

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. Францевича

На правах рукопису

СТОРОЖЕНКО МАРИНА СЕРГІЇВНА

УДК 620.22: 621.793:620.186:620.178

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ
МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ «СПЛАВ НА ОСНОВІ Ni(Fe) – MeV₂»
ДЛЯ ПОКРИТТІВ З ВИСОКИМ РІВНЕМ ЗНОСОСТІЙКОСТІ**

Спеціальність 05. 02. 01 – матеріалознавство

Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

М.С. Стороженко

Науковий консультант: **Уманський Олександр Павлович, д.т.н., проф.**

Київ –2019

АНОТАЦІЯ

Стороженко М.С. Фізико-технологічні засади створення композиційних матеріалів системи «сплав на основі Ni(Fe) – MeB₂» для покриттів з високим рівнем зносостійкості – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство» (13 Механічна інженерія). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2019.

Подається на захист в спеціалізовану вчену раду Д26.207.03 Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої науково-технічної проблеми підвищення зносостійкості покриттів в умовах тертя ковзання та абразивного зношування шляхом розробки та апробації нових підходів до створення композиційних матеріалів системи «сплав на основі Ni(Fe) – MeB₂» з керованим структурно-фазовим складом.

Для отримання композиційних порошкових матеріалів систем TiB₂–(Fe–Mo) та NiFeCrBSiC–MeB₂ пропонується метод рідкофазного спікання спресованих заготовок в вакуумі з подальшим подрібненням та класифікацією. При такому способі отримання порошків процеси міжфазної взаємодії між сплавом та тугоплавою сполукою визначають структуру і властивості покриттів. Тому вибір оптимального складу композиційних матеріалів систем TiB₂–(Fe–Mo) та NiFeCrBSiC–MeB₂ здійснено шляхом вивчення закономірностей змочування та міжфазної взаємодії між тугоплавкими сполуками та металевим сплавом.

В процесі рідкофазного спікання композиційних матеріалів TiB₂–(Fe–13мас.%Mo) відбувається хімічна взаємодія з утворенням in-situ складних боридів Mo₂FeB₂. За рахунок високої твердості (22–24 ГПа) бориди Mo₂FeB₂ ефективно підвищують зносостійкість газотермічних та електроіскрових покриттів в умовах абразивного зношування та тертя ковзання. За рахунок

оптимального співвідношення зміцнюючих частинок боридів (TiB_2 та Mo_2FeB_2) та металевої матриці плазмові та детонаційні покриття з розробленого композиційного матеріалу $TiB_2-40\text{мас.}\%(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$ характеризуються зносостійкістю вищою за покриття з стандартного твердого сплаву ВК-6.

За результатами вивчення змочування та контактної взаємодії для зміцнення серійних самофлюсівних сплавів NiCrBSiC (ПГ-СР3) та FeNiCrBSiC (ПГ-Ж14) обрано добавки TiB_2 та CrB_2 . Встановлено що в результаті хімічної взаємодії при рідкофазному спіканні в системах NiFeCrBSiC– MeB_2 відбувається утворення in-situ складних боридів та карборидів хрому, які за рахунок високої твердості (20–24 ГПа) зміцнюють структуру покриттів. Запропоновані в роботі технологічні рішення дають можливість керувати структурно-фазовим складом композиційних матеріалів та газотермічних покриттів систем NiFeCrBSiC– MeB_2 , а саме кількістю та розміром утворених in-situ боридних та карборидних фаз.

В умовах тертя ковзання при підвищених температурах (200–400 °С) розроблені покриття систем NiFeCrBSiC– MeB_2 характеризуються зносостійкістю в 2–3 рази вищою порівняно з серійними покриттями ПГ-СР3, ПГ-Ж14 та ПС-12НВК-01.

Розроблені газотермічні та електроіскрові покриття пройшли випробування на промислових підприємствах України.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше сформульовано наукові засади створення композиційних матеріалів системи «сплав на основі Ni(Fe) – MeB_2 » з керованим структурно-фазовим складом, які полягають в тому, що хімічна взаємодія між компонентами композиційних матеріалів системи «тугоплавка сполука – металевий сплав» призводить до утворення нових високотвердих боридів та карборидів, які сприяють суттєвому підвищенню зносостійкості. В рамках дисертаційної роботи такий підхід реалізовано при створенні композиційних порошкових матеріалів ($TiB_2-(Fe-Mo)$) та на основі серійних дисперсійно твердіючих самофлюсівних сплавів з добавками тугоплавких сполук (FeNiCrBSiC– MeB_2) для покриттів.

2. В роботі вперше запропоновано метод рідкофазного спікання з наступним подрібненням для отримання композиційних порошкових матеріалів систем $TiB_2-(Fe-Mo)$ та $MeB_2-FeNiCrSiBC$. В результаті застосування даної технології кожна частинка отриманих порошків є композитом, що складається з металевої матриці та частинок тугоплавких сполук. При газотермічному напиленні таких порошків не відбувається сегрегації компонентів, що призводить до формування гетерофазної структури покриттів з рівномірним розподілом зміцнюючих частинок і забезпечує підвищення триботехнічних властивостей.

3. Встановлено та обґрунтовано механізм зношування газотермічних покриттів з розроблених композиційних порошкових матеріалів систем $FeNiCrBSiC-MeB_2$. За рахунок збільшення вмісту в структурі розроблених покриттів кількості та розміру твердих боридних фаз вдається здійснити перехід в умовах тертя від адгезійного до окиснювального механізму зношування, що полягає в формуванні захисних оксидних плівок. Такі плівки сприяють "самозаліковуванню" дефектів поверхонь тертя. Завдяки цьому вдається досягнути збільшення зносостійкості покриттів $FeNiCrBSiC-MeB_2$ при підвищених температурах (400 °C) в 2–3 рази в порівнянні з покриттями з серійних порошків самофлюсівних сплавів ПГ-CP3 та ПГ-Ж14.

4. Вперше проведено системні дослідження кінетики змочування та механізмів контактної взаємодії тугоплавких сполук TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 , TiC з самофлюсівним сплавом на основі заліза $FeNiCrBSiC$ марки ПГ-Ж14. Встановлено, що для розробки композиційних матеріалів перспективними є системи $FeNiCrBSiC-TiB_2$ та $FeNiCrBSiC-CrB_2$, які характеризуються малими кутами змочування ($\theta \ll 90^\circ$) та хімічною взаємодією між компонентами сплаву та тугоплавкої сполуки з утворенням високотвердих складних боридів хрому.

5. Вперше методом пошарового Оже-аналізу встановлено вплив структурних складових покриттів систем $FeNiCrBSiC-MeB_2$ на процеси формування оксидних плівок в процесі тертя. Встановлено, що добавки тугоплавких боридів сприяють формуванню вторинних структур на основі оксидів TiO_2 , B_2O_3 , NiO , SiO_2 , які під впливом високих контактних навантажень та температур в зоні тертя ущільнюються і формують суцільну оксидну плівку. Оксидні плівки на

поверхнях покриттів систем FeNiCrBSiC-MeB_2 екранують механічний та термічний впливи в процесі тертя, що сприяє зменшенню пошкоджень та забезпечує високу зносостійкість покриттів.

6. Вперше проведено системне дослідження процесів змочування дибориду титану сплавами Fe-Mo та вивчено механізми їх міжфазної взаємодії. Виявлено, що в системі $\text{TiB}_2\text{-(Fe-Mo)}$ молібден є міжфазно-активним компонентом, який сприяє утворенню складних боридних фаз. Встановлено, що для створення нових порошкових композиційних матеріалів перспективною є система $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13мас.}\% \text{Mo)}$. Ця система характеризується нульовими контактними кутами змочування та хімічною взаємодією з утворенням складних боридів Mo_2FeB_2 , які додатково зміцнюють структуру матеріалів.

7. Вперше виявлено механізм зношування плазмових та детонаційних покриттів з розроблених композиційних матеріалів $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13мас.}\% \text{Mo)}$ в абразивному середовищі. В умовах абразивного зношування розроблених покриттів частинки дибориду титану та складних боридів Mo_2FeB_2 екранують дію абразивних частинок при кутах атаки менших 90° і тим самим запобігають контакту абразиву з матрицею, що сприяє підвищенню зносостійкості. Покриття ТБФМ40, яке містить 40мас.%Fe-Mo, характеризується найбільш високою зносостійкістю серед розроблених покриттів за рахунок оптимального співвідношення твердих частинок та пластичної металевої матриці.

Практичне значення отриманих результатів. На основі проведених досліджень вибрано склад та встановлено технологічні режими отримання композиційних порошкових матеріалів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 систем $\text{FeNiCrBSiC-20}\% \text{MeB}_2$ для нанесення газотермічних покриттів з високим рівнем зносостійкості. За результатами триботехнічних випробувань, проведених сумісно з Талліннським Технічним університетом, в умовах тертя ковзання без мастила при підвищених температурах (до 400°C) розроблені газотермічні покриття НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 характеризуються зносостійкістю в 2–3 рази вищою порівняно з покриттями з промислових порошків ПГ-СР3 та ПГЖ-14, що підтверджується відповідним актом від 14.03.2018.

В результаті дослідно-виробничої перевірки в умовах ДП «Конструкторське бюро «Південне» ім. М. К. Янгеля» встановлено, що нанесення плазмових покриттів з композиційного порошку ФХТБ20 ($\text{FeNiCrBSiC-20\%TiB}_2$) на робочі поверхні торцевих ущільнень забезпечує збільшення зносостійкості вузла ущільнення паливного насосу СЦЛ-20-24 в 1,8–2,2 рази порівняно з покриттями з серійних самофлюсівних сплавів марок ПГ-СР3 та ПГ-Ж14 (Акт від 27.12.2018).

Розроблено технічні умови ТУ У 25.9–05416930–049–014:2019 «Електроди FeNiCrBSiC-TiB_2 для електроіскрового зміцнення деталей триботехнічного призначення». За результатами дослідно-виробничої перевірки на КП «Київський метрополітен» виявлено, що нанесення електроіскрових покриттів з розробленого композиційного матеріалу ФХТБ20 на робочі поверхні валу-шестерні Л-20877А ескалатора типу ЛТ-2 забезпечує подовження ресурсу його роботи в 2–2,5 рази (150-160 тис. км) (Акт від 12.04.2019).

Видано рекомендації щодо застосування розроблених композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2-(\text{Fe-13\%Mo})$ для нанесення захисних покриттів на деталі триботехнічного призначення. Випробування на ПАТ «Сумське НВО» показали збільшення ресурсу роботи змінних ножів РЗ-01032.00.00-10, зміцнених плазмовими покриттями ТБФМ40, в 1,5 рази порівняно з серійними деталями (Акт від 22.04.2019). За результатами дослідно-виробничої перевірки на ТОВ ПМТЗ «Сервіс» композиційні матеріали ТБФМ40 рекомендовано для нанесення захисних покриттів методом плазмового напилення на робочі поверхні деталей сільськогосподарської техніки з метою підвищення їх зносостійкості та ресурсу (до 4–5 разів) (Акт від 22.04.2019). За результатами виробничої перевірки на КП «Київський метрополітен» виявлено, що застосування композиційного матеріалу ТБФМ40 в якості електроду для ЕЛ-відновлення піввісей КМ35-И/ЭТ.00.024 сходин ескалатора типу «ЭТ-2» з метою їх відновлення забезпечує подовження ресурсу вказаних деталей в 2,0–2,5 рази (150-170 тис. км) (Акт від 12.04.2019).

Ключові слова: композиційний порошковий матеріал, покриття, структура, міжфазна взаємодія, змочування, рідкофазне спікання, зносостійкість, плазмове і детонаційне напилення, електроіскрове легування.

SUMMARY

Storozhenko M. S. Physical-technological fundamentals of the creation of "Ni(Fe)-based alloy –MeB₂" composite materials for coatings with high wear-resistance – Manuscript.

Thesis for a Doctor of Science Degree in specialty 05.02.01 – Materials Science.
– Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

The thesis is served for protection to D26.207.03 Specialized Scientific Council of the Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine.

The thesis deals with the solution of important scientific and technical problem of increasing the coatings wear resistance by the development and testing of new approaches to the creation of "Ni(Fe)-based alloy – MeB₂" composite materials with controlled structural-phase composition.

The method of liquid-phase sintering in a vacuum environment, followed by grinding and classification, is proposed for obtaining the composite powder materials of TiB₂–(Fe–Mo) and NiFeCrBSiC–MeB₂ systems. The processes of interfacial interaction between the alloy and the refractory compound during sintering define the coatings structure and properties. Therefore, the composite materials composition was determined by studying the wetting behaviour and interfacial interaction between the refractory compounds and the metal alloys.

The chemical interaction during the TiB₂–(Fe–13wt.%Mo) composite materials sintering leads to the in-situ formation of Mo₂FeB₂ borides. Due to the high hardness (22–24 GPa) the Mo₂FeB₂ borides effectively increase the wear resistance of gas-thermal and electro-spark coatings under the conditions of abrasive wear and sliding friction. Due to the optimum ratio of boride reinforcements (TiB₂ and Mo₂FeB₂ particles) and metal matrix, the developed TiB₂–40wt.%(Fe–13wt.% Mo) plasma and detonation coatings are characterized by higher wear resistance than that of the WC-6%Co coatings.

According to the results of wetting behaviour investigation, the TiB_2 and CrB_2 additives were selected to reinforce the NiCrBSiC (ПГ-CP3) and FeNiCrBSiC (ПГ-Ж14) self-fluxing alloys. The chemical interaction in NiFeCrBSiC– MeB_2 systems results in the in-situ formation of chromium borides and carbides, which due to high level of hardness (20–24 GPa) reinforce additionally the coatings structure. The technological solutions, proposed in the term of thesis, make it possible to control the structural-phase composition of composite materials and thermal-sprayed coatings of NiFeCrBSiC– MeB_2 systems, namely the amount and size of in-situ formed chromium boride and carboboride phases.

Under the conditions of sliding friction at high temperatures (200–400 °C), the developed thermal-sprayed coatings NiFeCrBSiC– MeB_2 have wear resistance by 2–3 times higher than that of commercial coatings FeNiCrBSiC (ПГ-CP3, ПГ-Ж14) and NiCrBSiC–35 wt.%WC (ПГ-12HBK-01).

The developed thermal-sprayed and electrospark coatings were tested at industrial enterprises of Ukraine.

The **scientific novelty** of the thesis results:

1. New scientific principles of the creation of “Ni(Fe)-based alloy – MeB_2 ” composite materials with a controlled structural-phase composition are formulated. It was determined that chemical interaction between the components of composite materials leads to the formation of new hard borides and carboborides, which contribute to a significant increase in wear resistance. In the framework of thesis, this approach was implemented in the development of TiB_2 –(Fe–Mo) and FeNiCrBSiC – MeB_2 composite powder materials for coatings deposition.

2. In terms of the thesis, the method of liquid-phase sintering in a vacuum, followed by grinding and classification for obtaining composite powder materials of TiB_2 –(Fe–Mo) and MeB_2 –FeNiCrSiBC systems is firstly proposed. With this method of powder materials production, each particle of powders represents itself a composite, containing both the metal matrix and refractory compounds particles. At thermal spraying of such powders there is not segregation of components, which leads to the

formation of heterophase coatings with a uniform distribution of reinforcing particles and provides the increase in tribotechnical properties.

3. The wear mechanisms of FeNiCrBSiC-MeB₂ thermal-sprayed coatings were determined. It is possible to change the adhesive wear mechanism to oxidative by the increasing number and size of hard boride particles in the coatings structure. The oxidative wear mechanism consists in the formation of protective oxide films, which contribute to the defects "self-healing" on the friction surfaces. This makes possible to increase the wear resistance of FeNiCrBSiC-MeB₂ coatings at elevated temperatures (400 ° C) by 2–3 times as compared to industrial self-fluxing coatings of ПГ-CP3 and ПГ-Ж14 grade.

4. Systematic studies of wetting kinetics and contact interaction of refractory TiB₂, CrB₂, ZrB₂, TiC with iron-based self-fluxing alloy FeNiCrBSiC (ПГ-Ж14) were firstly carried out. Due to the low wetting angles ($\theta \ll 90^\circ$) and chemical interaction with the formation of high-hard compounds, the FeNiCrBSiC-TiB₂ and FeNiCrBSiC-CrB₂ systems are promising candidates for the development of composite materials.

