной ванны. В связи с тем, что при расчете учитывалось многообразие легирующих элементов, входящих в состав расплава сварочной ванны (Si , Mn , Fe , O , C) термодинамический расчет проводился при помощи программного комплекса моделирования фазовых и химических равновесий «Терра».

Расчет показал, что наибольшей стойкостью обладают частицы WC . Соединение начинает диссоциировать только при температуре 3150 К. Однако WC проявляет склонность к окислению кислородом, нахождение которого возможно в расплаве. Карбид титана начинает взаимодействовать при температуре 1800К с образованием силицида или оксида титана. Нитрид титана склонен к диссоциации уже при температуре 1900 К, с

образованием азота и титана, который может образовывать различные соединения с другими элементами, находящимися в расплаве сварочной ванны. Оксид алюминия начинает диссоциировать при нагреве до температуры 2200 К с образованием низших оксидов (Al_2O) и свободного кислорода. При наличии активных раскислителей также возможно образование тугоплавкого соединения никелида алюминия Ni_3Al .

Таким образом, на основе термодинамического расчета показано, что рассмотренные вещества проявляют стабильность при нагреве совместно с элементами сварочной ванны до температур, характерных для хвостовой части сварочной ванны. Однако, при попадании веществ наноразмерных частиц в головную часть сварочной ванны нитрид титана, карбид титана и оксид алюминия склонны к деградации в связи с диссоциацией и взаимодействием с другими веществами, входящими в расплав сварочной ванны.

Третья глава содержит данные о материалах и методах проведения исследований экзогенного модифицирования и армирования наплавленного металла функциональных покрытий и металла шва.

Были рассмотрены различные виды и типы сварочных материалов, обеспечивающих введение армирующих и модифицирующих частиц в расплав сварочной ванны. Показано, что для получения армированных антифрикционных покрытий на основе алюминиевых сплавов наиболее целесообразно применять ручную дуговую наплавку в среде аргона с применением присадочных прутков, изготовленных из АКМ соответствующего состава. Для введения УНТ в расплав ванны баббита перспективным является изготовление композиционных порошков для плазменно-порошковой наплавки, а при модифицировании металла шва наноразмерными частицами перспективными могут оказаться как порошкообразный присадочный материал («лигатура»), предварительно засыпаемый в разделку перед сваркой, так и присадочная порошковая проволока, подаваемая в хвостовую часть сварочной ванны.

В качестве алюминиевой матрицы были опробованы сплавы АМг1 (<0,05 % Si; <0,01% Cu; 0,5 – 1,8 %; Mg, <0,05 % Fe; ГОСТ 4784-97), АК12 (10-13% Si, <0,6% Cu, <0,5% Mn, <0,1% Mg, <0,3% Zn, <0,7% Fe, <0,1% Ni, < 0,1% Ti, Al – остальное, ГОСТ 1583-93) и АК12М2МгН (11 – 13 % Si, 1,5 – 3 % Cu; 0,3 – 0,6 % Mn; 0,85 – 1,35 % Mg; <0,5 % Zn; 0,05 – 1,2 % Ti; 0,3 – 1,3 % Ni; <0,8 % Fe; <0,2 % Cr; <0,1 % Sn; ГОСТ 1583-93). Такой выбор матричных сплавов связан со следующими соображениями. Сплав АМг1 имеет наилучшие показатели свариваемости по сравнению с другими сплавами, используемыми в качестве матриц АКМ. Кроме того, добавка Mg в сплав улучшает смачивание керамических частиц. При этом АКМ на основе сплавов АК12 и АК12М2МгН обладают лучшими трибологическими свойствами. Выбранные для наплавки матричные сплавы отличаются содержанием кремния, наличие которого в матричном сплаве согласно термодинамическим расчетам, приведенным в главе 2, ограничивает взаимодействие частиц карбида кремния с расплавом алюминиевой

матрицы. Однако влияние кремния в условиях дуговой наплавки при ограниченном времени пребывания АКМ при высоких температурах требует специального анализа, который был нами проведён в ходе экспериментальных исследований. В качестве армирующего наполнителя для наплавляемого АКМ применяли частицы карбида кремния зелёного (ГОСТ 26327-84) размером от 14 до 40 мкм. Доля армирования составляла от 5 до 15 масс. %. При выборе доли армирования и среднего размера частиц руководствовались данными о трибологических свойствах АКМ подобного состава, а также учитывали изменение вязкости расплава АКМ при увеличении концентрации кремния и частиц карбида кремния.

Присадочные прутки изготавливали трех типов: прутки, полученные методом прокатки из литых АКМ (путём сортовой прокатки литых заготовок в калибрах), литых прутков из АКМ и прутков с порошкообразным сердечником (по аналогии с порошковой проволокой).

Литые АКМ получали методом механического замешивания армирующих частиц в расплав матрицы. Присадочные прутки, выполненные методом прокатки, имели квадратное сечение размером 2x2 мм, литые прутки и прутки с порошкообразным сечением имели круглое сечение диаметром от 3,0 мм до 5,0 мм и 2,0 мм соответственно. Длина у всех типов прутков составила 500 мм.

Для введения УНТ в покрытия на базе баббита были предложены композиционные порошки для плазменно-порошковой наплавки, которые изготавливались при совместной обработке УНТ и порошка баббита в планетарной мельнице. В качестве порошка баббита были использованы коммерческие порошки, используемые для напыления баббитовых покрытий марки SnSb8Cu4 по ИСО 4381-91 (88,0-90,00 масс.% Sn, 7.0-8.0 масс.% Sb, 3.0-4.0 масс.% Cu). Такой выбор был сделан из-за отсутствия коммерческих порошков, предназначенных для реализации плазменно-порошковой наплавки.

В работе использовали три разновидности УНТ, предоставленные ВлГТУ (г. Владимир):

- Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) - длинные полые волокна диаметром 20-40 нм и длиной в несколько микрометров (Рисунок 2, а).

- Гибридные углеродные наноструктуры (ГУНС-1) представляющие собой медный порошок средним размером 5-10 мкм на поверхности которого сформированы углеродные образования в виде углеродных наноструктур тубулярной формы, имеющих средний диаметр 20-30 нм и длину 3-5 мкм (Рисунок 2, б).

- Гибридные углеродные наноструктуры (ГУНС-2), представляющие собой МУНТ, поверхность которых декорирована наноразмерными частицами меди (Рисунок 2, в).

В процессе изготовления порошок баббита деформируется, что снижает его сыпучесть и как следствие делает не возможным транспортировку такого порошка. В ходе исследований были установлены технологические

параметры изготовления композиционного порошка, обеспечивающие закрепление на поверхности порошка УНТ, а также сохранения сыпучести присадочного материала.

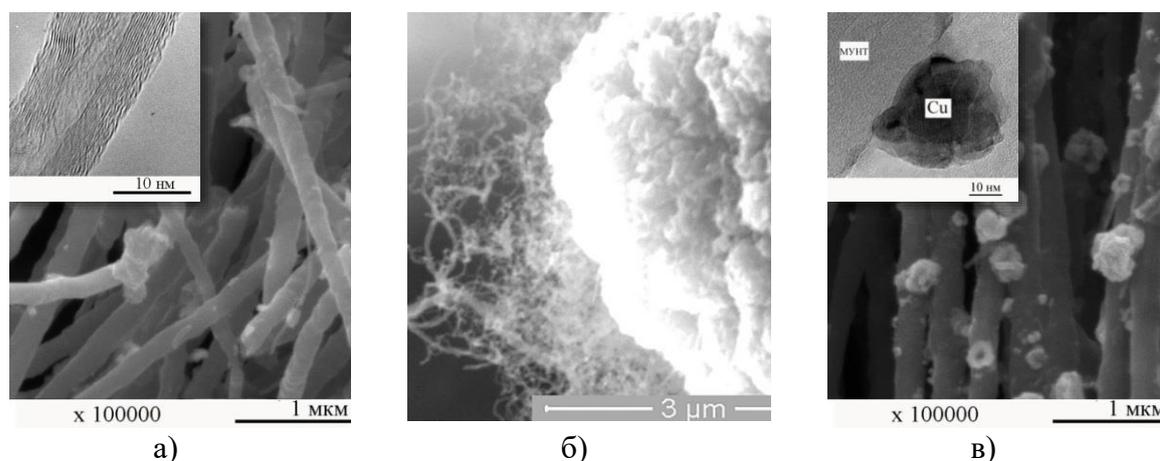


Рисунок 2. УНТ опробованные в антифрикционных покрытиях на основе баббита. а – МУНТ, б – ГУНС-1, в – ГУНС-2

С использованием разработанных присадочных материалов были проведены предварительные исследования для установления диапазонов режимов наплавки и требований к подготовке перед наплавкой. Установлено, что стабильное и качественное формирование наплавленного покрытия возможно при следующих режимах: I – 30...50 А, V_n – 6...14 м/мин, $Q_{зг}$ – 12...15 л/мин, Q_{ng} – 0,5... 1 л/мин, Q_{mg} – 5...10 л/мин, Q_{nn} до 30 г/мин, при этом необходимо перед наплавкой проводить лужение оловом основы, на которую производится наплавка.