5. The effect of FeNiCrBSiC-MeB₂ coatings structural components on the oxide films formation during friction processes was studied by the using Auger analysis. It was determined that refractory borides additives contribute the formation of oxide-based (TiO₂, B₂O₃, NiO, SiO₂) secondary structures which under the conditions of high contact loads and temperatures in the friction zone are compacted and form a continuous oxide film. The oxide films protect the FeNiCrBSiC-MeB₂ coatings surfaces against mechanical and thermal influences during friction process, that helps to reduce damages and provide high wear-resistance of coatings.

6. The systematic study of titanium diboride wetting behaviour with Fe-Mo alloys was firstly carried out in the term of thesis. Molybdenum is found to be an interphase-active component in the TiB₂-(Fe-Mo) system that promotes the formation of Mo₂FeB₂ boride phases. The TiB₂-(Fe-13wt.%Mo) system is promising for the development of new composite powder materials. This system is characterized by zero contact wetting angles and chemical interaction with the formation of Mo₂FeB₂ borides, which reinforce the material structure.

7. The wear mechanism of plasma and detonation TiB_2 –(Fe–13wt.%Mo) coatings in the abrasive medium was firstly determined. Under the abrasive wear conditions the TiB_2 and Mo_2FeB_2 particles screen the action of abrasive particles at attack angles of less than 90° and thus prevent contact of the abrasive with the metal matrix, providing the increase of wear resistance. The TBFM40 coating, which contains 40wt.%(Fe–13wt.%Mo), is characterized by the highest wear resistance as compared to other developed coatings TiB_2 –(Fe–13wt.%Mo) due to the optimum ratio of reinforcing particles and metal matrix.

Keywords: composite powder material, coating, structure, interfacial interaction, wetting, liquid-phase sintering, wear resistance, plasma and detonation spraying, electrospark alloying.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті:

1. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Krasovskyi V., Terentjev O., Antonov M. Wetting and interfacial behavior in TiB_2 –NiCrBSiC system. *Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 778. P. 15–22. (Швейцарія, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85056669615&origin=resultslist&sort=>).

Особистий внесок дисертантки полягає у вивченні особливостей міжфазної взаємодії в системі TiB_2 –NiCrBSiC.

2. Panasyuk A., Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Akopyan V. Development of TiB_2 –based cermets with Fe–Mo binder. *Key Engineering Materials*. 2013. Vol. 527. P. 9–13. (Швейцарія, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84870946555&origin=resultslist&sort=>).

Авторкою визначено вплив добавок молибдену в концентраційному діапазоні 2–30 мас.% до заліза на кінетику змочування дибориду титану, обґрунтовано вибір компонентів нових композиційних матеріалів.

3. Umanskyi O., Hussainova I., **Storozhenko M.**, Terentiev O., Antonov M. Effect of oxidation on sliding wear behavior of NiCrSiB– TiB_2 plasma sprayed coatings.

Key Engineering Materials. 2014. Vol. 604. P. 16–19. (Швейцарія, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84898889559&origin=resultslist&sort=>).

Авторкою досліджено триботехнічні характеристики та вплив структурних складових плазмового покриття NiCrSiB-20%TiB₂ на формування захисних оксидних плівок на поверхнях тертя.

4. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Hussainova I., Terentyev O., Kovalchenko A., Antonov M. Effect of TiB₂ additives on wear behavior of NiCrSiB-based plasma sprayed coatings. *Materials Science*. 2016. Vol. 22. P. 15–19. (Литва, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84958739891&origin=resultslist&sort=>).

Особистий внесок дисертантки в дану роботу – дослідження впливу добавок 10, 20, 40 мас.% дибориду титану на структурно-фазовий склад та триботехнічні властивості плазмових покриттів на основі сплаву NiCrBSiC.

5. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Antonov M., Terentjev O., Koval O., Goljandin D. Effect of thermal spraying method on the microstructure and wear behaviour of FeNiCrBSiC–CrB₂ coating. *Key Engineering Materials*. 2019. Vol. 604. P. 16–19. (Швейцарія, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85070962066&origin=resultslist&sort=>).

Дисертанткою виявлено вплив методів плазмового та детонаційного наплення покриттів системи FeNiCrBSiC–CrB₂ на їх структурно-фазовий склад та механізми зношування шляхом вивчення їх структури, зносостійкості та поверхонь тертя.

6. Umanskii A. P., **Storozhenko M. S.**, Terentiev A. E., Martsenyuk I. S. Structurization of composites from self-fluxing alloys with titanium diboride additions. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. Vol. 53, № 5–6. P. 359–367. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84925465177&origin=>).

Особистий внесок здобувачки полягає у вивченні впливу добавок 10, 20, 40 мас.% TiB₂ на особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів на основі самофлюсівного сплаву NiCrSiBC в процесі рідкофазного спікання в вакуумі.

7. Umanskii A. P., **Storozhenko M. S.**, Hussainova I.V., Terentiev A. E., Kovalchenko A. M., Antonov M. Structure, phase composition and wear mechanisms of plasma-sprayed NiCrBSi–20wt.%TiB₂ coating. *Powder metallurgy and Metal Ceramics*. 2015. Vol. 53, №11–12. P. 663–671 (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0.084953352133&origin=resultslist&sort>).

Авторкою проведено триботехнічні випробування та вивчено поверхні тертя плазмових покриттів системи NiCrSiB-20%TiB₂ після триботехнічних випробувань в парі тертя з різними контртілами, що дозволило пояснити механізми зношування.

8. **Storozhenko M.** Effect of molybdenum additions on the structurization of Fe–Mo alloys and contact interaction in the TiB₂–(Fe–Mo) systems. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2017. Vol. 55, № 9–10. P. 617–624. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85012899526&origin=resultslist&sort>).

Дисертанткою вивчено структурно-фазовий склад сплавів Fe–Mo в концентраційному діапазоні молібдену 2–30 мас.% та встановлено особливості їх контактної взаємодії з диборидом титану.

9. **Storozhenko M. S.**, Umanskii A. P., Terentiev A. E., Zakiev I. M. Effect of the structure of TiB₂–(Fe–Mo) plasma coatings on mechanical and tribotechnical properties. *Powder metallurgy and Metal Ceramics*. 2017. Vol. 56, № 1–2. P. 60–69. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85043770974&origin=resultslist&sort>).

Авторкою оптимізовано технологічні параметри отримання композиційних порошків методом рідкофазного спікання, досліджено вплив співвідношення тугоплавкої та металеві складових системи TiB₂–(Fe–Mo) на структуру порошків та плазмових покриттів, визначено механізми зношування покриттів в умовах абразивного середовища.

10. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Krasovskyi V., Pareyko M.. Wettability and interfacial behavior "Fe-based self-fluxing alloy – refractory compound" systems. *Journal of Superhard Materials*. 2017. Vol. 39. С. 99–105. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85018883005&origin=resultslist&sort>).

Дисертантці належить вивчення особливостей контактної взаємодії в системах FeNiCrBSiC-MeB₂.

11. **Storozhenko M.**, Umanskii A., Stelmach O., Pukhachevska Ye., Kostenko O., Bondarenko O. Effect of molybdenum additions on the structure of TiB₂-(Fe-Mo) Composite Materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. Vol. 57, № 3–4. P. 200–208. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85052395244&origin=resultslist&sort>).

Особистий внесок дисертантки полягає в аналізі результатів ДТА та вивченні особливостей структурно-фазового складу композиційних матеріалів TiB₂-80%мас.(Fe-Mo) з різним вмістом молібдену.

12. Umanskyi O. P., **Storozhenko M. S.**, Koshelev M. V., Vasylykivska M. A., Tymofeeva I. I. Effect of FeNiCrBSiC-MeB₂ material composition on the oxidation behavior at high temperatures. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2019. Vol. 57, № 11–12. P. 670–678. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2s2.085065500526&origin=resultslist&sort>).

Дисертантці належить аналіз результатів ДТА та вивчення хімічного складу продуктів окислення композиційних матеріалів систем Fe(Ni)CrBSiC-MeB₂, що дозволило пояснити закономірності окислення розроблених композитів.

13. Уманский А. П., **Стороженко М. С.**, Акопян В. В. Дослідження контактної взаємодії TiB₂ з сплавами Fe-Mo. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2011. Вып. 44. С. 38–45.

Авторкою проведено дослідження закономірностей кінетики змочування в системі TiB₂-(Fe-Mo).

14. Уманский А. П., Терентьев А. Е., **Стороженко М. С.**, Бондаренко А. А.. Влияние добавок TiB₂ на структуру и свойства плазменных покрытий на основе NiCrSiB. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2012. № 10 (97). С. 50–55.

Авторкою проведено триботехнічні випробування та виявлено вплив кількості добавок TiB₂ (10–40 мас.%) до самофлюсівного сплаву на зносостійкість плазмових покриттів

15. Уманский А. П., **Стороженко М. С.**, Акопян В. В., Марценюк И. С. Электроискровое упрочнение стали композиционными материалами системы $TiB_2-(Fe-Mo)$. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2012. № 9 (96). С. 214–219.

Дисертанткою отримано електроіскрові покриття на сталі розробленими електродами ТБФМ системи $TiB_2-(Fe-Mo)$, вивчено особливості формування структури та механізми зношування отриманих покриттів.

16. Уманский А. П., Терентьев А. Е., Красовский В. П., **Стороженко М. С.**, Марценюк И. С. Исследование закономерностей смачивания боридов циркония, титана, хрома и карбида титана самофлюсующимся сплавом на никелевой основе. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2012. Вып. 45. С. 79 – 86.

На основі даних по вивченню кінетики змочування та міжфазної взаємодії в системах «самофлюсівний сплав $NiCrBSiC - MeB_2$ » авторкою обґрунтовано вибір зміцнюючої добавки до сплаву $NiCrBSiC$.

17. Уманский А. П., Акопян В. В., **Стороженко М. С.**, Бондаренко А. А., Гальцов К. Н.. Структура и свойства детонационных покрытий из композиционных порошков системы $TiB_2-(Fe-Mo)$. *Наукові нотатки*. 2013. Випуск 41, частина 1. С. 247–253.

Особистий внесок дисертантки – дослідження структури композиційних порошкових матеріалів та детонаційних покриттів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$.

18. Уманский А. П., Терентьев А. Е., **Стороженко М. С.**, Кисель В. М., Евдокименко Ю. И., Варченко В. Т. Влияние дисперсных добавок диборида титана на структуру и свойства HVOF-покрытий системы $(Ni-Cr-B-Si)-TiB_2$. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2013. № 9 (106). С. 188–194.

Авторкою отримано композиційні порошки для HVOF-напилення, вивчено структурно-фазовий склад та механізми зношування отриманих покриттів.

19. **Стороженко М. С.** Механізми зношування плазмових покриттів системи $NiCrSiB-TiB_2$ в умовах тертя ковзання без мастила. *Проблеми трибології*. 2013. № 4. С. 121–128.

Авторкою отримано композиційні порошки для напилення, вивчено зносостійкість та механізми зношування плазмових покриттів системи NiCrSiB–TiB₂ в умовах тертя ковзання без мастила в парі зі сталлю.

20. Уманский А. П., **Стороженко М. С.**, Терентьев А. Е., Акопян В. В. Плазменные покрытия системы TiB₂–(Fe–Mo). *Авиационно-космическая техника и технология*. 2014. № 7 (114). С. 6–11.

Дисертанткою вивчено структуру плазмових покриттів системи TiB₂–(Fe–Mo) та їх зносостійкість, видано рекомендації щодо застосування.

21. **Storozhenko M.**, Umanskyi O., Terentjev O., Kostenko O. Influence of counterbody material on sliding wear behavior of NiCrBSi–TiB₂ plasma sprayed material. *Проблеми трибології*. 2016. № 4. С. 32–39.

Особистий внесок дисертантки полягає у вивченні механізмів зношування плазмового покриття NiCrSiB–20мас %TiB₂ в парі з покриттями Cr₂O₃ та Al₂O₃.

22. Уманский А. П., **Стороженко М. С.**, Стельмах А. У., Костенко А. Д. Формирование структурно-фазового состава композиционных материалов системы TiB₂–(Fe–13мас.%Mo). *Наукові нотатки*. 2017. Випуск 59. С. 294–299.

Авторкою досліджено вплив співвідношення тугоплавкої та металевої складових на структуру, зносостійкість та механізми зношування композиційних матеріалів системи TiB₂–(Fe–13мас.%Mo).

23. Уманский А. П., Сироватка В. Л., **Стороженко М. С.**, др. Особенности получения композиционных порошковых материалов на основе дигборида титана и покрытий из них. *Порошковая металлургия*. 2019. № 5/6. С. 137–144.

Особистий внесок дисертантки полягає в дослідженні впливу технологій отримання композиційних порошків TiB₂–40мас.%(Fe–13мас.%Mo) на структуру плазмових покриттів.

Матеріали конференцій:

24. Уманський О. П., **Стороженко М. С.**, Акопян В. В. Дослідження закономірностей змочування та контактної взаємодії в системах TiB₂–(Fe–Mo). *Інженерна механіка та транспорт: матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених (Львів, 24-26 листопада 2011 р)*. Львів, 2011. С. 62.

Авторкою виконано аналіз структур зон контактної взаємодії в системах $TiB_2-(Fe-Mo)$.

25. Акопян В. В., **Стороженко М. С.**, Уманский А. П., Марценюк И. С. Формирование структурно-фазового состава композиционных материалов на основе диборида титана с железо-молибденовой связкой. *Материаловедение тугоплавких соединений: труды III международной Самсоновской конференции* (Киев, 23–25 мая 2012 г). Киев, 2012. С. 25.

Авторкою вивчено особливості формування структури композиційних матеріалів на основі TiB_2 з металевою зв'язкою Fe-13мас.%Mo.

26. Уманский А. П., Акопян В. В., **Стороженко М. С.**, Марценюк И. С. Формирование износостойких ЭИЛ покрытий системы $TiB_2-(Fe-Mo)$. *Материали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів: матеріали міжнародної конференції* (Кацивелі, 24–28 вересня 2012 р.). Кацивелі, 2012. С. 156.

Особистий внесок дисертантки – оптимізація технологічних параметрів електроіскрового легування сталі розробленими електродами ТБФМ.

27. Уманский А. П. **Стороженко М. С.**, Акопян В. В. Упрочнение деталей авиационной наземной техники газотермическими покрытиями системы $TiB_2-(Fe-Mo)$. *Авіа-2013: матеріали XII міжнародної науково-технічної конференції*. Київ, 2013. С. 13.9–13.12.

Авторкою встановлено вплив технологій детонаційного та плазмового напилення на особливості формування структури та триботехнічні властивості покриттів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$.

28. Umanskyi O., Hussainova I., **Storozhenko M.**, Terentjev O., Antonov M. Sliding wear behaviour of NiCrSiB– TiB_2 plasma sprayed coatings. *Biomechanic and Mechanic: Processing of the 9th Baltic-Buylgarian Conference* (Riga, June 17-18, 2013). Riga, 2013. – P. 250 –258.

Авторкою проведено триботехнічні випробування плазмового покриття NiCrSiB-20мас.% TiB_2 в парі тертя з різними контртілами.

29. **Стороженко М. С.**, Акопян В. В. Формирование износостойких плазменных покрытий системы $TiB_2-(Fe-Mo)$. *HighMatTech-2013*: материалы международной конференции (Киев, 7–11 октября 2013). Киев, 2013. С. 315.

Дисертанткою розроблено порошки та вивчено структурно-фазовий склад плазмових покриттів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$.

30. Ильющенко А. Ф., Лецко А. И., Реутенок Ю. А., Гамзелева Т. В., **Стороженко М. С.**, Яковлева М. С., Уманский А. П. Композиционные СВС-порошки $TiB_2/Fe-Mo$ для износостойких газотермических покрытий с повышенными свойствами. *Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка*: материалы XI международной научно-технической конференции (Минск, 28–30 мая 2014 г.). Минск, 2014. С. 374–375.

Особистий внесок дисертантки в дану роботу – обґрунтування складу композиційних порошків для нанесення плазмових покриттів.

31. Umanskyi O., Hussainova I., **Storozhenko M.**, Terentjev O., Antonov M. Effect of speed on sliding wear behavior of NiCrSiB– TiB_2 plasma sprayed coatings. *The 22th International Baltic Conference of Engineering Materials&Tribology: Abstract book* (Riga, November 14–15, 2013). Riga, 2013. P. 17.

Авторкою вивчено вплив швидкості на зносостійкість та механізми зношування плазмових покриттів $NiCrSiB-20\text{мас.}\%TiB_2$.

32. Umanskyi O., Hussainova I., **Storozhenko M.**, Terentjev O., Antonov M. Effect of TiB_2 additives on wear behavior of NiCrBSiC-based plasma sprayed coatings under unlubricated conditions. *The 23th International Baltic Conference Materials Engineering: Abstract book* (Kaunas, October 23-24, 2014). Kaunas, 2014. P. 45.

Дисертанткою обґрунтовано механізми зношування покриттів на основі самофлюсівного сплаву з добавками 10, 20, 40 мас.%. TiB_2 .

33. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Krasovskyi V., Pareyko M. Development of FeNiCrBSiMo– TiB_2 composite materials for the thermal spraying of protective coatings. *E–MRS 2014 Fall Meeting: Abstract book*. Warsaw, 2014. P. 266.

Авторці належить отримання композиційних порошків системи FeNiCrBSiMo-TiB₂ методом рідкофазного спікання з наступним подрібненням.

34. Pareiko M., **Storozhenko M.**, Umanskyi O., O.Poliarus. Self-fluxing alloy with TiB₂ additives for the spraying wear-resistant coatings. *The 11th conference for young scientists in ceramics: Programme and book of abstracts* (Novi Sad, Oktober 21–24, 2015). Novi Sad. 2015. P. 99.

Особистий внесок дисертантки полягає в обґрунтуванні складу композиційних порошків для нанесення плазмових покриттів.

35. **Storozhenko M. S.**, Umanskiy O. P., Martzenuk I. S. The effect of TiB₂ nanoparticles on the structure of TiB₂-(Fe-13wt.%Mo) composite materials *Nanotechnology and nanomaterials: Abstract book* (Chernivtsy, August 21–26, 2017). Chernivtsy, 2017. P. 324.

Дисертанткою вивчено вплив нанорозмірних частинок TiB₂ на формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів TiB₂-(Fe-13мас.%Mo).

36. **Storozhenko M.**, Umanskyi O., Bondarenko O., Kostenko O. Composite powder materials of FeNiCrBSiC-CrB₂ system for plasma-sprayed coatings. *The 12th conference for young scientists in ceramics: Programme and book of abstracts* (Novi Sad, Oktober 21–24, 2017). Novi Sad, 2017. P. 99.

Авторкою оптимізовано технологічні параметри рідкофазного спікання і вивчено структуру композиційних порошкових матеріалів системи FeNiCrBSiC-CrB₂.

37. Umanskyi O. P., **Storozhenko M. S.**, Koshelev M. B., Vasytkivska M. A., Tymofeeva. I. I. High-temperature oxidation behaviour of Fe(Ni)CrBSiC-TiB₂ composite powder materials. *Materials Science of refractory compounds: Processing of the 6th International Samsonov Conference* (Kyiv, May 22–24, 2018.) Kyiv, 2018. C. 130.

Авторці належить підготовка зразків для проведення ДТА, вивчення складу оксидів, що формуються при окисленні порошків та компактних композиційних матеріалів системи Fe(Ni)CrBSiC-TiB₂.

38. **Storozhenko M.**, Umanskyi O., Terentjev O., Martsenyuk I., Umanskyi O. Development of NiFeCrBSiC-MeB₂ composite materials for wear-resistant coatings

deposition. *Advanced Materials and Technologie: catalogue of the 10th International conference* (Ninghai, October 24–26, 2018). Ninghai, 2018. P. 26.

Особистий внесок дисертантки в дану роботу – вивчення структури композиційних матеріалів та покриттів системи NiFeCrBSiC–MeB₂, проведення триботехнічних випробувань.

39. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Antonov M., Koval O., Terentyev O., Martsenyuk I. Improvement of wear-resistance of NiFeCrBSiC plasma-sprayed coatings with MeB₂ additives. *Welding and Related Technologies – Present and future* (Kyiv, December 5–6, 2018). Kyiv, 2018. С.125–126.

Дисертанткою обґрунтовано вплив добавок TiB₂ та CrB₂ на підвищення зносостійкості покриттів на основі самофлюсівних сплавів.

Список публікацій здобувача, які додатково відображають

наукові результати дисертації:

40. Пат. на корисну модель №78156 Україна, МПК С22С 29/14. Композиційний зносостійкий матеріал на основі дибориду титану / Уманський О. П., Акопян В. В., **Стороженко М. С.**, Закієв І. М., Костенко О. Д.; заявник і патентовласник Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. – № u 201210411; заявл. 03.09.2012; опубл. 11.03.2013, Бюл. №5.

41. Пат. на корисну модель №86595 Україна, МПК С22С 32/00. Композиційний зносостійкий матеріал на основі дибориду титану / Уманський О. П., Терентьев О. Є., **Стороженко М. С.**, Полярус О. М.; заявник і патентовласник Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. – № u 201306383; заявл. 23.05.2013; опубл. 10.01.2014, Бюл. №10.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	26
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ З ВИСОКИМ РІВНЕМ ЗНОСОСТІЙКОСТІ.....	37
1.1. Сучасні методи нанесення захисних покриттів	37
1.2. Композиційні матеріали на основі самофлюсівних сплавів для нанесення зносостійких покриттів.....	55
1.3. Контактна взаємодія тугоплавких сполук з розплавленими металами і сплавами.....	61
1.4. Постановка мети і наукових задач дослідження	68
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	72
2.1. Характеристика об'єктів дослідження	72
2.2. Методика дослідження змочування та контактної взаємодії в системах “тугоплавка сполука-металевий розплав”	74
2.3. Методика отримання компактних та порошкових композиційних матеріалів.....	76
2.4. Метод диференційно-термічного аналізу	77
2.5. Методики нанесення покриттів.....	78
2.5.1. Плазмове напилення.....	79
2.5.1. Детонаційне напилення.....	81
2.5.3. Електроіскрове легування.....	84
2.6. Методи дослідження структурно-фазового складу композиційних матеріалів та покриттів.....	86
2.7. Методики досліджень фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів та покриттів.....	86
2.8. Методики досліджень триботехнічних властивостей	91
Висновки до розділу 2	99

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ $TiB_2-(Fe-Mo)$ ДЛЯ РОБОТИ В УМОВАХ АБРАЗИВНОГО ЗНОШУВАННЯ.....	100
3.1. Вибір структурних складових композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$	100
3.1.1. Вивчення структури сплавів Fe-Mo.....	101
3.1.2. Вивчення кінетики змочування в системах $TiB_2-(Fe-Mo)$	106
3.1.3. Закономірності контактної взаємодії в системах $TiB_2-(Fe-Mo)$	108
3.2. Особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$	117
3.2.1. Дослідження впливу кількості добавок молібдену на структурно-фазовий склад композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$	118
3.2.2. Дослідження впливу розміру частинок дибориду титану на особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$	127
3.3. Відпрацювання технологічних параметрів отримання компактних та порошкових композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$	137
3.4. Композиційні матеріали системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$	142
3.4.1. Склад і структура розроблених композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$	142
3.4.2. Механічні властивості композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$	146
3.4.3. Триботехнічні властивості композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ в умовах тертя ковзання без мастила.....	147
3.4.4. Триботехнічні властивості композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ в умовах абразивного зношування.....	154
3.5. Композиційні порошки системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$ для напилення газотермічних покриттів.....	159

3.6. Плазмові покриття системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$	162
3.6.1. Структурно-фазовий склад та морфологія плазмових покриттів системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$	162
3.6.2. Дослідження триботехнічних властивостей плазмових покриттів системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$	167
3.7. Детонаційні покриття системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$	175
3.7.1. Структурно-фазовий склад детонаційних покриттів системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$	175
3.7.2. Триботехнічні властивості детонаційних покриттів системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$	183
3.8. Електроіскрові покриття системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$	190
3.8.1. Дослідження закономірностей формування структурно-фазового складу електроіскрових покриттів системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$	190
3.8.2. Триботехнічні властивості електроіскрових покриттів системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$	196
Висновки до розділу 3.....	199
РОЗДІЛ 4. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ САМОФЛЮСІВНОГО СПЛАВУ $NiCrBSiC$ З ДОБАВКАМИ ТУГОПЛАВКИХ БОРИДІВ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ.....	201
4.1 Вибір структурних складових композиційних матеріалів системи $NiCrBSiC-MeB_2$	201
4.1.1. Структура вихідного самофлюсівного сплаву $NiCrBSiC$	201
4.1.2. Вивчення кінетики змочування в системах “ $NiCrBSiC - TiB_2, CrB_2, ZrB_2, TiC$ ”	203
4.1.3. Вивчення особливостей контактної взаємодії в системах “ $NiCrBSiC - TiB_2, CrB_2, ZrB_2, TiC$ ”	205

4.2. Особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів НХТБ системи NiCrBSiC–TiB ₂	235
4.3. Технологія отримання композиційних порошкових матеріалів НХТБ.....	253
4.4. Композиційні порошки НХТБ системи NiCrBSiC–TiB ₂ для напилення газотермічних покриттів.....	257
4.5. Структурно-фазовий складу плазмових покриттів НХТБ системи NiCrBSiC–TiB ₂	259
4.6. Дослідження триботехнічних властивостей плазмових покриттів НХТБ системи NiCrBSiC–TiB ₂	268
4.6.1 Зносостійкість та механізми зношування плазмових покриттів НХТБ в парі зі сталевим контртілом.....	269
4.6.2 Триботехнічні властивості плазмових покриттів НХТБ в одноіменних парах тертя.....	278
4.6.3. Триботехнічні властивості та механізми зношування плазмових покриттів НХТБ в парі з покриттям NiCrBSiC.....	288
4.6.4. Триботехнічні властивості плазмового покриття НХТБ20 в парі тертя з оксидною керамікою.....	306
Висновки до розділу 4.....	313
РОЗДІЛ 5. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ САМОФЛЮСІВНОГО СПЛАВУ FeCrBSiC З ДОБАВКАМИ ТУГОПЛАВКИХ БОРИДІВ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ.....	315
5.1. Вибір структурних складових композиційних матеріалів системи FeNiCrBSiC–MeB ₂	315
5.1.1. Структура вихідного самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC.....	315
5.1.2 Вивчення кінетики змочування в системах “FeNiCrBSiC – TiB ₂ , CrB ₂ , ZrB ₂ , TiC”.....	317
5.1.3 Вивчення особливостей контактної взаємодії.....	319

“NiCrBSiC – TiB ₂ , CrB ₂ , TiC”	
5.2. Особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів системи FeNiCrBSiC-MeB ₂	334
5.3. Технологія отримання композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20.....	344
5.4. Вивчення структурно-фазового складу компактних композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20 після спікання.....	352
5.5. Композиційні порошки ФХТБ20 та ФХБ20 для напилення газотермічних покриттів.....	358
5.6. Дослідження особливостей формування структурно-фазового складу газотермічних покриттів ФХТБ20 та ФХБ20.....	360
5.7. Вплив складу композиційних матеріалів систем Fe(Ni)CrBSiC-MeB ₂ на особливості окиснення при високих температурах.....	365
5.8. Триботехнічні властивості та механізми зношування газотермічних НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20.....	378
5.9. Електроіскрові покриття ФХТБ20 та ФХБ20 системи FeNiCrBSiC-MeB ₂	403
Висновки до розділу 5.....	416
ВИСНОВКИ.....	420
Список використаних джерел.....	424
Додатки.....	459

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ГТН - газотермічне напилення;

ЕІЛ – електроіскрове легування;

КМ – композиційний матеріал;

КПМ - композиційний порошковий матеріал;

МРСА – мікрорентгеноспектральний аналіз;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

ТБФМ - композиційний матеріал системи TiB_2 – (Fe–13%Mo)

НХТБ20 - композиційний матеріал та покриття системи NiCrBSiC–20% TiB_2

ФХТБ20 - композиційний матеріал та покриття системи FeNiCrBSiC–20% TiB_2

ФХБ20 - композиційний матеріал та покриття системи FeNiCrBSiC–20% CrB_2

ВК – твердий сплав WC–Co;

% – маються на увазі масові відсотки, при використанні інших відсотків (молярних, об'ємних, атомних) це відмічається в тексті.

ВСТУП

Актуальність роботи. Однією з основних причин зниження ресурсу експлуатації машин та механізмів є зношування деталей вузлів тертя. Згідно статистичних даних до 85% випадків виходу з ладу машин та промислового обладнання обумовлені інтенсивним зносом поверхневого шару деталей, який найбільш інтенсивно сприймає вплив навколишнього середовища, контактні навантаження при терті [1]. Тому вирішення проблеми підвищення надійності та довговічності машин і механізмів нерозривно пов'язане зі збільшенням зносостійкості робочих поверхонь деталей. Це обумовило стрімкий розвиток технологій зміцнення та відновлення зношених поверхонь деталей.

В промисловості для підвищення зносостійкості нових та відновлення експлуатаційних характеристик зношених деталей широко використовують технології нанесення захисних покриттів: газотермічне напилення, наплавка, електроіскрове та лазерне легування, гальванічні технології, інші [2, 3]. Нанесення захисних покриттів на робочі поверхні деталей машин та механізмів дозволяє значно покращити фізико-механічні характеристики поверхневого шару, який найбільш інтенсивно сприймає зовнішні навантаження та вплив навколишнього середовища. Вибір того чи іншого методу нанесення покриттів полягає в техніко-економічному аналізі вимог до відновлюваних деталей з врахуванням умов їх експлуатації, забезпеченості матеріалами, енергією, робочою силою та інших факторів. Загалом, ефективне використання сучасних технологій нанесення захисних покриттів ґрунтується на можливості отримання покриттів з заданими властивостями, які забезпечують максимальну міцність і довговічність при мінімальній вартості.

Однак, в ряді випадків, зокрема при виробництві торцевих ущільнень для паливних насосів, застосування покриттів стримується відсутністю матеріалів, здатних стабільно працювати в умовах тертя без змащення, при забрудненні робочих рідин абразивними частинками, при підвищених температурах, при наявності гідродинамічних ударів і високої агресивності середовища. Інноваційний

розвиток технологій нанесення покриттів для екстремальних умов експлуатації пов'язаний з застосуванням композиційних матеріалів, в яких вибором структурних складових можна керувати процесами фазоутворення і отримувати покриття з заданими експлуатаційними властивостями. Розробкою зносостійких покриттів з металокерамічних матеріалів та займаються багато вчених, в тому числі А. Г. Косторнов, М. С. Ковальченко, Ю. С. Борисов, І. О. Подчерняєва, Л. Бергер, М. Джонс, П. Шипвей, Л. Павловські [4–12].

При створенні композиційних металокерамічних матеріалів (КМ) на основі тугоплавких сполук з металевими зв'язками керуються принципами, розробленими П. С. Кислим та А. Д. Панасюк [13–14], які полягають в наступному:

1. Утворення нульових контактних кутів змочування тугоплавкої сполуки металевим сплавом.

2. Відсутність активної хімічної взаємодії між тугоплавкою сполукою і металевим сплавом, що призводить до утворення нових хімічних сполук.

Ці принципи справедливі для компактних матеріалів типу стандартних твердих сплавів ВК та ТК з каркасною структурою, в яких зерна тугоплавких сполук оточені металевою зв'язкою. Кількість металевої зв'язки в таких матеріалах не перевищує 20–25%, що, як правило, не є достатнім для ефективного нанесення покриттів. Для забезпечення технологічності нанесення покриттів доцільно використовувати композиційні матеріали матричної структури з вмістом металевої фази не менше 40%. Для таких матеріалів не завжди справедливим є другий принцип про відсутність взаємодії між компонентами, адже в результаті хімічної взаємодії можуть утворюватися нові сполуки в вигляді боридів та карбідів, які сприяють підвищенню зносостійкості покриттів.