Модифицирование металла шва наноразмерными частицами проводили с использованием карбида вольфрама и титана (WC, TiC), нитрида титана (TiN) и оксида алюминия (Al_2O_3). Размер применяемых частиц составил 30 – 100 нм. Для транспортировки наноразмерных частиц были изготовлены композиционные гранулы, представляющие собой порошок никеля ПНЭ-1 (ГОСТ 9722-97) или порошок железа ПЖРВ 3.200.28 (ГОСТ 9849-86) микронного размера (размер частиц до 50 мкм) и внедренных в него наноразмерных частиц. Композиционные гранулы получали при обработке частиц и порошка в планетарной мельнице в соотношении 70 мас. % порошка и 30 мас. % частиц. Композиционные гранулы были предоставлены лабораторией №16 ИМЕТ им. А.А. Байкова (г. Москва).

Композиционные гранулы использовали как самостоятельный присадочный материал в виде «лигатура», а также вводили в состав шихты порошковой проволоки диаметром 2,0 мм. Порошковые проволоки были изготовлены на производственной базе ООО «НИИМонтаж» (г. Краснодар) и содержали в своем составе 2,5 масс. % композиционных гранул в шихте. При этом коэффициент заполнения порошковых проволок составил 24 масс. %.

В предыдущей главе было показано, что как в случае модифицирования, так и в случае армирования, от температурных условий, в которых

оказываются частицы, зависит как химические процессы их взаимодействия, так и степень этого взаимодействия. В головной части сварочной ванны температура расплава выше, чем в хвостовой части. Из этих соображений эксперименты проводили при двух схемах: I - присадочный материал подаётся по переднему фронту сварочной ванны; II - присадочный материал подаётся в хвостовую часть сварочной ванны. При реализации этих схем присадочный материал подвергается различным тепловым воздействиям (наибольшее при схеме I и минимальное при схеме II). В случае экспериментальных исследований по модифицированию металла шва наноразмерными частицами схему I реализовали при использовании «лигатуры», а схему II при использовании присадочной порошковой проволоки.

Кроме того, для сопоставления трибологических свойств покрытий, полученных разными способами, была проведена сварка взрывом, как твердофазный способ получения покрытий из АКМ. А также были проведены исследования возможность дуговой наплавки антифрикционных армированных покрытий на основе алюминиевых сплавов на сталь.

Оценку структуры наплавленного металла функциональных покрытий и металла шва проводили с помощью оптической и растровой электронной микроскопии. Механические свойства функциональных покрытий оценивали путём измерения твёрдости НВ, а также проводили оценку адгезионной прочности соединений сталь/алюминий. Механические свойства металла шва оценивали путём измерения твёрдости НВ металла шва и проведения испытаний на ударный изгиб (образцы с V-образным надрезом по ГОСТ 6996) при температуре испытаний «минус» 20 °С. Кроме того, проводили фрактографический анализ изломов после испытаний на ударный изгиб.

Трибологические испытания функциональных покрытий на трение и износ проводили на универсальных машинах трения МТУ-01(ТУ 4271-001-29034600-2004), УМТ-1 (ГОСТ 23.210-80) и СЕТР-УМТ в условиях сухого трения скольжения. В машинах трения МТУ-01 и СЕТР-УМТ реализовали схему трибоконтакта «втулка-диск», в машине трения УМТ-1 – «втулка-втулка», а также в машине трения СЕТР-УМТ была реализована схема «палец-диск». Контртела во всех случаях были изготовлены из стали 45 (HRC≥45).

Четвертая глава содержит результаты экспериментальных исследований влияния экзогенного модифицирования и армирования наплавленного металла на структуру функциональных покрытий и металла шва.

На первом этапе были проведены исследования возможности дуговой наплавки АКМ на подложку из алюминиевых сплавов в сравнении со сваркой взрывом, на втором этапе, проводили исследования возможности нанесения АКМ на стальную подложку.

Металлографические исследования наплавленного металла, выполненного с применением прутков, полученных методом прокатки, показали следующее:

При наплавке присадочного материала с матрицей АМг1 по схеме I вследствие перегрева и химического взаимодействия частиц с матрицей наблюдаются признаки деградации армирующей фазы (Рисунок 3, а - в). Сохранившиеся частицы SiC и частицы новых фаз Al_4SiC_4 и Al_4C_3 распределены в центральной части валика. При реализации схемы II армирующая фаза сохраняется в объеме АКМ. Форма частиц SiC мало отличается от первоначальной, что свидетельствует о слабом межфазном взаимодействии (Рисунок 3, г - е). Распределение частиц остается равномерным. При наплавке присадочного материала с матрицей АК12М2МгН по схеме I взаимодействие армирующей фазы с расплавом матрицы практически не происходит за счёт большого содержания Si в присадочном материале (11-13 %). Кроме того, армирующие частицы занимают весь объём сварочной ванны, (Рисунок 4, а - в). При наплавке по схеме II, армирующая фаза сохраняется, однако распределение частиц карбида кремния в наплавленном валике становится неравномерным (Рисунок 4, г - е).

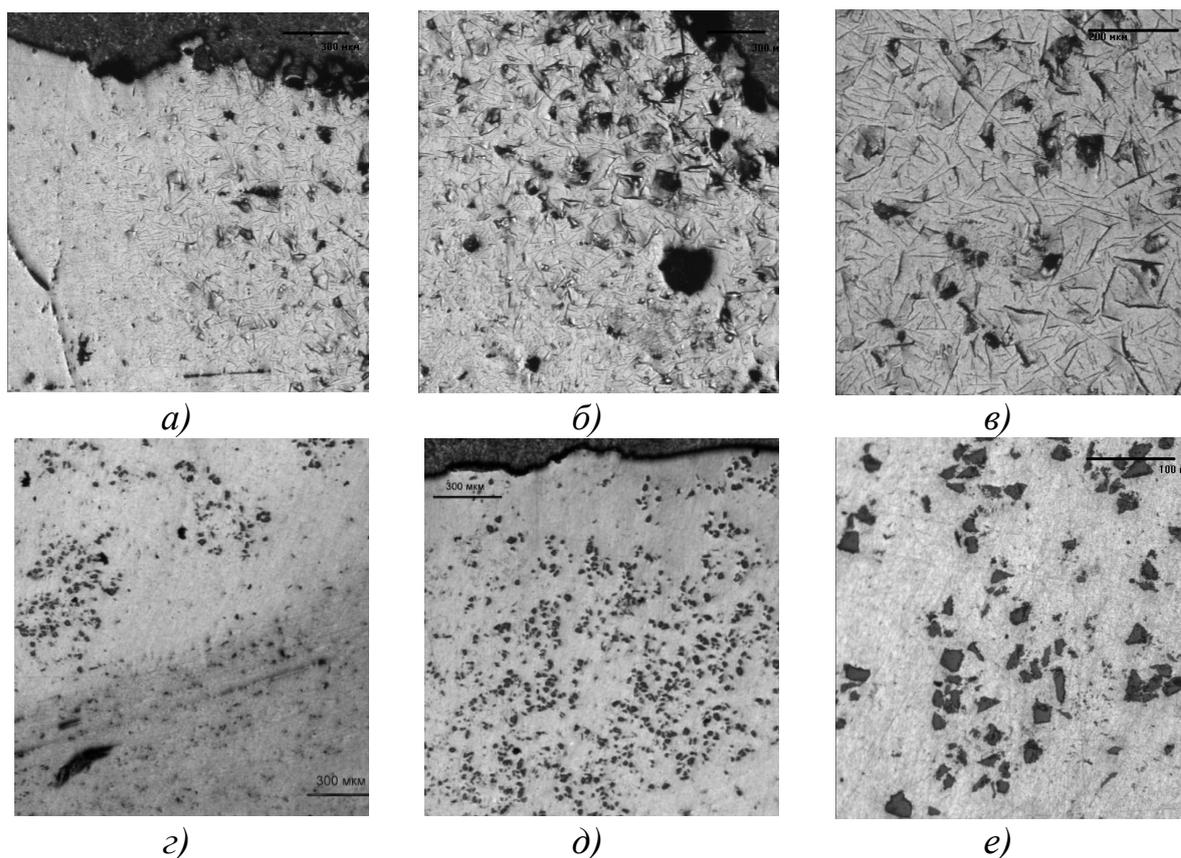


Рисунок 3. Микроструктура покрытия, наплавленного присадочным материалом АМг1+5%SiC₍₂₈₎ по схемам: I (а, б, в), II (г, д, е)

Такое различие в распределении армирующих частиц в зависимости от схем введения присадочного материала связано с резким возрастанием

вязкости матричного расплава, содержащего кремний в количествах, превышающих эвтектический состав (учитывая возможность образования локальных зон обогащения кремнием вокруг частиц SiC). В результате в охлажденной хвостовой части ванны при температурах выше $T_{эвт}$ присутствует не только частицы карбида кремния, но и кристаллы первичного заэвтектического кремния, и композиционная смесь теряет жидкотекучесть. Эти соображения подтверждаются металлографически. На Рисунке 3, е приведена микроструктура покрытия, наплавленного прутком АК12М2МгН +5%SiC₍₂₈₎ по схеме II. Помимо эвтектик Al-Si в поле матрицы видно присутствие крупных кристаллов первичного кремния преимущественно вблизи частиц SiC (кристаллы Si показаны стрелками).