Зокрема, ідею про позитивний вплив хімічної взаємодії з утворенням твердих боридних та карбідних сполук закладено в серійних самофлюсівних евтектичних порошкових матеріалах, які широко використовуються для нанесення захисних покриттів методами наплавки, газотермічного напилення електроіскрового та лазерного легування [15]. Актуальним питанням є

підвищення зносостійкості покриттів з самофлюсівних сплавів (СФС) шляхом введення до їх складу тугоплавких сполук. Провідні компанії-виробники (Sulzer Metco (Швейцарія), Castolin Eutectic (Швейцарія), Höganäs (Швеція)) вже випускають композиційні порошки на основі СФС з добавками карбідів вольфраму, хрому та титану [16–18]. Суттєвим недоліком цих порошоків є те, що вони являють собою механічні суміші, а тому в процесі газотермічного напилення відбувається сегрегація компонентів через різну питому вагу. Це призводить до втрати значної частини тугоплавких сполук та формування нерівномірної структури покриттів.

В рамках даної роботи для отримання композиційних порошкових матеріалів на основі самофлюсівних сплавів з добавками тугоплавких сполук пропонується метод рідкофазного спікання заготовок в вакуумі з подальшим подрібненням і класифікацією. В цьому випадку кожна частинка отриманого порошку вже є композиційним матеріалом, що складається з металевої матриці в якій рівномірно розподілені тугоплавкі сполуки. За рахунок процесів змочування і контактної взаємодії при спіканні забезпечується високий адгезійний зв'язок частинок зміцнюючої добавки з матричним сплавом.

При такому способі отримання порошоків процеси міжфазної взаємодії між сплавом та тугоплавкою сполукою визначають структуру і властивості покриттів. За рахунок вибору структурних складових з'являється можливість керувати структурно-фазовим складом покриттів, що дозволяє отримувати поверхні з необхідними експлуатаційними властивостями. Тому для вибору складу композиційних матеріалів необхідним є вивчення процесів міжфазної взаємодії в системі «самофлюсівний сплав – тугоплавка сполука» та встановлення впливу добавок зміцнюючої фази на особливості формування структури композиційних матеріалів та покриттів з них.

Позитивний вплив хімічної взаємодії при створенні композиційних матеріалів $TiB_2-(Fe-Mo)$ виявляється в формуванні *in-situ* високотвердих боридів, які сприятимуть підвищенню зносостійкості покриттів.

З огляду на вищесказане, актуальність роботи визначається необхідністю розробки фізико-технологічних засад створення засад композиційних порошкових матеріалів методом рідкофазного спікання в вакуумі для нанесення покриттів з високим рівнем зносостійкості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано в рамках наукових програм Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України:

1. **ІІ-33-12 (Ц)** “Розробка принципів структурної інженерії зносостійких (на основі твердих сплавів) покриттів нового покоління з використанням електрофізичних методів поверхневої обробки”.

2. **ІІ-34-17 (Ц)** “Розробка фізико-хімічних принципів створення нових композиційних порошкових матеріалів на основі самофлюсівних сплавів систем Ni(Fe)CrBSiC з добавками тугоплавких сполук титану та хрому для газотермічних та електроіскрових покриттів з підвищеною зносостійкістю” .

3. **ІІ-8-17** “Розробка композиційних матеріалів на основі самофлюсівних сплавів Ni(Fe)CrBSiC з добавками тугоплавких боридів для нанесення зносостійких покриттів”.

4. **І-1-18** “Перспективні металокерамічні покриття на основі самофлюсівних сплавів для підвищення зносостійкості деталей військової техніки”.

5. **ІІ-6-16(Р)** “Розробка технологій і матеріалів для електроіскрового нанесення покриттів з метою підвищення терміну експлуатації і надійності деталей технологічного і енергетичного обладнання та інструментів”.

Мета роботи – розробка концепції створення нових композиційних матеріалів системи «сплав на основі Ni(Fe) – MeB₂» з керованою структурою для нанесення покриттів з підвищеним рівнем зносостійкості шляхом дослідження закономірностей впливу їх структурно-фазового складу на механізми зношування.

Для досягнення поставленої мети в рамках виконання дисертаційної роботи вирішуються наступні завдання:

1. Визначення закономірностей змочування і особливостей міжфазної взаємодії в системах $TiB_2-(Fe-Mo)$, $MeB_2-NiFeCrSiBC$ для вибору структурних складових композиційних порошкових матеріалів.

2. Встановлення впливу кількості добавок тугоплавких боридів титану і хрому на особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів та покриттів.

3. Оптимізація технологічних параметрів отримання розроблених композиційних порошкових матеріалів методом рідкофазного спікання в вакуумі та нанесення покриттів з них методами газотермічного напилення та електроіскрового легування.

4. Вивчення впливу структурно-фазового складу розроблених газотермічних та електроіскрових покриттів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ на зносостійкість в умовах абразивного зношування.

5. Дослідження впливу добавок тугоплавких боридів титану та хрому на зносостійкість газотермічних покриттів на основі самофлюсівних сплавів $NiFeCrBSiC$ шляхом вивчення механізмів зношування покриттів в умовах тертя ковзання без мастила в діапазоні температур від 20 до 400 °С.

Об'єкт дослідження – процеси створення та зношування розроблених газотермічних покриттів системи $FeNiCrBSiC-MeB_2$.

Предмет дослідження – закономірності впливу структурно-фазового складу газотермічних покриттів з розроблених композиційних порошкових матеріалів системи «металевий сплав – тугоплавка сполука» на зносостійкість та механізми зношування.

Методи дослідження – вибір компонентів нових композиційних матеріалів виконано за допомогою дослідження змочування та контактної взаємодії в системах «металевий сплав – тугоплавка сполука» методом «лежачої» каплі; структурно-фазовий склад зон контактної взаємодії, композиційних матеріалів та покриттів, а також доріжок тертя досліджували на електронних мікроскопах РЕМ-106И і JEOL JAMP-950; дюрOMETричний аналіз проводили на мікротвердомірі ПМТ-3; дослідження процесів фазоутворення в композиційних

матеріалах та закономірностей їх окиснення проводили методом високотемпературного диференційно-термічного аналізу (ВДТА) на установках ВДТА-8М та Derivatograph Q-1500-D; подрібнення та змішування порошкових сумішей здійснювали в планетарному млині «Санд-1»; спікання композиційних матеріалів здійснювали у вакуумній печі СШВЛ; покриття з розроблених композиційних матеріалів наносили методами плазмового напилення на установці УПУ-3Д та детонаційного напилення на установці «Дніпро-3», а також методом електроіскрового легування на установці ALLIER-52; триботехнічні характеристики газотермічних покриттів визначали на триботестерах CETR (Brucker) UMT Multi-Specimen Test System та МТ-68 за схемами “pin-on-disc” та “ball-on-disc”.

Достовірність та обґрунтованість результатів дослідження підтверджується великим обсягом експериментальних даних, отриманих з використанням комплексу сучасних методів досліджень, що доповнюють один одного, статистичною обробкою даних.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше сформульовано наукові засади створення композиційних матеріалів системи «сплав на основі Ni(Fe) – MeB₂» з керованим структурно-фазовим складом, які полягають в тому, що хімічна взаємодія між компонентами композиційних матеріалів системи «тугоплавка сполука – металевий сплав» призводить до утворення нових високотвердих боридів та карбоборидів, які сприяють суттєвому підвищенню зносостійкості. В рамках дисертаційної роботи такий підхід реалізовано при створенні композиційних порошкових матеріалів TiB₂-(Fe-Mo) та на основі серійних дисперсійно твердіючих самофлюсівних сплавів з добавками тугоплавких сполук (FeNiCrBSiC-MeB₂) для покриттів.

2. В роботі вперше запропоновано метод рідкофазного спікання з наступним подрібненням для отримання композиційних порошкових матеріалів систем TiB₂-(Fe-Mo) та MeB₂-FeNiCrBSiC. В результаті застосування даної технології кожна частинка отриманих порошків є композитом, що складається з металевої

матриці та частинок тугоплавких сполук. При газотермічному напиленні таких порошків не відбувається сегрегації компонентів, що призводить до формування гетерофазної структури покриттів з рівномірним розподілом зміцнюючих частинок і забезпечує підвищення триботехнічних властивостей.

3. Встановлено та обґрунтовано механізм зношування газотермічних покриттів з розроблених композиційних порошкових матеріалів систем FeNiCrBSiC–MeB₂. За рахунок збільшення вмісту в структурі розроблених покриттів кількості та розміру твердих боридних фаз вдається здійснити перехід в умовах тертя від адгезійного до окиснювального механізму зношування, що полягає в формуванні захисних оксидних плівок. Такі плівки сприяють "самозаліковуванню" дефектів поверхонь тертя. Завдяки цьому вдається досягнути збільшення зносостійкості покриттів FeNiCrBSiC–MeB₂ при підвищених температурах (400 °C) в 2–3 рази в порівнянні з покриттями з серійних порошків самофлюсівних сплавів ПГ-CP3 та ПГ-Ж14.

4. Вперше проведено системні дослідження кінетики змочування та механізмів контактної взаємодії тугоплавких сполук TiB₂, CrB₂, ZrB₂, TiC з самофлюсівним сплавом на основі заліза FeNiCrBSiC марки ПГ-Ж14. Встановлено, що для розробки композиційних матеріалів перспективними є системи FeNiCrBSiC–TiB₂ та FeNiCrBSiC–CrB₂, які характеризуються малими кутами змочування ($\theta \ll 90^\circ$) та хімічною взаємодією між компонентами сплаву та тугоплавкої сполуки з утворенням високотвердих складних боридів хрому.

5. Вперше методом пошарового Оже-аналізу встановлено вплив структурних складових покриттів систем FeNiCrBSiC–MeB₂ на процеси формування оксидних плівок в процесі тертя. Встановлено, що добавки тугоплавких боридів сприяють формуванню вторинних структур на основі оксидів TiO₂, B₂O₃, NiO, SiO₂, які під впливом високих контактних навантажень та температур в зоні тертя ущільнюються і формують суцільну оксидну плівку. Оксидні плівки на поверхнях покриттів систем FeNiCrBSiC–MeB₂ екранують механічний та термічний впливи в процесі тертя, що сприяє зменшенню пошкоджень та забезпечує високу зносостійкість покриттів.

6. Вперше проведено системне дослідження процесів змочування дибориду титану сплавами Fe-Mo та вивчено механізми їх міжфазної взаємодії. Виявлено, що в системі $TiB_2-(Fe-Mo)$ молібден є міжфазно-активним компонентом, який сприяє утворенню складних боридних фаз. Встановлено, що для створення нових порошкових композиційних матеріалів перспективною є система $TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$. Ця система характеризується нульовими контактними кутами змочування та хімічною взаємодією з утворенням складних боридів Mo_2FeB_2 , які додатково зміцнюють структуру матеріалів.

7. Вперше виявлено механізм зношування плазмових та детонаційних покриттів з розроблених композиційних матеріалів $TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$ в абразивному середовищі. В умовах абразивного зношування розроблених покриттів частинки дибориду титану та складних боридів Mo_2FeB_2 екранують дію абразивних частинок при кутах атаки менших 90° і тим самим запобігають контакту абразиву з матрицею, що сприяє підвищенню зносостійкості. Покриття ТБФМ40, яке містить 40мас.% Fe-Mo, характеризується найбільш високою зносостійкістю серед розроблених покриттів за рахунок оптимального співвідношення твердих частинок та пластичної металевої матриці.

Практичне значення отриманих результатів. На основі проведених досліджень вибрано склад та встановлено технологічні режими отримання композиційних порошкових матеріалів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 систем $FeNiCrBSiC-20\%MeB_2$ для нанесення газотермічних покриттів з високим рівнем зносостійкості. За результатами триботехнічних випробувань, проведених сумісно з Талліннським Технічним університетом, в умовах тертя ковзання без мастила при підвищених температурах (до $400^\circ C$) розроблені газотермічні покриття НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 характеризуються зносостійкістю в 2–3 рази вищою порівняно з покриттями з промислових порошків ПГ-СРЗ та ПГЖ-14, що підтверджується відповідним актом від 14.03.2018.

В результаті дослідно-виробничої перевірки в умовах ДП «Конструкторське бюро «Південне» ім. М. К. Янгеля» встановлено, що нанесення плазмових покриттів з композиційного порошку ФХТБ20 ($FeNiCrBSiC-20\%TiB_2$) на робочі

поверхні торцевих ущільнень забезпечує збільшення зносостійкості вузла ущільнення паливного насосу СЦЛ-20-24 в 1,8–2,2 рази порівняно з покриттями з серійних самофлюсівних сплавів марок ПГ-СР3 та ПГ-Ж14 (Акт від 27.12.2018).

Розроблено технічні умови ТУ У 25.9–05416930–049–014:2019 «Електроди FeNiCrBSiC–TiB₂ для електроіскрового зміцнення деталей триботехнічного призначення». За результатами дослідно-виробничої перевірки на КП «Київський метрополітен» виявлено, що нанесення електроіскрових покриттів з розробленого композиційного матеріалу ФХТБ20 на робочі поверхні валу-шестерні Л-20877А ескалатора типу ЛТ-2 забезпечує подовження ресурсу його роботи в 2–2,5 рази (150-160 тис. км) (Акт від 12.04.2019).

Видано рекомендації щодо застосування розроблених композиційних матеріалів системи TiB₂–(Fe–13%Mo) для нанесення захисних покриттів на деталі триботехнічного призначення. Випробування на ПАТ «Сумське НВО» показали збільшення ресурсу роботи змінних ножів РЗ-01032.00.00-10, зміцнених плазмовими покриттями ТБФМ40, в 1,5 рази порівняно з серійними деталями (Акт від 22.04.2019). За результатами дослідно-виробничої перевірки на ТОВ ПМТЗ «Сервіс» композиційні матеріали ТБФМ40 рекомендовано для нанесення захисних покриттів методом плазмового напилення на робочі поверхні деталей сільськогосподарської техніки з метою підвищення їх зносостійкості та ресурсу (до 4–5 разів) (Акт від 22.04.2019). За результатами виробничої перевірки на КП «Київський метрополітен» виявлено, що застосування композиційного матеріалу ТБФМ40 в якості електроду для ЕЛ-відновлення піввісей КМ35-И/ЭТ.00.024 сходин ескалатора типу «ЭТ-2» з метою їх відновлення забезпечує подовження ресурсу вказаних деталей в 2,0–2,5 рази (150–170 тис. км) (Акт від 12.04.2019).

Особистий внесок здобувача. Основні наукові результати дисертаційної роботи, які виносяться на захист, належать особисто здобувачу. Здобувачу належать формулювання мети та наукових задач досліджень, організація та проведення експериментальних випробувань, обробка результатів досліджень, підготовка наукових статей до друку, участь у проведенні виробничих випробувань. Аналіз та обговорення отриманих результатів проводились за

участю д.т.н., проф. Уманського О. П. За результатами усіх етапів дисертанткою було сформульовано наукову новизну та основні висновки за темою роботи.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. В співавторстві з д.х.н. Красовським В. П. вивчено кінетику змочування в системах « MeB_2 – самофлюсівний сплав NiFeCrBSiC »; нанесення плазмових та детонаційних покриттів здійснено за участю співробітників відділу матеріалознавства та інженерії високоміцних поверхневих шарів – к.т.н. Терентьєва О. Є., Гальцова К. М., Бондаренка О. А.; триботехнічні випробування покриттів системи TiB_2 -(Fe-13%)Mo проведено на машині тертя МТ-68 за сприяння академіка Косторнова А. Г. спільно з Костенко О. Д.; поверхні тертя покриттів вивчено за участю к.ф.-м. н. Ковалю О. Ю.