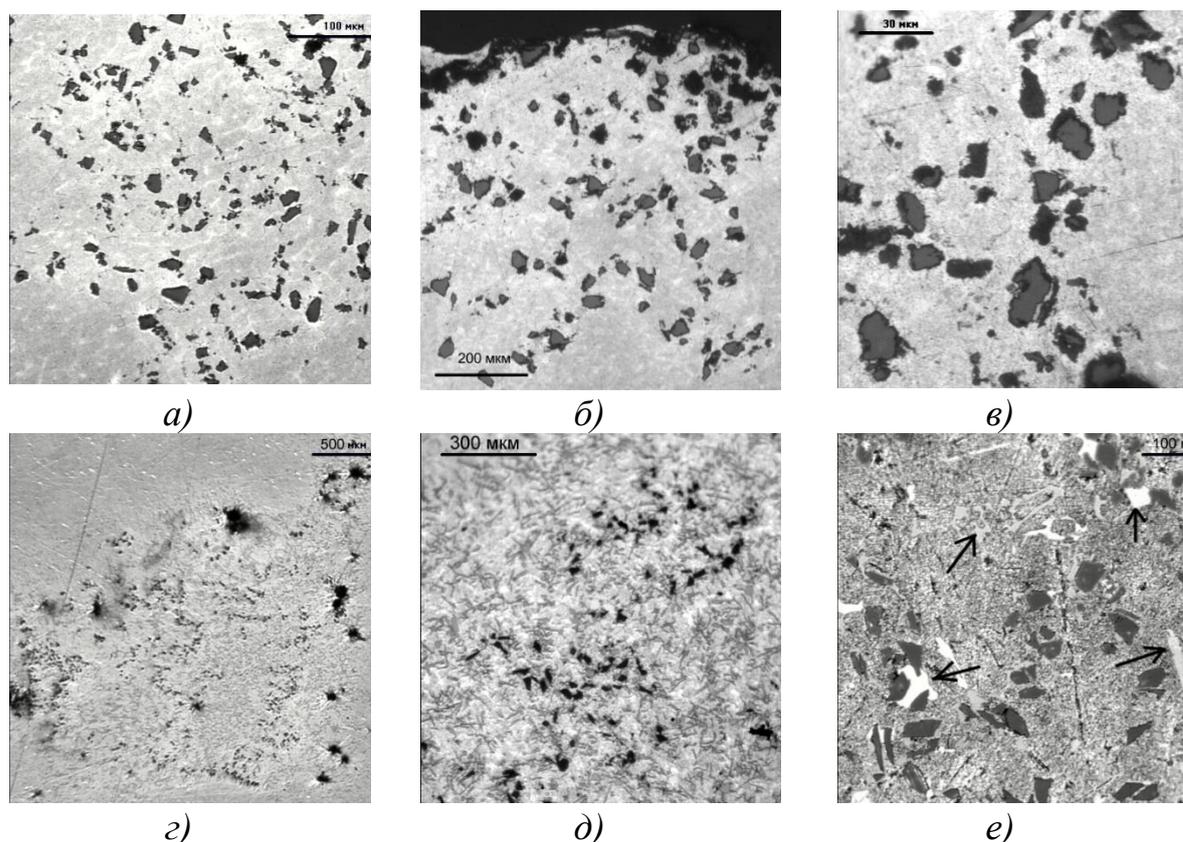


Рисунок 4. Микроструктура покрытия, наплавленного присадочным материалом АК12М2МгН +5%SiC₍₂₈₎ по схемам: I (а, б, в) и II (г, д, е).

Следует отметить, что при наплавке АКМ с матрицей из сплава АМГ1 по схеме II и АКМ с матрицей из сплава АК12М2МгН по схеме I форма частиц претерпевает некоторое изменение. В исходном виде частицы карбида кремния имеют скольную огранку и сохраняют ее при наплавке АКМ с матрицей из сплава АК12М2МгН по схеме II (Рисунок 4, г, д, е). Под воздействием температуры дугового разряда острые окончания частиц взаимодействуют с матричным сплавом, приводя к сфероидизации армирующей фазы.

Таким образом, экспериментально установлено, что для ограничения взаимодействия армирующей фазы с расплавом матрицы, наплавку присадочным материалом из АКМ с матрицей, не содержащей Si, следует

проводить по схеме II с подачей присадки в хвостовую часть ванны. При наплавке присадочным материалом из АКМ с матрицей, содержащей 11 – 13 масс.% Si, когда расплав обладает повышенной вязкостью, следует применять схему наплавки, при которой присадочный материал подаётся по переднему фронту сварочной ванны.

Кроме того, металлографический анализ полученных валиков показал, что наплавленный металл (особенно АКМ с матрицей из сплава АК12М2МгН) характеризуется наличием пористости при использовании прутков, полученных методом прокатки. Наличие пористости связано с загрязнением присадочного материала в процессе прокатки. Применение прутков с порошкообразным сердечником не позволило сформировать наплавленный валик заданной структуры в связи с отсутствием плавления сердечника. В процессе изготовления сердечник, в состав которого введены частицы карбида кремния, порошок алюминия, кремния и другие элементы, обеспечивающие нужное легирование наплавленного металла, формируют керамический «кern», для плавления которого температуры дуги недостаточно.

Отличительной особенностью наплавленного металла, выполненного с применением литого присадочного материала, явилось отсутствие пористости и отличное формирование наплавленного валика. В связи с этим применение литого присадочного материала более целесообразно. Однако в этом случае существует ограничение в использовании матричных сплавов, в качестве которых могут использоваться преимущественно литейные сплавы. Кроме того, существует ограничение в диаметрах прутков, которые не могут быть изготовлены меньше 3,0 мм. В результате исследований были разработаны и рекомендованы литые присадочные прутки для дуговой наплавки. Прутки изготавливали методом литья на основе литейных алюминиевых сплавов АК12М2МгН и АК12, армированных частицами карбида кремния путём разливки композиционного расплава в литейные формы. Полученные литые композиционные присадочные прутки имели диаметр от 3,0 до 5,0 мм и длину 500мм. Аргонодуговая наплавка на подложку из алюминиевых сплавов с использованием разработанных литых прутков в качестве присадочного материала позволила получить наплавленные покрытия с равномерным распределением упрочняющих частиц наполнителя в объеме наплавленной матрицы. Упрочняющие частицы (SiC) сохраняются в наплавленном металле и равномерно распределяются в объеме покрытия. Поры в покрытиях, полученных с использованием литых прутков, отсутствуют. При этом, в связи с размерами применяемых присадочных материалов существует ограничение по режимам наплавки, которые составили $I_n=130-180$ А, $U_d=16-18$ В и ориентировочная скорость наплавки $V_n=7-12$ м/ч.

В покрытиях из АКМ, полученных сваркой взрывом, сохраняется армирующая фаза, однако заметно перераспределяется в матрице, формируя текстуру деформации.

Исследования возможности нанесения покрытий из АКМ на стальную подложку показали, что наиболее эффективным является наплавка через подслоя из алюминиевого сплава, предварительно нанесенный сваркой взрывом на сталь. При этом необходимо обеспечивать отсутствие полного проплавления подслоя.

Диффузионная зона на границе раздела сталь/алюминий после сварки взрывом характеризуется наличием дискретного интерметаллидного слоя системы Fe-Al, имеющего среднюю толщину 16 мкм (Рисунок 5, а). При воздействии на эту границу термического цикла от дуговой наплавки (при отсутствии полного проплавления подслоя) дискретный интерметаллидный слой не изменяет своих исходных размеров и формы. Однако в местах отсутствия интерметаллида в результате развития диффузионных процессов в твердой фазе происходит образование сплошного слоя интерметаллидов, состоящих преимущественно из фазы Fe_2Al_5 средней толщиной до 6 мкм (Рисунок 5, б). В результате этого происходит уменьшение протяженности зоны, свободной от интерметаллидной фазы с 15-20% до 2-5% от общей площади сварного соединения.

На Рисунке 6 представлена характерная структура наплавленного металла антифрикционных покрытий на базе баббита. Структура покрытия представляет собой матрицу системы Sn-Sb-Cu, в которой равномерно распределена интерметаллидная фаза типа Sn_nCu_m (γ -фаза). Состав фазовых составляющих в структуре наплавленного металла не изменяется при введении в него УНТ. Однако, следует отметить диспергирование γ -фазы, а также рост её концентрации на 40 – 70%, в зависимости от типа УНТ. Такое явление связано как с дополнительным введением меди в наплавленный металл, так и модифицирующим воздействием УНТ, возможность которого было установлено при моделировании поведения УНТ в расплаве баббита.

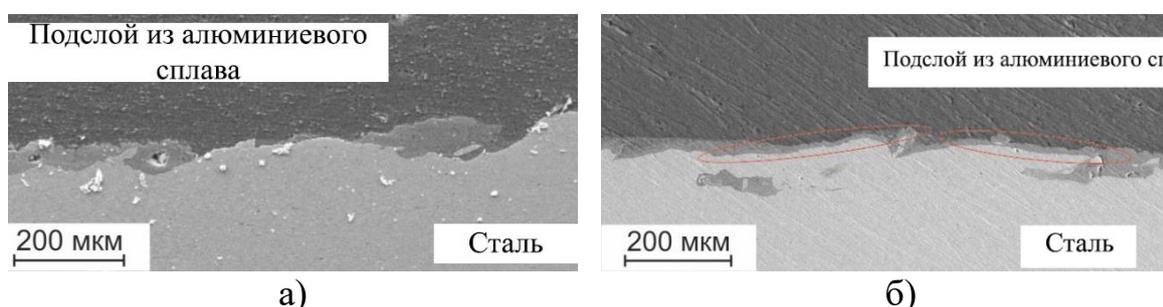


Рисунок 5. Микроструктура диффузионного слоя образца в исходном состоянии после сваркой взрывом (а) и после воздействия на него термического цикла от аргонодуговой наплавки

При анализе микроструктуры наплавленного металла не удалось обнаружить углеродные нанотрубки в составе покрытия, поэтому был проведен анализ поверхности излома покрытий с помощью электронной

микроскопии. При изучении изломов наплавленного покрытия обнаружены УНТ, что свидетельствует о сохранении углеродных нанотрубок в процессе плазменно-порошковой наплавки.