Комплексні триботехнічні випробування розроблених дисертанткою покриттів виконано в співпраці з PhD Антоновим М. в Талліннському технічному університеті на триботестері CETR (Brucker) UMT Multi-Specimen Test System.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались на міжнародних наукових конференціях, в тому числі зарубіжних: XXI Міжнародній Балтійській конференції “Engineering Materials and Tribology” (Естонія, Таллінн, 18–19 жовтня 2012 р.), Міжнародній конференції “Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів” – (Україна, Кацивелі, 24–28 вересня 2012 р.), IX Baltic-Buylgarian Conference on Biomechanic and Mechanics, (Латвія, Рига, 17–18 червня 2013 р.), XXI Міжнародній Балтійській конференції “Engineering Materials and Tribology” (Латвія, Рига, 14–15 листопада 2013 р.), Міжнародній конференції “HighMatTech–2013”, (Україна, Київ, 7–11 жовтня, 2013 р.), Міжнародній науково-технічній конференції “Авіа-2013” (Україна, Київ, 21–23 травня 2013 р.), Міжнародній науково-технічній конференції “E–MRS 2014 Fall Meeting” (Польща, Варшава, 15–19 вересня 2014 р.), XXIII Міжнародній Балтійській конференції “Materials Engineering –2014” (Литва, Каунас, 23–24 жовтня 2014 р.), Міжнародній науково-практичній конференції “Матеріали та покриття в екстремальних умовах:

теоретичні і експериментальні основи технологій виготовлення” (Україна, Луцьк, 30 травня – 3 червня 2017 р.), Міжнародній конференції “Nanotechnology and Nanomaterials – 2017” (Україна, Чернівці, 23–26 серпня, 2017 р.), XII Міжнародній конференції молодих вчених по кераміці (Сербія, Нові Сад, 21–24 жовтня 2017), VI Міжнародній Самсонівській конференції “Матеріалознавство тугоплавких сполук і компонентів” (Україна, Київ, 22–24 травня 2018 р.), X Міжнародній конференції “Advanced Materials and Technologies” (Нінхай, Китай, 2018 р.); Міжнародній конференції “Welding and Related Technologies – Present and Future” (Київ, Україна, 5–6 грудня 2018 р.), Міжнародній конференції “Modern Materials & Manufacturing” (Естонія, Таллінн, 23–26 квітня 2019 р.).

Публікації: за матеріалами дисертаційної роботи опубліковано **41** наукову працю: **23** статті у наукових фахових виданнях, з яких **12** статей – в журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних (Scopus, Web of Science) та **11** статей – в виданнях України, що входять до Переліку МОН України; **16** публікацій за матеріалами доповідей на міжнародних конференціях; отримано **2** патенти на корисну модель на композиційні матеріали. Всі надруковані праці за темою дисертації виконані автором особисто та у співавторстві.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку літературних джерел з 342 найменувань. Повний обсяг роботи становить 14,6 авторських аркушів, з них – 12,8 аркушів основного тексту; дисертація містить 232 рисунка, 95 таблиць, 8 додатків.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ З ВИСОКИМ РІВНЕМ ЗНОСОСТІЙКОСТІ

В даному розділі розглянуто основні методи нанесення захисних покриттів, які широко використовуються в різних галузях промисловості для підвищення зносостійкості робочих поверхонь машин та технологічного обладнання. Особливу увагу приділено питанням отримання і застосування покриттів на основі самофлюсівних сплавів, які широко використовуються в промисловості.

В рамках даної роботи пропонується отримання композиційних порошкових матеріалів для нанесення покриттів методом рідкофазного спікання в вакуумі. При такому способі отримання порошків процеси міжфазної взаємодії між самофлюсівним сплавом та тугоплавкою сполукою визначають структуру і властивості покриттів. За рахунок вибору фазових складових з'являється можливість впливати на процеси фазоутворення у частинках композиційного порошку, а отже і керувати структурно-фазовим складом покриттів, що дозволяє отримувати поверхні з необхідними для трибологічного контакту експлуатаційними властивостями. Тому в даному розділі зроблено огляд публікацій, присвячених вивченню змочування та контактної взаємодії тугоплавких сполук титану та хрому з металевими сплавами.

1.1 Сучасні методи нанесення захисних покриттів

Розвиток багатьох галузей сучасної техніки в значній мірі залежить від ефективного застосування покриттів для захисту відповідальних деталей машин і механізмів від різних видів зносу і корозії в агресивних середовищах в широкому інтервалі температур. В результаті нанесення покриттів на поверхні деталі формується шар з матеріалів з властивостями, які можуть кардинально відрізнитися від основного матеріалу. Нанесення захисних покриттів дозволяє значно підвищити фізико-механічні

характеристики поверхневого шару, який найбільш інтенсивно сприймає зовнішні навантаження та вплив навколишнього середовища.

На даний час для зміцнення та відновлення робочих поверхонь машин та промислового обладнання розроблено та реалізовано десятки різних методів нанесення покриттів: дифузійного насичення, гальванічного хромування, газотермічного напилення, наплавки, електроіскрового та лазерного легування, інш. Ці методи принципово відрізняються один від одного фізико-хімічними процесами формування захисного поверхневого шару, що забезпечує різні властивості покриттів та області їх застосування. Успішна реалізація того чи іншого способу нанесення покриттів визначається, в першу чергу, раціональним вибором матеріалу.

Газотермічне напилення покриттів (ГТН) – найбільш універсальний спосіб нанесення покриттів на поверхню деталей, які мають різну конфігурацію. Газотермічне напилення об'єднує велику групу процесів термічного напилення покриттів з різних видів матеріалів. В усіх випадках процес нанесення газотермічних покриттів здійснюється з допомогою високотемпературного швидкісного струменю, який містить частинки порошку чи каплі розплавленого матеріалу і осаджується на основу при співударі з поверхнею деталі (рис. 1.1.1).

За типом джерела енергії, яка витрачається на нагрівання та прискорення матеріалу, що створює покриття, методи газотермічного нанесення покриттів (ГТН) поділяються на газові (газополумєневий, детонаційний), газоелектричні (електродуговий, плазмово-дуговий, високочастотний) та кінетичні (холодне газодинамічне напилення) (рис. 1.1.2).

Великою перевагою методів ГТН є їх широка універсальність по складу покриттів. Методами ГТН можна наносити покриття з порошків металів (Ni, Cu, Mo, Al), сплавів (Ni(Fe)CrBSi, NiCr, X17H12M2, CoNiCrW, CuNi, CuAl, CuNiIn), оксидів (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , $Al_2O_3-TiO_2$, ZrO_2-CaO), тугоплавких сполук (WC-Co, Cr_3C_2), композиційних порошків (WC-Co, Ni; Ni-5Al; NiCr-Al; Ni-графіт), механічних сумішей (NiCrBSi+WC, Cr_3C_2+NiCr , NiCrBSi+Mo) [2–5, 19–20].



Рисунок 1.1.1 – Принципова схема нанесення покриттів методами газотермічного напилення

Ці методи характеризуються малим термічним впливом на основу, що дозволяє запобігати небажаним структурним змінам в ній, деформації і зміні розмірів виробів. Напилення захисного шару може проводитися як на порівняно невеликі ділянки виробів, так і на великі поверхні. Товщина газотермічних покриттів коливається від десятків мікрометрів до декількох міліметрів [9, 23]. Методи ГТН мають досить високу продуктивність – від кілограмів в годину при детонаційному напилюванні до десятків кілограмів в годину при плазмовому і сотень кілограмів в годину при електродуговій металізації [4, 9, 23]. Ці переваги дозволяють наносити газотермічні покриття з широким спектром призначення: зносостійкі, антифрикційні, корозійностійкі, теплозахисні, для відновлення розмірів та інш.

Початок технології ГТН покладено роботами швейцарського інженера Шопа на початку ХХ століття, який вперше розробив металізаційний апарат [24]. З цього часу в промисловості почав впроваджуватися метод тигельної металізації. За способом фірми Osprey Metals LTD в тиглі з допомогою індукційного нагрівання відбувається плавлення сплаву, який потім через отвір на дні тиглю подається в зону розпилення, де дисперсні частинки сплаву попадають в струмінь газу і напилюються на поверхню виробу. Даною фірмою було продано близько 30 ліцензій на спосіб тигельної металізації в країни Північної Америки, Європи і в Японію [25].



Рисунок 1.1.2 – Класифікація методів газотермічного напилення

Найбільшого розвитку технології газотермічного напилення покриттів зазнали в 50–60 х роках ХХ століття в зв'язку з необхідністю отримувати міцні покриття для деталей двигунів, що експлуатуються при високих температурах [26]. Зокрема, в 1955 році вперше було запатентовано детонаційний спосіб нанесення покриттів [27], після чого було запатентовано ще ряд винаходів по розробці та застосуванню детонаційних покриттів [28, 29]. В цей же період було створено першу установку для газополуменевого напилення покриттів [30]. В 1962 році виробничою компанією Thermal Dynamics Corporation було розроблено перший плазмовий пістолет для нанесення покриттів [31], який став основою для створення багатьох нових конструкцій установок плазмового напилення. Завдяки цим винаходам метод ГТН отримав широке поширення в промисловості.

Подальший розвиток технологій ГТН розпочавсь в 80-х роках ХХ століття і був пов'язаний з нанесенням матеріалів в твердій фазі, що стало можливим за

рахунок застосування високошвидкісних потоків газу [21, 22]. Саме в цей час було створено метод холодного газодинамічного напилення, який активно вивчається останні десятиліття з точки зору фізико-хімічних процесів формування покриттів [32, 33].

Сьогодні методи ГТН розвиваються по ряду напрямків, основним з яких являються: збільшення швидкості руху частинок за рахунок застосування надзвукових струменів при плазменному і газополуменевому напилюванні в результаті використання сопел спеціального профілю і динамічного вакууму в зоні напилювання; зменшення окиснення поверхні і частинок, що напилюються, шляхом створення захисних середовищ в зоні напилювання (газові лінзи, насадки, камери); збільшення контактної температури за рахунок збільшення теплоємності частинок порошку в результаті покращення умов нагрівання; застосування частинок композиційних порошоків з внутрішніми джерелами тепла, ін. [22, 34–36]. Завдяки вдосконаленню лабораторного експериментального обладнання подальший розвиток отримали фундаментальні уявлення про теплофізичні та динамічні процеси ГТН [23, 37–40]. В промисловості широко використовуються комп'ютеризовані системи нанесення покриттів, які дозволяють відслідковувати в реальному часі основні параметри процесу напилення [41, 42].

В даний час газотермічне напилення покриттів є високотехнологічною галуззю світової економіки з річним оборотом приблизно в 5 млрд. доларів [43, 44]. В промисловості найбільш широкого поширення набули методи високошвидкісного киснево-паливного напилення (HVOF), плазмового напилення в вакуумі та на повітрі, детонаційного напилення [43–47].

Детонаційно-газове напилення – це високошвидкісний імпульсний метод нанесення покриттів, який полягає в нагріванні і нанесенні частинок порошку на поверхню деталі струменем газу, який виникає при детонаційному згоранні. Найбільш широкого поширення набуло детонаційне нанесення покриттів з допомогою енергії вибуху газової суміші [47–49].

Метод детонаційного напилення має ряд переваг:

- 1) конструкція детонаційної пушки досить проста, надійна і має тривалий термін служби на відміну від, наприклад, плазменно-дугових пристроїв;
- 2) покриття, отримані даним методом, мають низьку пористість і досить міцний зв'язок з підкладкою;
- 3) не обов'язково проводити попередню обробку поверхні; на процес суттєво не впливають домішки;
- 4) досить міцний зв'язок з підложкою може бути отриманий при її помірному нагріванні в процесі осадження;
- 5) відношення швидкості порошку до температури може змінюватися в широких межах;
- 6) є декілька способів управління термічним циклом осадженого покриття на відміну від інших методів термічного напилювання;
- 7) метод дозволяє отримати високу швидкість росту товщини покриття;

До недоліків методу детонаційного напилення можна віднести:

- 1) циклічність, яка заважає стабілізації і контролю за процесом;
- 2) необхідність ізоляції процесу і забезпечення безпечних умов із-за високого рівня шуму;
- 3) утворення при детонаційному згоранні великої кількості продуктів згорання. Відбувається утворення газів CO_2 , CO , H_2O , H_2 , O_2 , N_2 , а також радикалів і атомів, таких як OH , H , NO , N . Це зумовлює деякі обмеження на застосування методу;
- 4) існує імовірність деформування деталі, тому вони повинні бути досить міцними, щоб витримувати удар при детонаційному напилюванні;
- 5) потік з пушки являється двофазним; метод погано пристосований для підкладок складної форми.

Процес нанесення покриттів за допомогою детонації в газах практично здійснюється наступним чином. Дисперсний порошок матеріалу подається в камеру згорання, заповнену сумішшю газів. У момент вибуху частинки матеріалу повинні знаходитися в зваженому стані і утворювати з газовою

сумішшю єдиною системою. Під дією високої температури вибуху частинки порошку разом з продуктами згорання з надзвуковою швидкістю спрямовуються до відкритого кінця сопла, перед яким розташовується поверхня виробу (рис. 1.1.3). Згорання відбувається в режимі вибуху, тому це циклічний процес. Класичні детонаційні гармати виконують 1–15 циклів наплення в секунду, але вже розроблено високопродуктивні гармати, які можуть виконувати до 100 циклів за секунду [49]. Основні параметри процесу: дистанція наплення 100–300 мм; наплення на відкритому повітрі; розмір часток порошку в діапазоні 5–60 мкм [23, 49, 50].

Основна роль в зчепленні порошкоподібної композиції з поверхнею деталі належить ефекту високошвидкісного зіткнення, що знижує вимоги до технологічної підготовки поверхні. За розрахунками, при використуванні детонації для прискорення розплавлених частинок їх кінетична енергія в тисячі раз більша, ніж у разі газополум'яного і плазмового наплення [23].

При зіткненні з металевою поверхнею частинок з такою високою кінетичною енергією в місці удару виділяється велика кількість тепла в результаті трансформації кінетичної енергії в теплову. Дуже короткий час удару не дає можливості теплу розповсюдитися вглиб металу, а тому відбувається локальне розігрівання металу основи і частинки, що призводить до їх взаємодії і міцної адгезії (ефект типу точкової зварки) [49, 50].

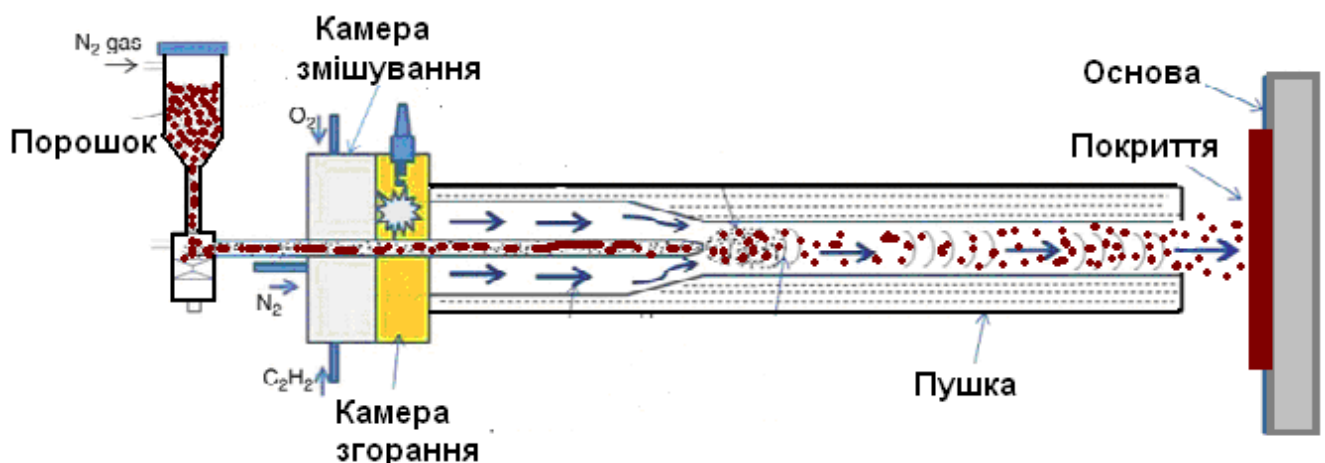


Рисунок 1.1.3 – Схема процесу детонаційного наплення покриттів

При детонаційному нанесенні висока кінетична енергія частинок дозволяє одержувати покриття з матеріалів, температура плавлення яких вища за максимальну температуру вибуху киснево-ацетиленової суміші. Якщо при цьому теплової енергії, що виділяється при ударі, недостатньо для нагріву частинки до пластичного стану, то висока в'язкість компенсуватиметься великим тиском частинки на поверхню. Частинка деформується і вдавлюється у нерівності поверхні набагато сильніше, ніж при інших методах напилення.