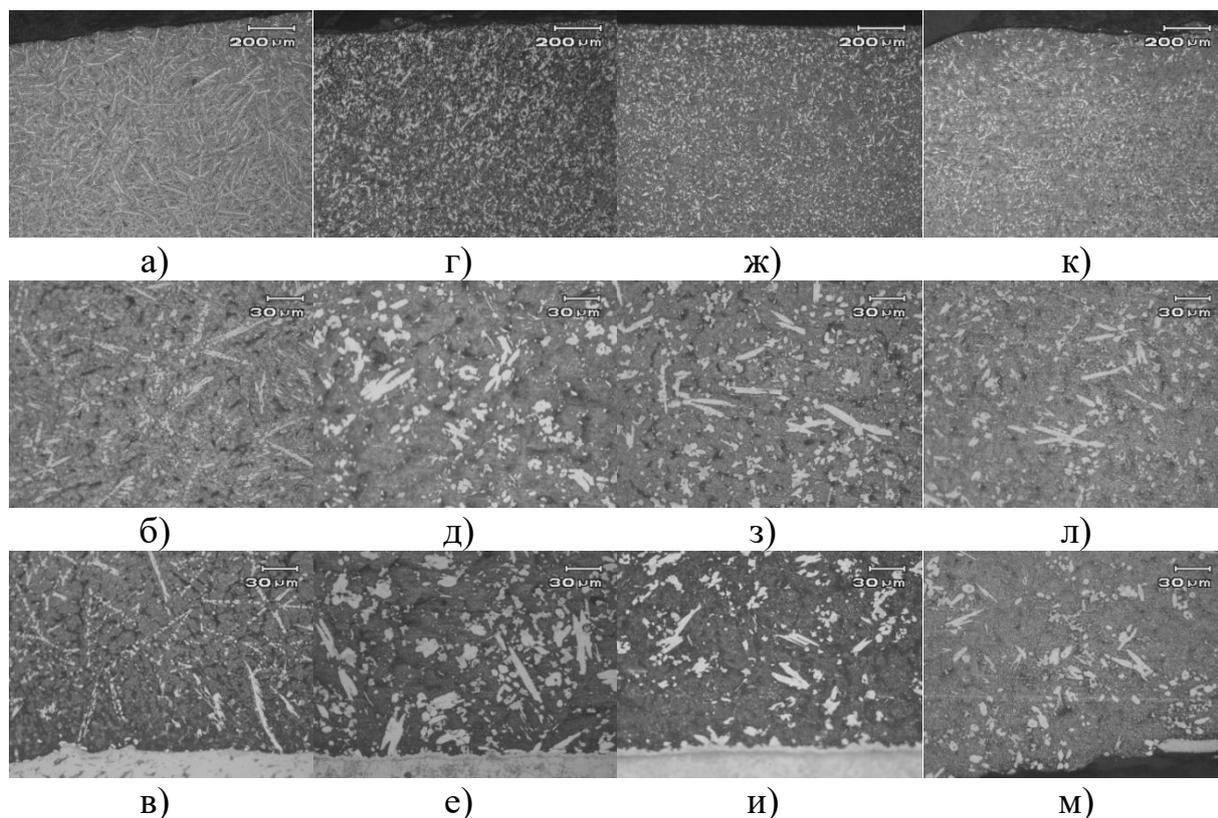


Рисунок 6. Характерные структуры наплавленных покрытий:
а – в – структура покрытий, наплавленных коммерческим порошком баббита; г – е - структура покрытий, модифицированных МУНТ; ж – и - структура покрытий, модифицированных ГУНС - 1; к – м - структура покрытий, модифицированных ГУНС – 2.

Структуры металла шва, модифицированного наноразмерными частицами, представляет собой смесь феррита и перлита. Зерна феррита оскольчатой формы с высокой степенью разнотерности. Перлит имеет мелкодисперсное строение, цементит фрагментарно располагается по границам ферритных зерен. Более крупные ферритные зерна расположены на границах столбчатых кристаллов, в остальном объеме – феррит мельче с высокой асимметрией линейных размеров. Фазовый состав структуры металла шва при введении наноразмерных частиц не изменяется, но заметно измельчение столбчатых кристаллов металла шва (Рисунок 7). Причем степень этого влияния различна в зависимости от типа применяемого присадочного материала и применяемой наноразмерной частицы. Так, наилучший результат при применении «лигатуры» достигается при введении 0,34 масс.% карбида вольфрама, где средняя величина ширины кристаллитов становится почти в 2 раза меньше, по сравнению с металлом шва, выполненного без использования «лигатуры».

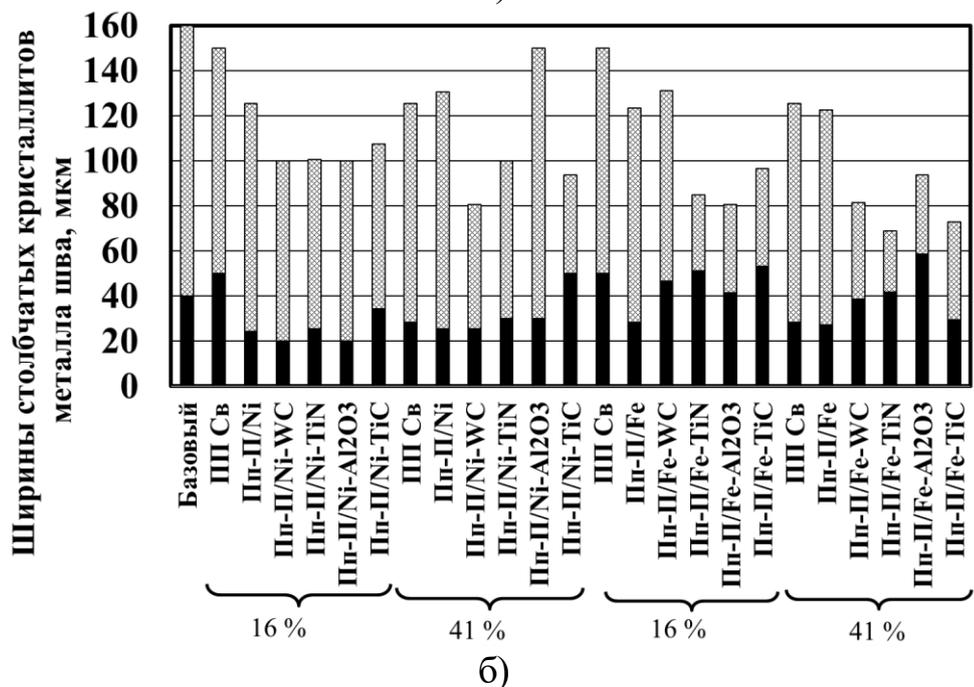
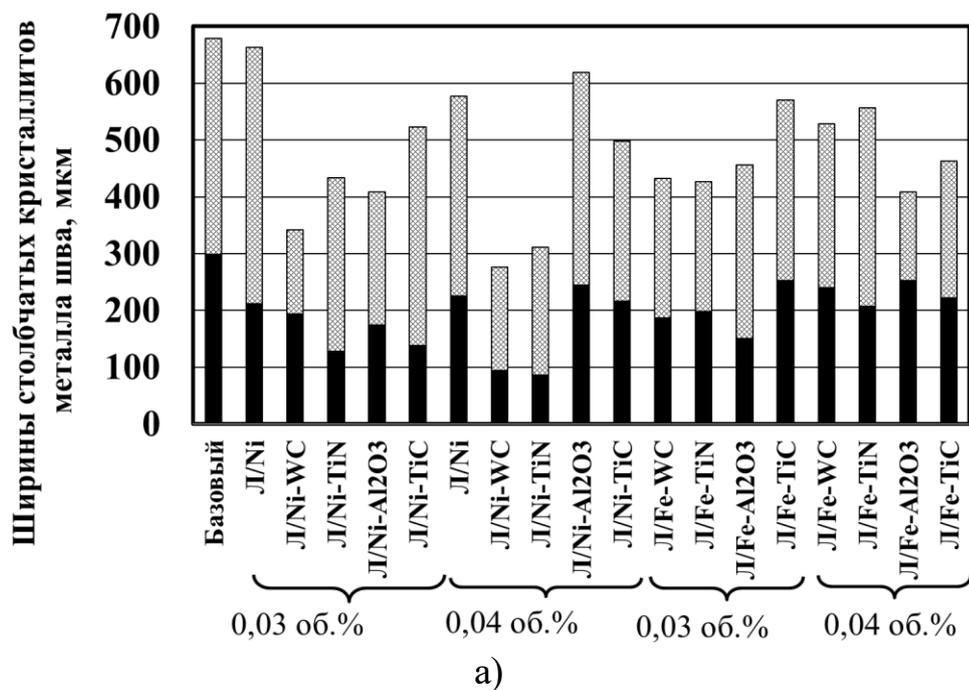


Рисунок 7. Результаты исследования ширины столбчатых кристаллитов металла шва, выполненного с применением лигатуры (а) и присадочных порошковых проволок (б).  – разброс значений;  – минимальное значение, 0,03 об.% и 0,04 об.% - количество введенной «лигатуры», 16 % и 41 % - доля участия присадочной порошковой проволоки в металле шва

При введении наноразмерных частиц через порошковую проволоку наблюдается снижение среднего значения ширины столбчатых кристаллов почти в 2 раза. Кроме того, следует отметить, что в некоторых случаях наблюдается снижение разброса значений ширины столбчатых, при этом максимальный эффект наблюдается при использовании частиц карбида кремния, где разброс снижается практически в 3 раза.

Кроме того, анализ структуры металла шва выявил наличие пор в металле шва, в состав которого были введены частицы TiN и Al₂O₃. Анализ пор и химического состава металла шва позволил установить, что во всех случаях происходит диссоциация и химическое взаимодействие указанных частиц, степень протекания этих процессов зависит от температуры зоны введения и максимальна при использовании «лигатуры».

Пятая глава содержит результаты экспериментальных исследований влияния экзогенного модифицирования и армирования наплавленного металла на эксплуатационные свойства функциональных покрытий и металла шва.

Исследования адгезионной прочности антифрикционных армированных покрытий на основе алюминиевых сплавов, нанесенных через промежуточный алюминиевый слой, выполненный сваркой взрывом, позволили установить, что для ограничения диффузионных процессов в твердой фазе на границе сталь/алюминий температура границы сталь/алюминий в условиях дуговой наплавки не должна превышать 803 К. При этом сохраняется уровень адгезионной прочности не менее 60 МПа. Нагрев до температуры выше 803 К приводит к образованию и росту интерметаллидов в твердой фазе в свободных от интерметаллидов зонах, а до температур выше 893 К к росту и увеличению размеров (толщины) интерметаллидного слоя в зонах, в которых присутствуют интерметаллиды, что приводит к снижению прочности сталеалюминиевого соединения.

Испытание покрытий из АКМ на трение и износ по схеме «втулка-втулка» показали, что коэффициент трения и интенсивность изнашивания образцов, полученных наплавкой, ниже, чем у литых АКМ того же состава (Рисунок 8). Данный эффект обусловлен усилением межфазных связей частица-матрица, сфероидизацией частиц в процессе дуговой наплавки и повышением дисперсности структуры матрицы в наплавленном металле.

Испытания по схеме «втулка диск» показали, что покрытия, полученные сваркой взрывом, имеют трибологические свойства близкие к свойствам литых АКМ того же состава (Рисунок 9). Износостойкость наплавленных покрытий превосходит износостойкость литых АКМ.

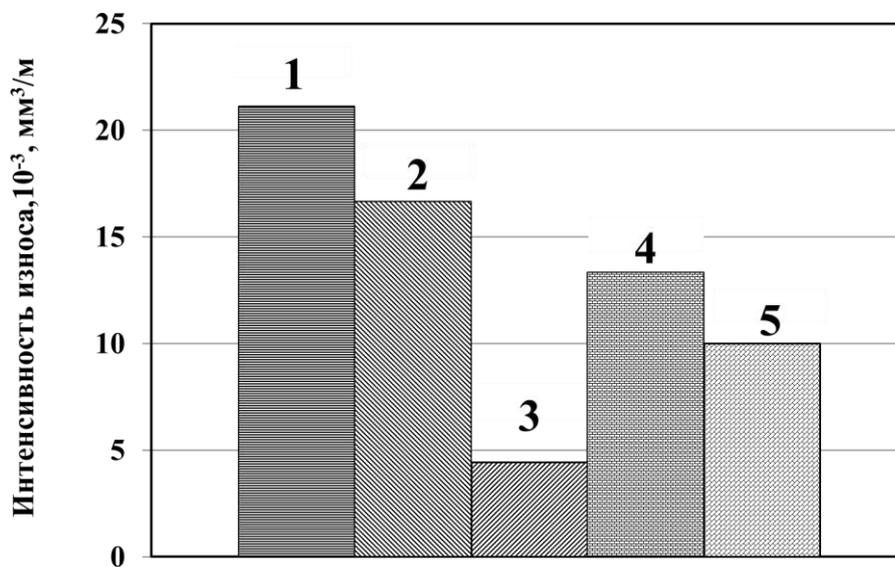
Следует отметить также расширения диапазона трибонагружения по скоростям и нагрузкам композиционных литых и наплавленных образцов по сравнению с образцами из матричных сплавов и антифрикционных материалов Бр05Ц5С5 и АО 20-1. Покрытия, наплавленные присадочным материалом из АКМ с матрицей АК12М2МгН, в опробованном диапазоне трибонагружения не переходили в задир.

Трибологические испытания покрытий на основе баббита показали, что ведение в покрытие МУНТ повышает стабильность трения (коэффициент разброса снизился не менее чем на 30%), при этом происходит некоторое снижение (в среднем на 5%) значений коэффициента трения, особенно в первые 10 минут испытаний (Рисунок 10). Применение в качестве присадочного материала композиционных гранул, содержащих ГУНС -1, приводит к уменьшению стабильности трения (Рисунок 10). Коэффициент

разброса в период испытаний с 10-ой по 20 мин. составил 0,32, тогда, как для покрытия, полученного с применением коммерческого порошка баббита, коэффициент разброса, в тот же период, составил 0,28. Кроме того, покрытия, полученные с применением гранул ГУНС-1, имеют значения коэффициентов трения на 23 % больше (среднее за весь период испытаний значение коэффициента трения составило 0,47) по сравнению с покрытием, полученным с применением коммерческого порошка баббита.

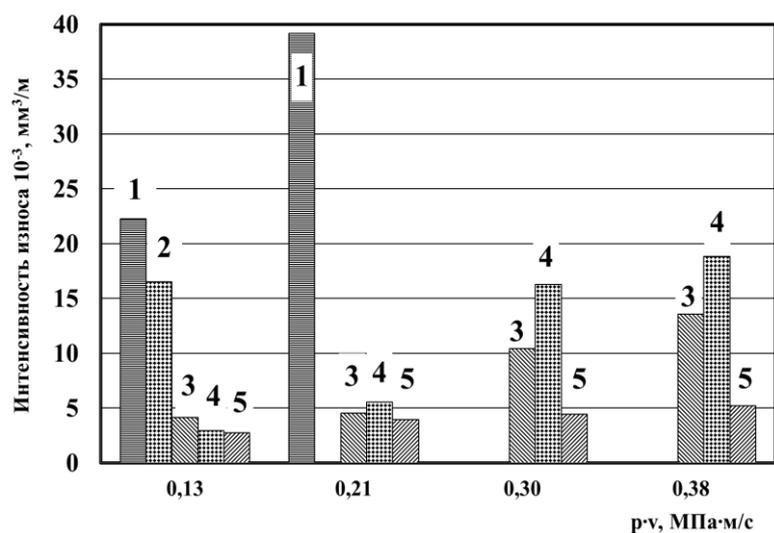


а)

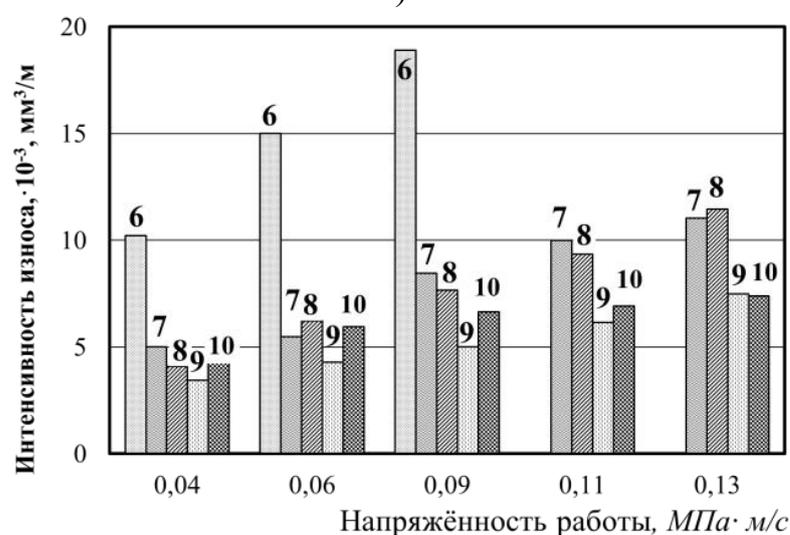


б)

Рисунок 8. Результаты испытаний покрытий из АКМ на трение и износ по схеме «втулка-втулка» а- коэффициенты трения, б - интенсивность износа .



a)



б)

Рисунок 9. Интенсивность изнашивания образцов после испытания по схеме «втулка-диск»: 1 – АК12М2МгН; 2 – покрытие из АК12М2МгН, полученное сваркой взрывом; 3 – литой АКМ АК12М2МгН+5%SiC₍₁₄₎; 4 – покрытие из АК12М2МгН+5%SiC₍₁₄₎, полученное сваркой взрывом; 5 – наплавленное покрытие из АК12М2МгН+5%SiC₍₁₄₎; 6 – сплав АО 20-1; 7 – литой АКМ АК12М2МгН+3,8%SiC₍₁₄₎; 8 – наплавленное покрытие из АК12М2МгН+3,8%SiC₍₁₄₎; 9 – литой АКМ АК12М2МгН+7,7%SiC₍₁₄₎; 10 – наплавленное покрытие из АК12М2МгН+7,7%SiC₍₁₄₎

Применение в качестве присадочного материала композиционных гранул, содержащих ГУНС - 2, приводит в первой половине испытаний к повышению стабильности трения в два раза (коэффициент разброса за первые 10 мин. снизился с 0,6 до 0,29), а также к снижению средних значений коэффициента трения до 0,36 (Рисунок 10). При дальнейшем испытании стабильность трения и значение среднего коэффициента трения увеличивается, при этом среднее значение коэффициента трения за весь период испытаний не превышает 0,38.