Процес детонаційного напилення характеризується значною кількістю технологічних параметрів. На формування детонаційних покриттів впливають конструктивні особливості установки, технологічні параметри, енергетичні характеристики порошку і продуктів детонації [23, 49].

Метод детонаційного напилення застосовується для нанесення захисних покриттів композиційних матеріалів системи «тугоплавка сполука – металевий сплав» [51–61], оксидів [62, 63], інтерметалідів [64, 65], та сплавів [66–67]. Аналіз літературних джерел показав, що основна маса досліджень детонаційних покриттів спрямована на виявлення взаємозв'язку параметрів напилення вихідних матеріалів зі структурою та властивостями отриманих покриттів.

Плазмове напилення є одним з найбільш ефективних способів нанесення покриттів. Сутність плазмового напилення полягає в тому, що вихідний матеріал подається в високотемпературний плазмовий струмінь, де нагрівається, плавиться і у вигляді двофазного потоку наноситься на підкладку. При ударі і деформації відбувається взаємодія частинок з поверхнею основи, що приводить до формування покриття [21, 68].

Схему процесу плазмового напилення покриттів наведено на рис. 1.1.4. У плазмотронах електричний дуговий розряд, що генерується між анодом (мідь або графіт) і катодом (вольфрам), іонізує газ, який розширюється в атмосфері, утворюючи високотемпературний струмінь плазми з високою швидкістю і температурою 5000-10000 °С [4, 5, 23, 68, 69]. Вихідний матеріал в вигляді порошку подається в струмінь, прискорюючи частки і переміщаючи їх в напрямку поверхні виробу .

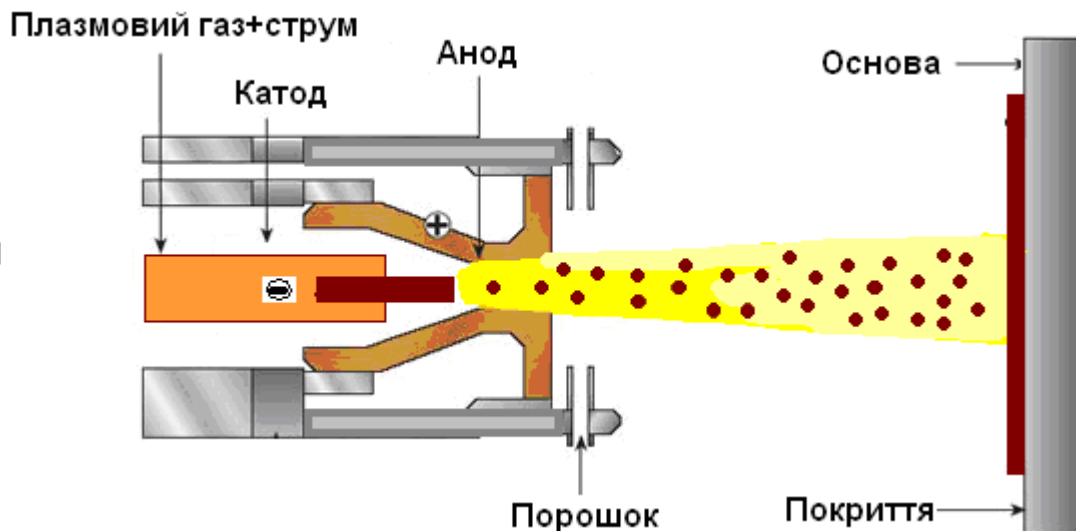


Рисунок 1.1.4 – Схема плазмового напилення покриттів

Плазмотрони працюють із сумішами таких газів, як Ar, Ar–H₂, Ar–He, Ar–OH–H₂, N₂ і N₂–H₂. Більшість плазмотронів має один катод; їх електрична потужність варіюється в діапазоні від 30 до 90 кВт. Для електричних потужностей в діапазоні 40-50 кВт, швидкість подачі порошку становить від 3 до 6 кг/год і ефективність осадження близько 50 %. Для плазмотронів високої потужності (250 кВт) витрати порошку можуть досягати 15–20 кг/год [68, 69].

Основні параметри процесу: дистанція напилення в діапазоні 60–130 мм; розмір частинок порошку в діапазоні 60–120 мкм; температура поверхні виробів не повинна перевищувати 100–200°C для уникнення залишкових напруг покриттях [2, 4, 9, 68, 69]. Як правило, пористість отриманих даним методом покриттів складає від 3 до 8%, вміст кисню в покриттях з металів або сплавів становить від 1 до 5%, адгезія покриттів досить висока (> 40-50 МПа) [2, 21, 70–73]. В роботах [74–76] встановлено, що обробка покриттів (відпал, лазерна обробка) після плазмового напилення може суттєво поліпшити їх якість.

На сучасному етапі розвитку техніки можливо наносити плазмові покриття у відкритій атмосфері (APS), в контрольованому інертному середовищі (IPS), в вакуумі (VPS) [2, 4, 21, 23, 68]. Ведуться роботи по розробці та впровадженню технологій нанесення покриттів методом мікроплазми [77–81] та надзвукового плазмового напилення [82, 83].

Метод плазмового напилення набув широкого поширення для отримання захисних покриттів з кераміки, металокераміки та самофлюсівних сплавів [45, 69]. Встановлено, що за рахунок поєднання металевої та тугоплавкої складових плазмові покриття з металокераміки характеризуються високим рівнем зносостійкості в умовах тертя ковзання та в абразивному середовищі [10, 11, 84–86].

Одним з перспективних напрямків розвитку технологій плазмового напилення є отримання наноструктурованих покриттів [45]. Покриття з дрібнодисперсних порошків і наноструктурованих матеріалів характеризуються нижчою пористістю, на порядок вищими механічними властивостями, вищою зносо- та корозійною стійкістю [87–90]. Завдяки розвитку нових методів отримання порошкових матеріалів для напилення та методів плазмового напилення можливо отримувати наноструктуровані покриття з розміром зерна менше 100 нм.

Загалом існує два підходи до отримання таких покриттів:

- 1) покриття з бімодальною структурою, в якій наночастинки вбудовані в основний об'єм матеріалу;
- 2) наноструктуровані покриття.

В першому випадку процес напилення таких покриттів аналогічний процесу отримання звичайних покриттів. Для нанесення таких покриттів широко використовують композиційні металокерамічні порошки, отримані методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) [90]. Завдяки високому рівню експлуатаційних властивостей наноструктурованих газотермічних покриттів з СВС-порошків така технологія вже використовуються для зміцнення та відновлення деталей машин в промислових масштабах («Metalspray» (США), «Union Technology» (США), «РАФАКО» (Польща)) [2, 11].

В другому випадку покриття отримують шляхом розпилення суспензії або розчину [91–93]. Суспензії складаються з твердих частинок (розмір частинок в діапазоні від декількох нм до 5 мкм), диспергованих в рідкому транспортному середовищі. Ведуться роботи по дослідженню процесів напилення суспензій, вдосконаленню складу рідини для приготування суспензій та вивченню

властивостей наноструктурованих покриттів [94–96], однак на даний час в промисловості широкого застосування ці технології не отримали.

Високошвидкісний повітряно-паливний (HVOF) метод напилення покриттів.
У високорозвинених країнах (США, Японія) високошвидкісне напилення практично повністю витіснило методи вакуумного плазмового напилення і дозволило відмовитися від неекологічних гальванічних покриттів [99].

Принципово методи HVOF нічим не відрізняються від газополумених, однак, завдяки особливостям конструкції пальника, в них досягаються дуже високі швидкості розпилення. Система HVOF використовує кисень і паливний газ, які подаються при високих тисках і швидкостях потоку в камеру змішування, де відбувається горіння (рис. 1.1.5). Порошок вводять через газ-носій (азот, аргон, гелій в камеру і нагрівають до розплавлення або напіврозплавленого стану. Підкладки та покриття повинні охолоджуватися під час розпилення.

Потужності HVOF-установок, що працюють з газами близько 100–120 кВт, і близько 300 кВт для установок, що працюють з рідиною. Ефективність осадження частинок приблизно 70 % при швидкості потоку порошку до 7,2 кг в годину для газів і до 12 кг/год при використанні рідкого палива. HVOF-покриття характеризуються низькою пористістю (1–6 %), високою адгезією до підкладки (приблизно від 60 до 80 МПа) і низьким вмістом оксидів (від 0,5 до декількох %) [5, 100–103].

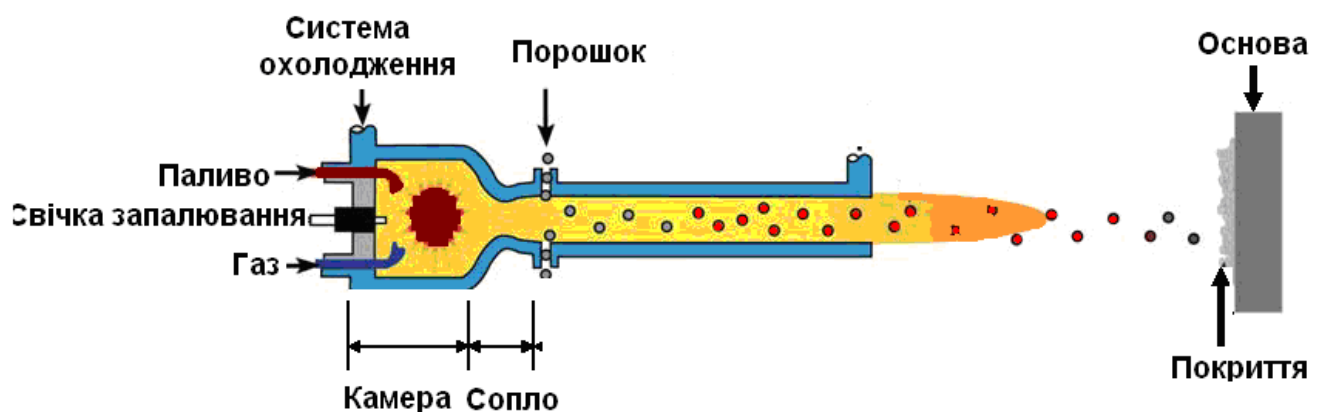


Рисунок 1.1.5 – Схема HVOF-установки для нанесення покриттів

Технологія HVOF використовується, в основному, для напилення металів, сплавів і металокераміки. Завдяки високій щільності покриттів, метод HVOF-напилення є одним з кращих для відновлення ресурсу деталей, що зазнають корозійно-ерозійний зносу [104–107].

Таким чином, необхідні експлуатаційні властивості газотермічних покриттів можуть бути забезпечені лише при використанні певного вихідного матеріалу в поєднанні з технологічним обладнанням і конкретними режимами напилювання. Склад і властивості вихідного матеріалу повинні бути узгоджені з можливостями нагрівання і прискорення частинок в конкретному пристрої для напилювання. При цьому на процес формування газотермічних покриттів найбільший вплив чинять два технологічних параметри: температура та швидкість частинок в потоці [108–111]. Значення цих параметрів суттєво варіюються для різних методів газотермічного напилення (рис. 1.1.5, табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Порівняльна характеристика методів газотермічного нанесення покриттів

Метод ГТН	Параметри газового потоку $T, ^\circ\text{C}/V, \text{ м/с}$	Потужність газового потоку, кВт	Температура нагріву частинок матеріалу, $T_{\text{max}}, \text{ C}$	Швидкість частинок матеріалу, м/с	Покриття	
					Пористість, %	Товщина, мкм
Газополумєневий (кисень, ацетилен, пропан)	3500 / 80-100	20	2500	50-100	10-12	100-2500
Високошвидкісний газополумєневий HVOF	2500-3000/	150-300	3300	200-1000	<2	50-2000
Плазмове напилення на відкритому повітрі	10000-15000	40-200	>3800	50-100	5-8	100-1500
Детонаційний	>4000 / >2500	-	-	750-1000	<2	100-400

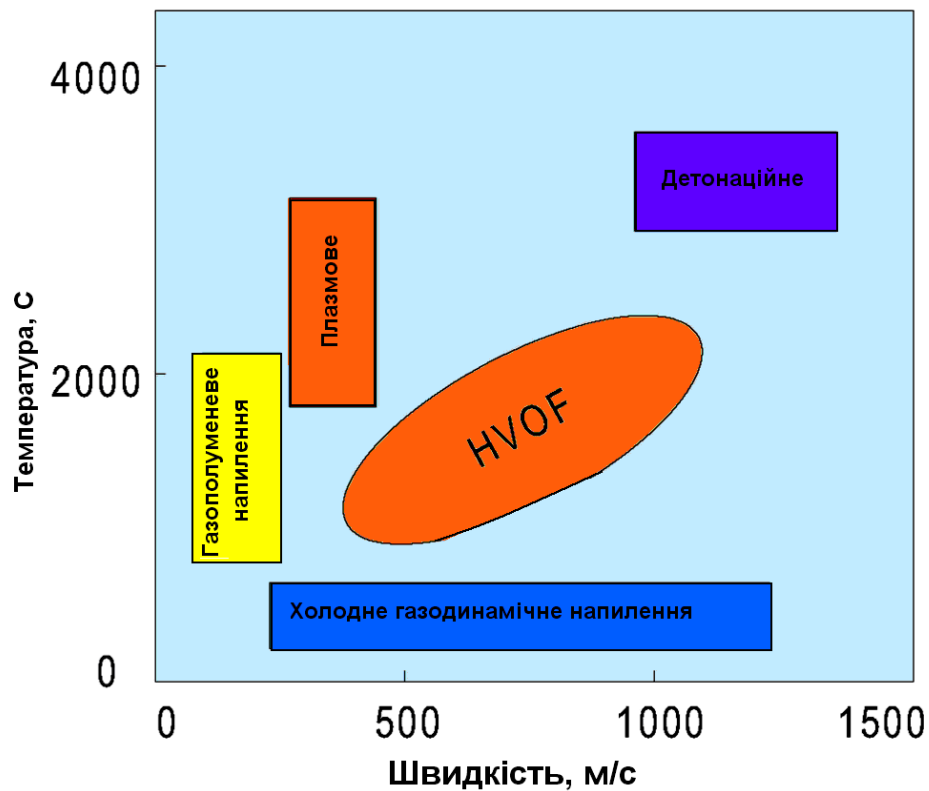


Рисунок 1.1.6 – Карта швидкостей і температур частинок порошку при газотермічному нанесенні покриттів

Різниця між кінетичними енергіями частинок обумовлює якісні відмінності структур та властивостей покриттів, отриманих різними методами газотермічного напilenня [65, 108–11]. Як правило, детонаційні покриття, на відміну від газополуменевих та плазмових, мають невелику закриту пористість (звичайно не вище 1%) і більшу міцність зчеплення з поверхнею оброблюваного виробу. Але в промисловості більш широко використовуються більш прості та дешевші методи плазмового та HVOF- напilenня.

Досвід застосування газотермічних покриттів довели їх ефективність для зміцнення та відновлення обладнання хімічної, нафтопереробної, харчової, машинобудівної, аерокосмічної галузей промисловості [1, 4, 5, 21, 26, 111].

Електроіскрове легування. Перспективним методом зміцнення робочих поверхонь деталей машин та механізмів є метод електроіскрового легування (ЕІЛ), який характеризується низькою енергоємністю, екологічною чистотою, забезпечує високу міцність зв'язку покриття з підкладкою в порівнянні з іншими

технологіями поверхневого зміцнення [112]. Сьогодні електроіскрові покриття успішно застосовуються для локального зміцнення та відновлення сільськогосподарської техніки, ріжучого інструменту, деталей поліграфічної промисловості, обладнання теплоенергетики, нафтогазової та бурової промисловості, інш. [113–123].

Електроіскрове легування є складним фізико-хімічним процесом, що відбувається при одночасному впливі значної кількості факторів. Фізична модель процесу ЕІЛ, викладена в роботах основоположників методу Б. Р. Лазаренко та Н. І. Лазаренко [124–126], полягає в наступному: при зближенні електродів напруженість електричного поля між ними збільшується і викликає пробій між електродного проміжку. В результаті електричного пробію міжелектродного проміжку виникає іскровий розряд, в якому потік електронів призводить до локального розігріву електроду (анода). Капля розплавленого металу відділяється від анода і рухається до катоду (деталь). На поверхні катоду під дією значних теплових навантажень відбуваються мікрометалургічні процеси (термомеханічні, гідродинамічні, дифузійні), за рахунок яких відбувається перемішування матеріалу катода та аноду при взаємодії з компонентами газового середовища, що сприяє високій адгезії між основою і шаром, що формується на її поверхні (рис.1.7).