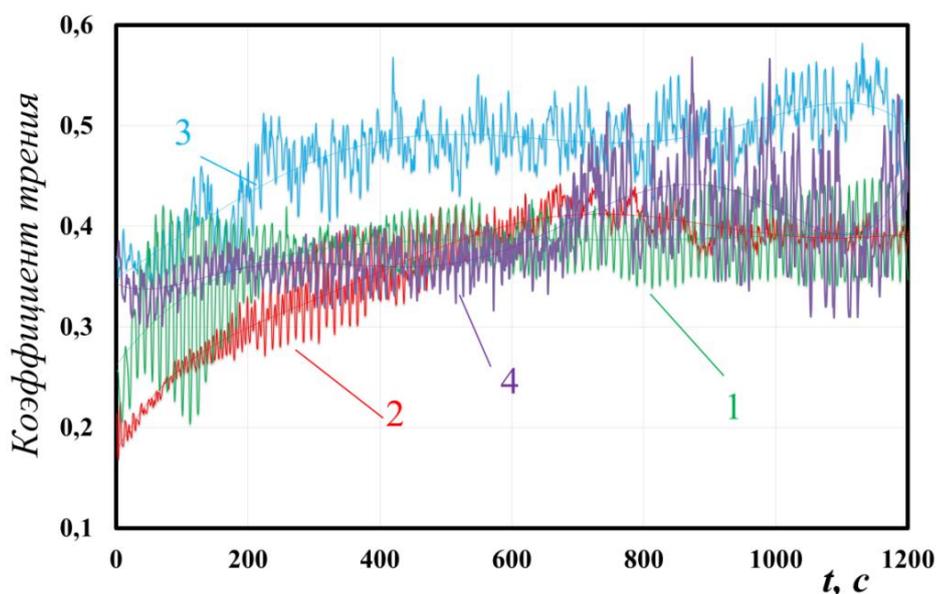


Рисунок 10. Изменение коэффициента трения во времени при испытании по схеме «палец – диск» не модифицированного наплавленного металла (1) и наплавленного металл модифицированного МУНТ (2), ГУНС – 1 (3) и ГУНС – 2 (4).

Значения интенсивности износа образцов после полного цикла испытаний показаны на Рисунке 11. Видно, что введение МУНТ приводит к незначительному (не более чем на 5%) снижению износостойкости по сравнению с покрытиями без УНТ. Однако применение ГУНС, приводит к десятикратному увеличению износостойкости покрытий (при использовании ГУНС – 1) и не менее чем четырехкратному увеличению (при использовании ГУНС – 2).

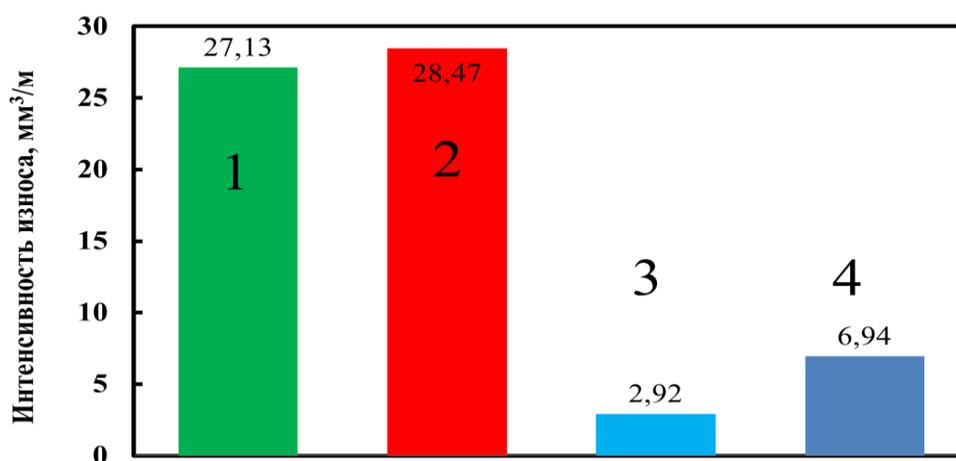


Рисунок 11. Интенсивность износа при испытании по схеме «палец – диск» не модифицированного наплавленного металла (1) и наплавленного металла, модифицированного МУНТ (2), ГУНС – 1 (3) и ГУНС – 2 (4).

Наличие МУНТ в антифрикционном покрытии приводит к повышению стабильности процесса трения, а также наблюдается тенденция к снижению средних значений коэффициентов трения. Такой эффект достигается за счет

формирования специфического третьего тела в состав которого попадают углеродные нанотрубки. Применение гибридных углеродных наноструктур позволяет повысить количество γ – фазы, за счет увеличения содержания меди в составе покрытия, что приводит к росту износостойкости, но снижению стабильности трения и увеличению коэффициентов трения. Наличие УНТ в ГУНС позволяет снизить негативное влияние роста количества интерметаллидной фазы на коэффициент трения. Большее количество УНТ вводится в состав наплавленного металла при использовании МУНТ декорированных медью (ГУНС-2). Таким образом, наибольший эффект, при котором наблюдается сочетание существенного увеличения износостойкости и снижения коэффициентов трения, наблюдается при использовании ГУНС-2.

Применение присадочных материалов в виде «лигатуры», приводит к изменению ударной вязкости металла шва (Рисунок 12). Видно, что «лигатура», изготовленная на базе порошка железа (L/Fe-WC, L/Fe-TiC, L/Fe-TiN и L/Fe-Al₂O₃), приводит к снижению ударной вязкости металла шва. Такой эффект связан с присутствием кислорода на развитой поверхности железного порошка в виде оксидов железа. Следует отметить, что при изготовлении «лигатуры» наноразмерные частицы преимущественно закрепляются на поверхности порошка, а значит, непосредственно контактируют с оксидами железа. В этом случае, при попадании «лигатуры» в сварочную ванну происходит интенсивное окисление наноразмерных частиц с восстановлением железа (возможность этих реакций была установлена при проведении термодинамических расчетов). Процессы окисления модификатора приводит не только к деактивации наноразмерных частиц, но и снижению ударной вязкости, за счет формирования продуктов этого взаимодействия в виде неметаллических включений. В случае применения оксида алюминия происходит увеличение вводимого в расплав сварочной ванны кислорода, что в конечном итоге оказывает негативное влияние на ударную вязкость. Наименьшие показатели ударной вязкости наблюдаются при использовании менее стойких частиц (TiC, TiN и Al₂O₃).

В случае применения лигатуры на базе порошка никеля (L/Ni-WC, L/Ni-TiC, L/Ni-TiN и L/Ni-Al₂O₃) картина несколько иная. При введении через «лигатуру» менее стабильных наноразмерных частиц наблюдается снижения ударной вязкости металла шва, что обуславливается процессами диссоциации частиц в соответствии с результатами термодинамических расчетов. Однако при введении 0,03 об. % частиц TiN в составе «лигатуры» L/Ni-TiN приводит к росту средних значений ударной вязкости на 13% в связи с модифицирующим воздействием титана, образовавшегося в результате диссоциации нитрида титана, при этом наблюдается увеличения разброса значений ударной вязкости в связи с негативным влиянием азота. При дальнейшем увеличении количества вводимых частиц нитрида титана преобладающим является негативное влияние азота, что приводит к снижению ударной вязкости и увеличению разброса ее значений.

Наилучшие результаты получены при использовании более стабильных частиц карбида вольфрама в составе «лигатуры» $W/Ni-WC$. В этом случае наблюдается увеличение значений ударной вязкости не менее чем на 26 % и 36% соответственно, а также происходит существенное уменьшение относительного разброса значений ударной вязкости: на 39% при введении 0,03 об. % «лигатуры» (Рисунок 12). Однако увеличение количества вводимой лигатуры до 0,04 об. % приводит к увеличению относительного разброса значений ударной вязкости на 31% по отношению к базовому варианту.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что снижение ширины столбчатых кристаллов металла шва в случае применения наноразмерных частиц, в составе «лигатуры» (TiC , TiN и Al_2O_3), происходит за счет ограничения роста зерна продуктами взаимодействия частиц и элементов, входящих в состав расплава сварочной ванны, которые концентрируются на поверхности растущих кристаллов. При использовании частиц карбида вольфрама наблюдается эффект модифицирования металла шва за счет добавление в расплав сварочной ванны дополнительных центров кристаллизации.

Применение присадочной порошковой проволоки позволяет ввести наноразмерные частицы в менее нагретую часть сварочной ванны, а также снизить время их пребывания при высоких температурах. Несмотря на это, введение наноразмерных частиц в составе порошковых проволок чрез композиционные гранулы на основе железного порошка ($ПП-П/Fe-WC$, $ПП-П/Fe-TiN$ и $ПП-П/Fe-Al_2O_3$) не приводит к положительному эффекту (Рисунок 13). Аналогично варианту с применением «лигатуры» в этом случае также происходит окисление наноразмерных частиц, в результате чего наблюдается их дезактивация. Особенно необходимо обратить внимание на частицы карбида кремния ($ПП-П/Fe-TiC$), которые показывают большую стабильность в данных условиях. Кроме того, следует отметить, что для эффективного воздействия, как на измельчения структуры, так и на ударную вязкость, необходимо повышать количество введенных частиц (Рисунок 13). При введении наноразмерных частиц карбида титана в составе порошковых проволок чрез композиционные гранулы на основе порошка никеля ($ПП-П/Ni-TiC$) сохраняется тенденция увеличения эксплуатационных свойств с ростом количества введенных частиц. Та же тенденция сохраняется и при использовании порошковых проволок, содержащих оксид алюминия ($ПП-П/Ni-Al_2O_3$), однако в этом случае наблюдается формирование пористости металла шва. Следует отметить положительное влияние карбида вольфрама на значения ударной вязкости металла шва, при введении частиц в составе композиционных гранул на основе никеля ($ПП-П/Ni-WC$), причем влияние оказывается, прежде всего, на снижения разброса значений ударной вязкости, при этом средние значения этого параметра практически не изменяются.

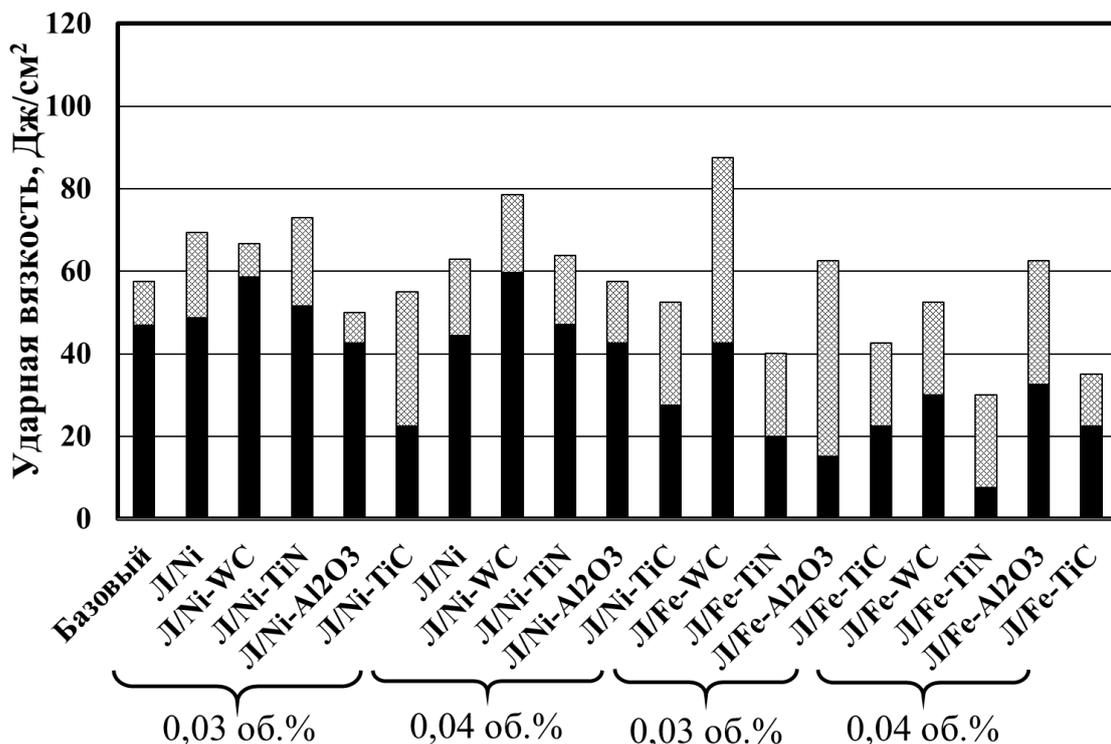


Рисунок 12. Результаты испытаний на ударную вязкость металла шва, выполненного с применением «лигатуры», при температуре «минус» 20 °С. – разброс значений ударной вязкости; – минимальное значение ударной вязкости. 0,03 об.% и 0,04 об.% - количество введенной «лигатуры».

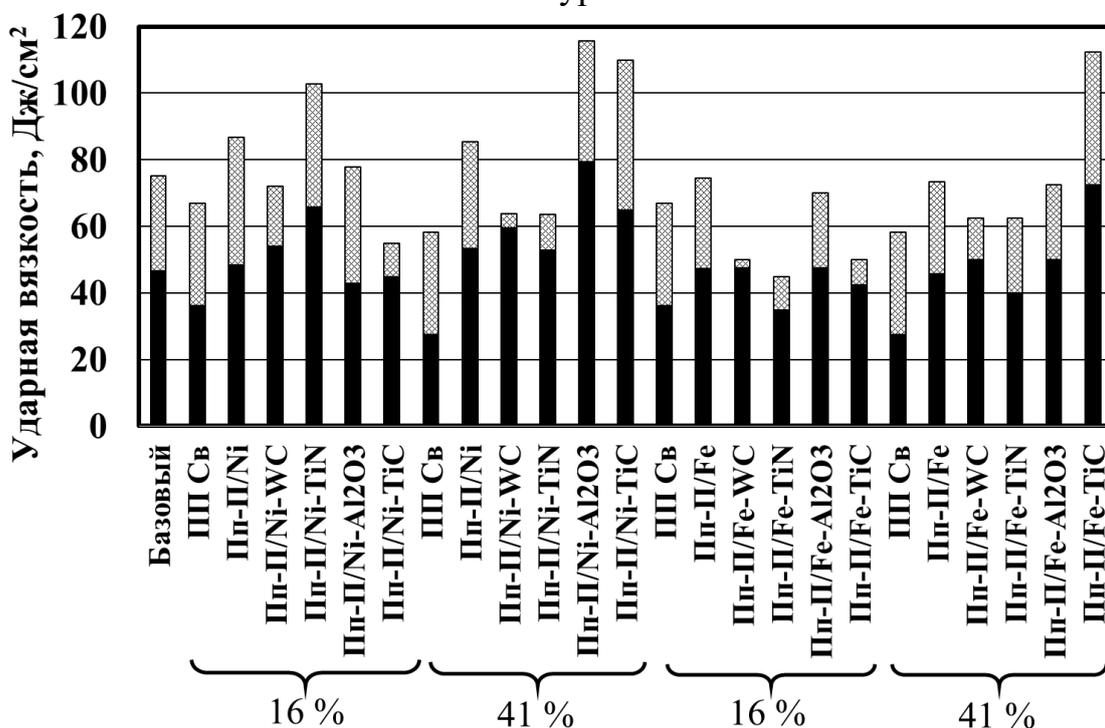


Рисунок 13. Результаты испытаний на ударную вязкость металла шва, выполненного с применением присадочных порошковых проволок, при температуре «минус» 20 °С. – разброс значений ударной вязкости; – минимальное значение ударной вязкости. 16 % и 41 % - доля участия присадочной порошковой проволоки в металле шва.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что из всех опробованных наноразмерных частиц по схеме I (присадочный материал подаётся по переднему фронту сварочной ванны) возможно применение только частицы карбида вольфрама. При этом проявляется эффект модифицирования, приводящий как к измельчению первичной структуры, так и повышению ударной вязкости. При использовании схемы II (присадочный материал подаётся в хвостовую часть сварочной ванны) эффект модифицирования наблюдается при использовании более широкого диапазона наноразмерных частиц (WC, TiC и Al₂O₃), однако в случае применения частиц оксида алюминия наблюдается формирование пористости металла шва. При этом во всех случаях следует вводить наноразмерные частицы в составе композиционных гранул на базе порошка никеля.

Основные выводы и результаты.

1. Показана принципиальная возможность армирования антифрикционных покрытий на основе алюминиевых сплавов, выполненных дуговой наплавкой, при этом основными задачами являются ограничение химических процессов взаимодействия алюминиевой матрицы с частицами карбида кремния, а также обеспечение равномерности распределения армирующих частиц. Результатом химического взаимодействия алюминиевой матрицы с частицами карбида кремния является образование карбидов алюминия, которое может быть ограничено легированием матричного сплава присадочного материала кремнием в количестве 11-13 масс. % или снижением температуры расплава. Равномерное распределение армирующих частиц в покрытии обеспечивается выбором зоны сварочной ванны, в которую осуществляется подача присадочного материала, а также ограничением доли армирования присадочного материала.