В узагальненій моделі процесу ЕІЛ А. Д. Верхотурова [127–129] враховуються поверхневі явища на аноді і катоді, які полягають в руйнуванні електродів в рідкій, паровій і твердій фазах, виникнення між ними адгезійного зв'язку в момент контакту. В зоні дії іскри на катоді формується мікрощара, в якій відбувається перекристалізація матеріалів та їх фізико-хімічна взаємодія. В рамках цієї моделі покриття являє собою композиційний матеріал, який сформувався в результаті впливу іскрових розрядів, міжелектродного середовища і зворотного масопереносу, при якому утворюється вторинна структура на аноді, в результаті чого через деякий час обробки на підкладку переноситься вже не вихідний легуючий сплав, а композиційний матеріал, близький до складу легованого шару.

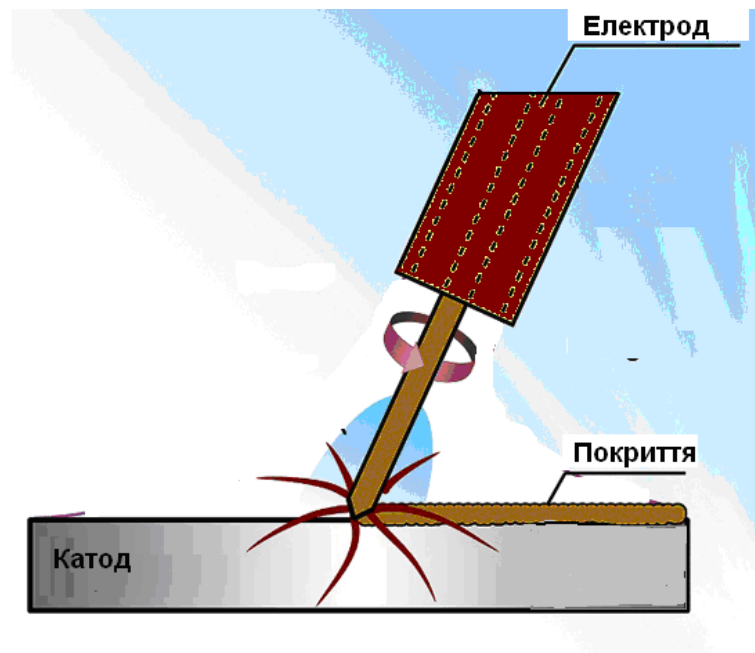


Рисунок 1.1.7 – Схема процесу електроіскрового легування

Отримані в результаті ЕІЛ-обробки поверхневі шари мають високу міцність зчеплення з основою (деталлю), забезпечують високий рівень експлуатаційних властивостей і тривалу працездатність. Особливістю ЕІЛ-покривтів є притаманна їм висока шорсткість та дискретна структура [130, 131]. Ефект дискретності покриття посилюється при ЕІЛ композиційною керамікою (без металевого сполучного) за рахунок формування на початковому етапі обробки сферичних глобул підвищеної твердості в порівнянні з поверхнею [132, 133].

Процес ЕІЛ реалізується за допомогою установок, які в залежності від конструкції дозволяють наносити покриття в ручному, механізованому або автоматизованому режимах. Це широкий клас обладнання різних найменувань, моделей, технічних характеристик і вартості. Установки для ЕІЛ випускають і ефективно використовують у багатьох технічно розвинених країнах світу: Electroarc, Mold Doctor (США); Tucadur 2000, Eroleg (Германія); SNPM1 (Франція); Depozitron, SparkDepo mod.500, 300, 200, MicroDepo mod.100, 140, (Японія); Cosmeca A.G., Carbidor (Швейцарія); Rocklinizer mod.500, mod.600, mod.1000 (Південна Корея); D9105A, D9110A, D9130A (Китай); Duromatic (Венгрія); ARC1, ARC2, ARC3 (Індія), ЕЛФА (Болгарія); ЭИЛВ-8 (Україна); UR-121,

ВЕКТОР24NL (Росія). Основна тенденція вдосконалення ЕІЛ-установок полягає в їх механізації та автоматизації для виконання певних завдань на виробничих підприємствах. Зокрема, вже сьогодні в США та Японії для зміцнення деталей на підприємствах авіакосмічної промисловості застосовуються автоматизовані комплекси електроіскрового легування, оснащені робототехнікою [134]. Вдосконалення установок для ЕІЛ також пов'язано з оптимізацією параметрів і забезпеченням енергетичної стабільності іскрових імпульсів, що залежить як від генераторів установок, так і електродних інструментів.

На даний час одним з основних напрямків, що визначає ефективність і масштабність застосування електроіскрових покриттів, являється розробка нових електродних матеріалів для забезпечення технологічності процесу і можливості отримання покриттів з високим рівнем фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. Традиційно для ЕІЛ застосовуються чисті метали (Мо, Сr), металеві сплави (Fe–Cr, Fe–C, Ni–Cr, Ni–Mo), графіт (ЕГ–2, ЕГ–4) та тверді сплави WC–Co та WC–TiC–Co [112, 130, 135–137].

При використанні електродів із матеріалів перших двох класів в багатьох випадках не вдається отримати покриття з необхідними високими експлуатаційними характеристиками. Покращення властивостей ЕІЛ-покриттів можна досягти шляхом застосування в якості електродів багатокомпонентних сплавів [138–144]. Встановлено, що в процесі електроіскрового легування сталі сплавами серійними сплавами типу Stellite чи ПГ-СРЗ формується покриття з гетерофазною дрібнодисперсною структурою, що забезпечує підвищення зносостійкості в 2–3 рази [142–144].

Для нанесення зносостійких покриттів в промисловості найбільш широко застосовуються ЕІЛ покриття з стандартних твердих сплавів [145–149]. Але електродні матеріали WC8–Co та WC8–TiC8–Co не завжди задовольняють вимогам технологічності нанесення ЕІЛ покриттів в зв'язку з їх високою ерозійною стійкістю і відповідно низьким коефіцієнтом масопереносу, а дефіцитність вольфраму ставить питання розробки безвольфрамових ЕІЛ-покриттів. Тому актуальним напрямком розвитку технологій електроіскрового є

розробка безвольфрамових композиційних електродних матеріалів системи «тугоплавка сполука – металева зв'язка», в яких можна керувати структурними ефектами і вибирати фазові складові, що дозволяє конструювати матеріал з необхідними експлуатаційними властивостями.

В якості основи для створення електродів перспективними є тугоплавкі сполуки титану, хрому та цирконію, які характеризуються високим рівнем фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей [150, 151]. При нанесенні електроіскрових покриттів з електродних матеріалів системи «тугоплавка сполука – металева зв'язка», металева фаза забезпечує технологічність процесу ЕІЛ, а включення тугоплавких сполук зміцнюють структуру покриттів.

Вплив матеріалу електрода визначається особливостями взаємодії з матеріалом підкладки. В загальному випадку в процесі ЕІЛ на поверхні деталі формується модифікований поверхневий шар, який являє собою гетерофазний матеріал, що складається з матеріалу основи та електродного матеріалу [152–155]. Варіюючи співвідношення тугоплавка складова – металева фаза можна отримувати покриття різної товщини та структури, а шляхом зміни технологічних параметрів ЕІЛ можна впливати на товщину та шорсткість покриттів [152–159]. Електроіскрові покриття з металокерамічних композиційних матеріалів характеризуються високим рівнем твердості та зносостійкості, що не поступається ЕІЛ-покриттям з твердого сплаву ВК-6 [160, 161].

Ведуться роботи по розробці технології електроіскрового легування виробів електродами з кераміки [162–169]. Нетрадиційними високотемпературними зносо- і корозійностійким матеріалами є композити на основі дибориду цирконію систем ZrB_2-AlN і ZrB_2-SiC , що відносяться до нового покоління електродних матеріалів для ЕІЛ [163–166]. Отримані електроіскрові покриття ZrB_2-AlN і ZrB_2-SiC характеризуються високим рівнем зносостійкості [163–165].

На даному етапі розвитку технологій можливим є нанесення ЕІЛ-покриттів на підкладки з титанових [145, 162–166, 169] та алюмінієвих сплавів [170–173], які

широко використовується в авіабудуванні. Для підвищення робочих характеристик твердосплавного ріжучого інструменту науково-практичний інтерес представляє дослідження процесу електроіскрового нанесення композиційної кераміки на сплави ВК [114, 168]. Принципову можливість легування кераміки керамічними електродами обґрунтовано в роботі [165]. Встановлено, що найбільший коефіцієнт масопереносу спостерігається у випадку коли тріщиностійкість матеріалу керамічного катоду вища ніж легуючого електроду.

Принципово новий підхід в технологічному процесі отримання електродів для ЕІЛ став можливим завдяки застосуванню технології самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) [173–176]. В роботі Аксенова Л.Б., Петрова В.М, інш. [173] було встановлено, що введення в шихту, отриману за допомогою технології СВС, тугоплавких нанодисперсних компонентів призводить до модифікації структури сплавів, що, в свою чергу, сприяє поліпшенню властивостей ЕІЛ покриттів та підвищує ресурс роботи інструментів. Авторами роботи [174] виявлено, ЕІЛ-покриття системи Ti-B-Al з СВС-електродів характеризуються невисокою шорсткістю та високою однорідністю поверхні. В роботі [175] в якості електродів використовували композиційні наноструктуровані СВС-матеріали системи $TiB_2-TiC-Al_2O_3-ZrO_2$. Показано, що в процесі ЕІЛ на поверхні покриття утворюються нанокристаліти, що призводить до суттєвого збільшення твердості та зносостійкості покриттів. Досвід застосування СВС-електродних матеріалів марки СТИМ-40НА (TiC-NiAl) на промислових підприємствах показав, що зміцнення поверхні сортопрокатних валків методом електроіскрового легування сприяє підвищенню їх зносостійкості в 3 рази [176].

Практичний інтерес також представляє дослідження процесу нанесення ЕІЛ-покриттів в комбінації з іншими методами: плазмовим напиленням, газофазовим осадженням, обробкою лазером, концентрованим сонячним випроміненням [76, 103].

Значний експериментальний і теоретичний матеріал, систематизований в результаті аналізу літературних джерел, дозволяє констатувати, що основні положення формування зносостійких покриттів полягають в реалізації гетерофазної структури, яка повинна задовольняти комплексу певних вимог: поєднувати високу міцність і достатню пластичність, малу чутливість до концентраторів напружень і деякі інші властивості, що може бути досягнуто в результаті сумісної взаємодії декількох механізмів зміцнення при створенні багатокомпонентних і багатофазних структур на робочих поверхнях. При цьому структурно-фазовий склад покриттів, їх механічні і експлуатаційні властивості корелюють з технологічними параметрами процесу відновлення.

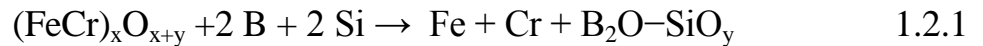
Отже, в даний час існує необхідність в розробці композиційних матеріалів та покриттів, в яких за рахунок вибору фазових складових можна керувати структурними ефектами, що дозволяє отримувати поверхні з необхідними для трибологічного контакту експлуатаційними властивостями.

1.2 Композиційні матеріали на основі самофлюсівних сплавів для нанесення зносостійких покриттів

Нанесення захисних покриттів на робочі поверхні деталей машин та механізмів дозволяє значно покращити фізико-механічні характеристики поверхневого шару, який найбільш інтенсивно сприймає зовнішні навантаження та вплив навколишнього середовища. В якості матеріалів для нанесення покриттів в промисловості широко використовують самофлюсівні сплави на основі нікелю чи заліза системи NiFeCrBSiC. Існує великий асортимент матеріалів цього класу, що випускаються провідними вітчизняними і закордонними фірмами, такими як Sulzer Metco (Швейцарія), Castolin Eutectic (Швейцарія), Höganäs (Швеція), ВАТ «Полема» (Росія) [16–18].

Самофлюсівні сплави являють собою багатокомпонентну систему на основі нікелю чи заліза з добавками різних легуючих компонентів. До складу самофлюсівних сплавів на основі нікелю та заліза входять такі елементи як бор, кремній, вуглець, хром. Бор і кремній утворюють з нікелем і хромом легкоплавкі

евтектики (Ni–Ni₃Si, Ni–Ni₃B) з температурою плавлення 950÷1080 °С, а також відновлюють окисні плівки на поверхні частинок порошку з утворенням боросилікатних шлаків, які при оплавленні покриттів спливають на поверхню:



В результаті взаємодії хрому з бором та вуглецем утворюються карбіди (Cr₂₃C₇, Cr₇C₃, Cr₃C₂), бориди (CrB, CrB₂, Cr₃B₅) та карбобориди хрому ((Ni,Fe)₃(B,C)). В залежності від складу порошку та способу отримання покриття також можливе утворення, Ni₂B, Ni₃Fe і Ni₃Si. Загалом, формування тих чи інших фаз в самофлюсівних сплавах залежить від вихідного компонентного складу сплавів, в першу чергу від кількості хрому та кремнію [15]. Крім того, самофлюсівні сплави в невеликих кількостях можуть містити добавки фосфору, кобальту, міді, марганцю, молібдену, ванадію, вольфраму [16–20].

В процесі експлуатації покриттів з самофлюсівних сплавів тверді зерна боридів нікелю та хрому та карбідів хрому сприймають навантаження в процесі тертя і забезпечують високу зносостійкість, а пластична нікелева матриця перерозподіляє напруження та запобігає крихкому руйнуванню матеріалу покриттів. Різне співвідношення компонентів сплаву Ni(Fe)CrBSiC дозволяє варіювати рівень твердості (від 90÷100 HRB до 18-62 HRC) і одночасно забезпечити високу пластичність завдяки нікелевої основі [15, 21]. Покриття з самофлюсівних сплавів характеризуються досить високим рівнем зносостійкості, стійкі в умовах газової корозії, в прісній і морській воді, сольових розчинах, нафтовмісних середовищах, та інших агресивних середовищах [4, 9, 19, 181].

В промисловості покриття з самофлюсівних сплавів найчастіше наносять методами газопорошкової наплавки або газотермічного напилення [181–185]. Роботи [183–185] присвячено вивченню особливостей формування структури плазових, газополуменевих та HVOF-покриттів з самофлюсівних сплавів. Виявлено, що вибір методу нанесення покриттів суттєво впливає на структуру і властивості покриттів: модуль Юнга, адгезію, мікротвердість та зносостійкість. Зокрема, в роботі [185] встановлено, що найбільш високим рівнем фізико-

механічних властивостей характеризується HVOF-покриття порівняно з покриттями, нанесеними методами плазмового та газополуменевого напилення.

На думку авторів робіт [185–186] на формування структури покриттів з самофлюсівних сплавів в процесі газотермічного напилення впливає розмір частинок порошку, їх швидкість та температура в робочому потоці. При вивченні особливостей нанесення та зношування детонаційних покриттів з самофлюсівного сплаву ПГ-СРЗ виявлено, що рахунок малих розмірів частинок (30–60 мкм) та високої швидкості частинок в струмені детонаційні покриття мають щільну дрібнодисперсну структуру, яка забезпечує високу зносостійкість в умовах тертя ковзання [187].

Ведуться роботи з нанесення самофлюсівних покриттів методами лазерного [188–191] та електроіскрового легування [144]. Роботи [193–195] присвячено порівнянню структури та властивостей покриттів з самофлюсівних сплавів, отриманих методами лазерного легування та газотермічного напилення. За результатами роботи [195] самофлюсівні покриття, нанесені методом лазерного легування, характеризуються вищою зносостійкістю порівняно з покриттями, отриманими методами газополумяного напилення або газополумяного напилення з наступною обробкою лазером. Крім того, було встановлено, що обробка лазером поверхні газотермічних покриттів з самофлюсівних сплавів FeNiCrSiBC є ефективним способом підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей газотермічних покриттів, що пояснюється збільшенням розмірів карбідів, боридів та карбоборидів в структурі покриття [196].