2. Установлено, что при армировании в процессе дуговой наплавки антифрикционных покрытий на основе алюминиевых сплавов, не легированных кремнием, для предотвращения деградации частиц карбида кремния необходимо обеспечить подачу присадочного материала в хвостовую часть ванны, т.к. расплав сварочной ванны в этой части имеет температуру в 3 раза ниже, чем в головной части. При армировании в процессе дуговой наплавки антифрикционных покрытий на основе алюминиевых сплавов, легированных кремнием в количестве 11 – 13% (AK12, AK12M2MgH) необходимо обеспечить подачи присадочного материала в головную часть ванны, в связи с тем, что наличие кремния ограничивает взаимодействие карбида кремния с алюминием, а также достигается равномерное распределение армирующих частиц в покрытии.

3. Установлено, что нарушение формирования наплавленного металла происходит за счёт изменения жидкотекучести расплава композиционного материала в связи с наличием армирующих частиц и резким возрастанием

вязкости расплава композиционных материалов, содержащих кремний в количествах превышающих эвтектический состав. Для обеспечения качественно формирования наплавленного покрытия необходимо ограничивать количество армирующей фазы в присадочном материале, прдельная доля которой зависит от размеров армирующих частиц и составляет: 8 масс. % (для 14 мкм), 10 масс. % (для 28 мкм) и 15 масс. % (для 40 мкм).

4. Износостойкость наплавленных покрытий из композиционных материалов выше по сравнению с литыми композиционными не менее чем в 1,5 раза, по сравнению с литым композиционным материалом, связано с развитием процессов сфероидизации частиц карбида кремния в процессе дуговой наплавки.

5. Показано, что для дуговой наплавки алюмоматричных композиционных материалов на стальную подложку необходимо применять подслои из алюминиевого сплава, предварительно нанесенный на стальную основу. При этом температура нагрева границы раздела сталь/алюминий не должна превышать 803 К.

6. Показано, что интерметаллидный слой на границе сталь/алюминий имеет дискретный характер, однако при его нагреве до температуры выше 803 К за счет развития диффузионных процессов в твердой фазе происходит образование интерметаллидного слоя в зонах где его не было, а при нагреве выше 893 К наблюдается рост толщины интерметаллидного слоя. Появление новых участков интерметаллидного слоя и рост существующего слоя приводит к резкому снижению адгезионной прочности всего наплавленного покрытия.

7. Установлено, что, несмотря на отсутствие смачиваемости углерода расплавом баббита, возможно обеспечить введение углерода в антифрикционные покрытия на базе баббита при использовании углеродных нанотрубок, которые в связи со специфическими поверхностными свойствами обеспечивают связь между атомами углерода, находящимися в стенке углеродной нанотрубки, с атомами меди и олова, находящимися в составе баббитовых сплавов.

8. Установлено, что введение углеродных нанотрубок в покрытия на основе баббита приводит формированию специфического третьего слоя, содержащего углерод, выступающий в роли твердой смазки. Кроме того, введение углеродных нанотрубок приводит к диспергированию γ -фазы, а в случае применения гибридных углеродных наноструктур и к увеличению концентрации γ -фазы. Все перечисленные факторы в совокупности приводят как к стабилизации процесса трения с некоторым снижением коэффициента трения, так и к увеличению износостойкости.

9. На основании теоретических и экспериментальных исследований установлено, что независимо от схемы введения наноразмерных частиц в условиях расплава сварочной ванны стабильность сохраняют лишь частицы карбидов вольфрама, при этом, выявлена чувствительность карбида вольфрама к окислению в присутствии кислорода и отсутствии активных

раскислителей, что накладывает требование на присутствие элементов-раскислителей в составе сварочных материалов.

10. Наноразмерные частицы оксида алюминия и нитрида титана склонны к диссоциации как при введении их в головную, так и хвостовую часть сварочной ванны, которая приводит к образованию пор и газовых полостей в металле шва. Тем не менее, продукты химического взаимодействия и, по всей видимости, оставшиеся частицы приводят к измельчению структуры, однако появление дефектов в металле шва не позволяет получить повышение его ударной вязкости.

11. Показано, что наноразмерные частицы в состав сварочных материалов целесообразно вводить в составе композиционных гранул, полученных при совместной обработке металлических порошков микронного размера и наноразмерных частиц. При этом, в качестве порошков микронного размера необходимо использовать порошки никеля, т.к. на поверхности порошков железа присутствуют оксиды, являющиеся причиной интенсивного окисления наноразмерных частиц, и приводящие к снижению эксплуатационных свойств.

12. Установлено, что наноразмерные частицы карбида титана сохраняют свою стабильность при их введении в хвостовую часть сварочной ванны и, выступая в роли модификатора, приводят к снижению ширины столбчатых кристаллитов металла шва не менее чем на 30%, что позволяет повысить ударную вязкость в среднем на 40%.

13. Наиболее технологичным и эффективным способом ведения наноразмерных частиц является применение присадочной порошковой проволоки, в состав шихты, которой вводятся наноразмерные частицы в составе композиционных гранул. При этом присадочные порошковые проволоки следует подавать в хвостовую часть сварочной ванны с дополнительным нагревом, для обеспечения стабильности процесса сварки.

14. Разработаны присадочные материалы, позволяющие приводить экзогенное модифицирование и армирование наплавленного металла. Для наплавки АКМ разработаны литые присадочные прутки диаметром от 3,0 до 5,0 мм и длину 500мм. Для плазменно-порошковой наплавки антифрикционных покрытий на базе баббита, модифицированных углеродными нанотрубками, разработаны присадочные композиционные порошки. Для модифицирования металла шва наноразмерными частицами разработаны присадочные порошковые проволоки диаметром 2,0 мм, в состав шихты, которых введены наноразмерные частицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ.

1. Коберник Н.В. Изготовление износостойких покрытий аргонодуговой наплавкой композиционного материала алюминиевый сплав АК12М2МгН – частицы SiC // Заготовительные производства в машиностроении. 2008. №3. С. 13 - 17. (0,38 п.л/ 0,38 п.л.)

2. Коберник Н.В. Аргодуговая наплавка композиционных материалов системы Al – SiC // Известия вузов. Машиностроение. 2008. №2. С. 74-80. (0,44 п.л/ 0,44 п.л.)
3. Аргодуговая наплавка износостойких композиционных покрытий / Н.В. Коберник [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 2009. №1. С. 51-55. (0,38 п.л/ 0,1 п.л.)
4. Коберник Н.В. Получение износостойких покрытий из композиционных материалов системы Al-SiC, аргодуговой наплавкой // Сварка и Диагностика. 2009. №1. С. 25. (0,06 п.л/ 0,06 п.л.)
5. Обработка поверхности алюминиевого сплава дуговым оплавлением в магнитном поле / Н.В. Коберник [и др.] // Заготовительные производства в машиностроении. 2009. №5. С. 13 - 16. (0,25 п.л/ 0,1 п.л.)
6. Влияние способа изготовления присадочного материала на формирование наплавленных покрытий из композиционных материалов / Н.В. Коберник [и др.] // Сварка и диагностика. 2009. №4. С. 18 - 22. (0,38 п.л/ 0,15 п.л.)
7. Обработка поверхности алюмоматричных композиционных материалов концентрированными источниками энергии / Н.В. Коберник, [и др.] // Автоматическая сварка. 2010. №9. С. 31 - 38. (0,5 п.л/ 0,2 п.л.)
8. Коберник Н.В., Михеев Р.С., Ковалев В.В. Получение поверхностных износостойких структур на основе композиционных материалов // Физика и химия обработки материалов. 2014. №4 С. 35-45. (0,68 п.л/ 0,3 п.л.)
9. Триботехнические свойства антифрикционных покрытий на основе композиционных материалов/ Н.В. Коберник [и др.] // Перспективные материалы. 2015. №3 С. 48-54 (0,44 п.л/ 0,1 п.л.)
10. Плазменно-порошковая наплавка антифрикционных покрытий из баббитовых сплавов, модифицированных углеродными нанотрубками/ Н.В. Коберник [и др.] // Вестник машиностроения. 2015. №10 С. 67-72 (0,38 п.л/ 0,15 п.л.)
11. Plasma-powder Application babbitt coatings modified by carbon nanotubes / Kobernik et al. // Russian engineering research. 2016. vol.36. №1 pp. 46-52. (0,44 п.л/ 0,2 п.л.)
12. Tribological properties of Babbitt alloy coatings modified with carbon nanotubes / N.V. Kobernik et al., // Inorganic materials: Applied research 2017. vol.8. №3 pp. 428-433 (0,3 п.л/ 0,1 п.л.)
13. Formation of an intermetallic layer arc facing of aluminum alloys onto a steel substrata / Kobernik et al. // Russian metallurgy (Metally) 2017, №13, pp 1118-1124 (0,44 п.л/ 0,14 п.л.)
14. The influence of nanosized particles introduced into molten-pool tail on the impact toughness of weld metal / N. V. Kobernik et al. // Nanotechnologies in Russia, 2017, Vol. 12, Nos. 7–8, pp. 409–415. (0,44 п.л/ 0,15 п.л.)
15. Behavior of titanium nitride nanosized particles in molten pool upon welding of low-carbon low-alloy steels / Kobernik et al. // Nanotechnologies in Russia, 2017, Vol. 12, Nos. 9–10, pp. 534–538 (0,3 п.л/ 0,1 п.л.)

16. Патент № 2361710 РФ / Н.В. Коберник [и др.] заявл.12.02.08; опубл. 20.07.09.Бюлл.№20

17. Патент № 2585588 РФ / Н.В. Коберник [и др.] заявл.11.12.14; опубл. 27.05.16. Бюлл.№15