Зносостійкість покриттів з самофлюсівних сплавів досягається за рахунок утворення твердих зерен боридів і карбідів [183, 192, 194]. Однак, в екстремальних умовах експлуатації (високі швидкості, навантаження та температури) розміру та кількості твердих частинок в структурі покриттів FeNiCrBSiC недостатньо для запобігання адгезійної взаємодії з матеріалом контртіла чи абразивному зносу [196]. Триботехнічні властивості NiCrSiBC покриттів можуть бути значно поліпшені шляхом введення до сплаву частинок карбідів та боридів тугоплавких сполук, які характеризуються високим рівнем твердості.

В промисловості набули поширення покриття на основі NiCrBSiC сплавів з добавками карбіду вольфраму [9, 16–18]. Вивчення впливу кількості, розміру та розподілу частинок WC на мікроструктуру та зносостійкість покриттів на основі самофлюсівного сплаву NiCrBSiC, отриманих методами газотермічного напилення, газопорошкової наплавки та лазерного легування проводились в роботах [197–206]. Встановлено, що додавання WC частинок призводить до збільшення зносостійкості NiCrBSiC покриттів, але внаслідок катастрофічного окислення карбіду вольфраму при високих температурах такі покриття не доцільно використовувати при температурах вище 450 °C [206].

В якості добавок до самофлюсівних сплавів також використовують карбід титану TiC [207–211], карбід хрому Cr₃C₅ [212, 213]. Виявлено, що збільшення вмісту тугоплавких карбідів в структурі покриттів на основі самофлюсівних сплавів призводить до збільшення твердості покриття та зносостійкості.

В роботах [214–216] в якості зміцнюючої добавки запропоновано використовувати оксидну кераміку. Зокрема, авторами статті [214] вивчено вплив розміру та кількості частинок оксиду алюмінію на мікроструктуру, твердість та абразивний знос плазмового покриття зі сплаву NiCrBSi. Встановлено, що фазовий склад покриттів з різною кількістю добавок частинок Al₂O₃ подібний (NiSi, Ni₃B, Cr₃C₂ і Ni₃₁Si₁₂), але при цьому морфологія, розподіл та розмір фаз в структурі покриттів суттєво відрізняється. Слід відмітити, що застосування частинок Al₂O₃ для змінення покриттів на основі самофлюсівних сплавів може призвести до погіршення когезії покриття за рахунок поганого змочування оксидної кераміки металевими сплавами.

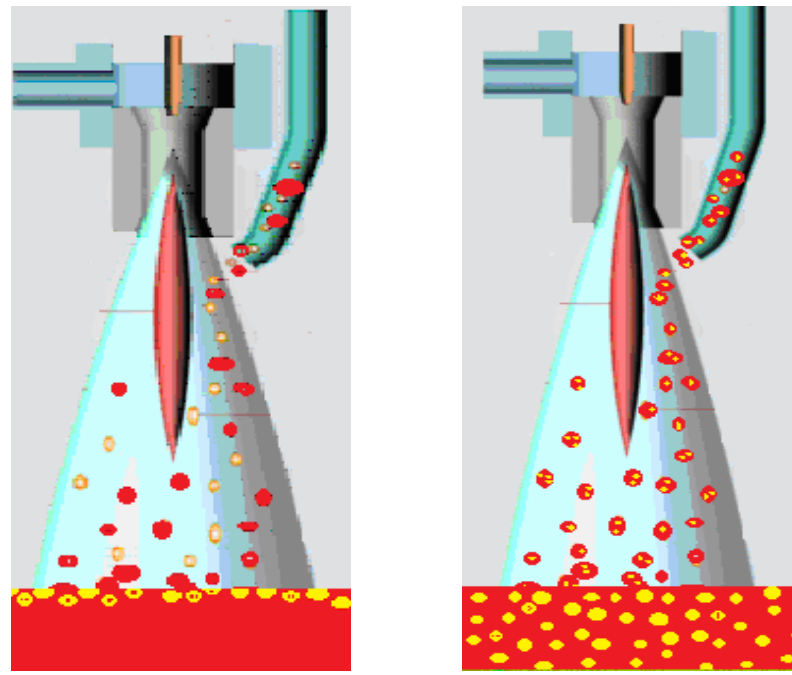
Тугоплавкі бориди (TiB₂, ZrB₂ та CrB₂) є найбільш перспективними добавками до самофлюсівних сплавів, оскільки характеризуються високою температурою плавлення, високим рівнем твердості та зносостійкості, стійкістю до окиснення до 700 °C та малою густиною [151, 217].

В роботах [10, 11] виявлено, що HVOF покриття Ni(Cr)–TiB₂ характеризується вищою зносостійкістю в порівнянні з покриттям з промислового порошку Cr₃C₂–Ni(Cr). Газотермічні покриття з частинками дибориду титану також

мають більшу зносостійкість в порівнянні з покриттями, зміцненими частинками TiC [218]. Про перспективність застосування частинок тугоплавких боридів для підвищення зносостійкості покриттів з самофлюсівних сплавів свідчать також роботи [219–221]. Вплив добавок тугоплавких боридів на структуру і властивості покриттів з самофлюсівних сплавів було досліджено в роботах [222–226]. Встановлено, що введення частинок дибориду титану сприяє суттєвому підвищенню зносостійкості покриттів.

Сьогодні найбільш типовими методами введення тугоплавких сполук до самофлюсівних сплавів є приготування механічних сумішей або конгломерування порошків на органічній зв'язці [2, 4, 9, 19]. Дані методи є найбільш простими та дешевими, але при цьому мають суттєві недоліки. Частинки самофлюсівного сплаву та тугоплавких сполук мають різну густину, гранулометричний склад, морфологію, теплофізичні характеристики. При напиленні конгломерованих порошків, органічна зв'язка вигорає під дією високих температур, що також призводить до сегрегації частинок самофлюсівного сплаву та тугоплавких сполук в процесі напилення, і як наслідок – до формування нерівномірної структури покриттів (рис. 1.2.1 а).

В роботі [227] запропоновано альтернативний метод виготовлення композиційного порошкового матеріалу на основі дибориду титану, який полягає в конгломеруванні порошків рідкофазним спіканням в вакуумі з подальшим подрібненням і класифікацією. За рахунок процесів змочування і контактної взаємодії при спіканні забезпечується високий адгезійний зв'язок частинок зміцнюючої добавки з матричним сплавом. Це дозволяє уникнути сегрегації компонентів композиційних порошкових матеріалів і отримати структуру покриттів з рівномірним розподілом компонентів (рис. 1.2.1 б). Такий метод є більш трудомістким, але його суттєвою перевагою є можливість керувати процесом формування структури покриттів ще на стадії отримання порошків. Окрім того, при спіканні у вакуумі вихідні компоненти порошкових матеріалів очищуються від оксидних плівок, які погіршують когезійний зв'язок у покриттях.



a

б

a – порошки, конгломеровані на органічній зв'язці;

б – порошки, отримані методом рідкофазного спікання

Рисунок 1.2.1 – Схема газотермічного напилення покриттів

Авторами роботи [228] метод рідкофазного спікання було застосовано для виготовлення порошків композиційного матеріалу системи TiCrC–FeCr. Плазмові покриття з отриманих порошків TiCrC–FeCr характеризуються рівномірною структурою, що забезпечує високу зносостійкість в умовах тертя ковзання без мастила та в умовах абразивного зношування.

Таким чином, метод рідкофазного спікання в вакуумі є перспективним для виготовлення композиційних порошкових матеріалів типу твердих сплавів та на основі серійних евтектичних самофлюсівних сплавів з добавками тугоплавких сполук. Для максимальної реалізації властивостей зносостійких покриттів необхідною умовою при створенні композиційних порошкових матеріалів методом рідкофазного спікання в вакуумі є забезпечення надійного з'єднання наповнювача і металевої матриці, що можливо за умови гарного змочування в системі "тугоплавка сполука – металевий сплав".

1.3 Контактна взаємодія тугоплавких сполук з розплавленими металами і сплавами

Процеси змочування та міжфазної взаємодії в системах "тугоплавка сполука – металевий сплав" відіграють ключову роль при отриманні композиційних металокерамічних матеріалів методом рідкофазного спікання. Вибір структурних складних нових композиційних матеріалів для покриттів з керованою структурою повинен проводитись з врахуванням кінетики змочування та контактної взаємодії тугоплавких сполук з металевими сплавами.

Значний внесок у розвиток фізико-хімічних принципів створення металокерамічних матеріалів шляхом вивчення закономірностей змочування та контактної взаємодії тугоплавких сполук з металами та їх сплавами зробили вчені Г. В. Самсонов, П. С. Кислий, Ю. В. Найдич, А. Д. Панасюк, О. П. Уманський (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України) [13, 14, 229–232], І. М. Спиридонова та О.В. Сухова (Дніпропетровський національний університет ім. О.Гончара) [232, 236]. Питаннями сумісності структурних складових композиційних металокерамічних матеріалів займаються вчені А. Пасероне, Ф. Валензе та М. Муоло (Італія), Н. Еустатопулос (Франція), Н. Собчак (Польща), К. Ногі (Японія), Г. Кумар (Індія), М. Айзенштейн, М. Фроумін (Ізраїль) [237–245].

При створенні композиційних металокерамічних матеріалів на основі тугоплавких сполук з металевими зв'язками керуються принципами, розробленими П. С. Кислим та А.Д. Панасюк [13, 14], які полягають в наступному:

1. Утворення нульових контактних кутів змочування тугоплавкої сполуки металевим сплавом.

2. Відсутність активної хімічної взаємодії між тугоплавкою сполукою і металевим сплавом, що призводить до утворення нових хімічних сполук.

Змочування – це процес розтікання рідини по поверхні твердого тіла за рахунок зменшення вільної енергії при збільшенні площі контакту рідкої і твердої фаз. Змочування в системах "тугоплавка сполука – металевий сплав"

визначають за кінцевим контактним кутом θ , який відповідно до рівняння Юнга [234] пов'язаний з міжфазною енергією на межі розділу ($\sigma_{\text{тр}}$) і поверхневим натягом твердої ($\sigma_{\text{тг}}$) і рідкої ($\sigma_{\text{рг}}$) фаз (рис. 1.2.1):

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тр}}) / \sigma_{\text{рг}} \quad (1.3.1)$$

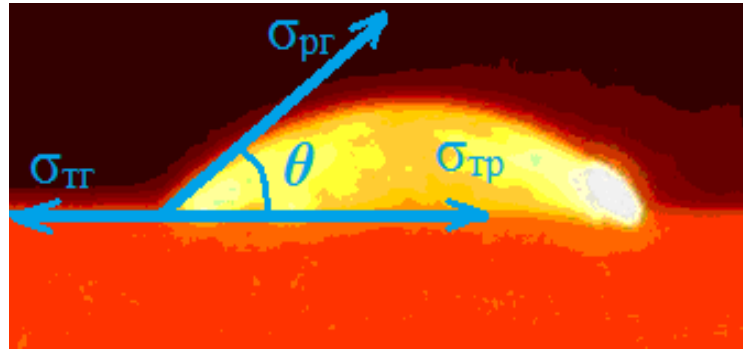


Рисунок 1.3.1 – Схема векторів поверхневих натягів $\sigma_{\text{рг}}$, $\sigma_{\text{тр}}$ и $\sigma_{\text{тг}}$ для системи «тверде тіло – рідина»

В процесі змочування рідина, деформуючись, утворює такий контактний кут змочування, за якого вектори $\sigma_{\text{тр}}$, $\sigma_{\text{тг}}$ і $\sigma_{\text{рг}}$ урівноважуються. Застосовуючи принцип Даламбера для будь-якого моменту часу можна записати (для проєкцій векторів на горизонтальну вісь):

$$\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тр}} = \sigma_{\text{рг}} \cdot \cos \theta \quad (1.3.2)$$

Робота адгезії, тобто енергія відриву рідкого сплаву від поверхні твердої фази визначається із співвідношення [236]:

$$W_A = \sigma_{\text{рг}} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (1.3.3)$$

Міжфазний натяг на межі “тверде-рідке” визначається із співвідношення:

$$\sigma_{\text{тр}} = \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{рг}} \cdot \cos \theta \quad (1.3.4)$$

Для виявлення особливостей контактної взаємодії на межі тверда сполука – металевий сплав вивчають зону міжфазної взаємодії зразка після змочування методами мікрорентгеноспектрального аналізу [234, 235, 237].

Вивченню закономірностей змочування тугоплавких боридів IV-VI груп металами та сплавами присвячено багато робіт. З метою систематизації

отриманих даних останнім часом було зроблено декілька досить ґрунтовних оглядів літературних джерел [237–245].

За даними літературних джерел [229, 230, 232, 246–249] при змочуванні дибориду титану залізом контактні кути лежать в діапазоні 0–62°. Механізм контактної взаємодії в системі TiB_2-Fe пов'язаний з розчиненням дибориду титану в сплаві, при цьому в зоні каплі відбувається утворення боридів заліза та евтектики [229]. Отже, залізо для даної системи є дуже активним хімічним елементом, який призводить до утворення нових хімічних сполук, що в кінцевому результаті призведе до крихкості матеріалу. Покращити змочування та зменшити інтенсивність хімічної взаємодії можливо шляхом введення до заліза різних легуючих добавок.

Дослідження зони взаємодії в системах $TiB_2-Fe(Co, Ni)$ показало наявність багатофазної структури, яка складається із боридної фази, фази на основі заліза і евтектики, розподіленої по границям зерен основних фаз. Рентгеноструктурний аналіз контактної зони взаємодії встановив присутність бориду титану, параметри решітки якого близькі до вихідного і бориду заліза Fe_2B . Робота адгезії для системи $TiB_2-Fe(Co, Ni)$ змінюється в межах 2600–3600 мДж/м² [247].

В [246] вивчали змочування дибориду титану сплавами (Fe–50%Ni). Встановлено, що із збільшенням температури і часу витримки значення контактних кутів зменшуються. Авторами роботи [247] вивчався вплив нікелю і міді на кінетику змочування TiB_2 сплавами Fe–Si. Встановлено, що введення до феросиліцію легуючих добавок міді сприяє покращенню змочування дибориду титану. В інтервалі концентрацій 1–15 % нікелю і при 75% міді величина контактного кута $\theta=21-30^\circ$. Для концентрацій 20–60%Cu спостерігається збільшення контактного кута, хоча і в цьому випадку він дещо нижчий ($\theta=50^\circ$), ніж для чистого феросиліцію ($\theta=92^\circ$). Добавки нікелю в концентраційному діапазоні 10–30% суттєво знижують величину контактного кута змочування дибориду титану феросиліцієм. (табл. 1.5).

Дослідження змочування дибориду титану розплавленим нікелем показали, що в середовищі гелію Ni розтікається по поверхні TiB_2 , утворюючи контактний кут $\theta=39^\circ$ [249], в аргоні – $\theta=64-72^\circ$ [250]. Авторами роботи [251] виявлено, що у вакуумі нікель розтікається по поверхні TiB_2 з утворенням контактного кута $\theta=62^\circ$. За даними роботи [252] значення контактного кута для системи TiB_2-Ni складає 46° . Дещо менші значення контактного кута ($\theta=20^\circ$) змочування дибориду титану нікелем приводяться в роботі [253]. В роботах [251, 252] виявлено, що в системі TiB_2-Ni відбувається розчинення дибориду титану та хімічна взаємодія з утворенням нових сполук Ni_xB . Такий механізм контактної взаємодії було підтверджено і в більш сучасних роботах, виконаних з застосуванням мікрорентгеноспектрального аналізу [237, 254].

Введення легуючих добавок до нікелю суттєво впливає на процеси контактної взаємодії при змочуванні дибориду титану сплавами на основі нікелю. На основі термодинамічних розрахунків систем Ni-B-X (X = Ti, Zr, Hf) було встановлено, що добавки бору до нікелю сприятимуть зменшенню інтенсивності процесів розчинення тугоплавких боридів [255–258]. Експериментальні дослідження змочування та контактної взаємодії тугоплавких боридів ZrB_2 , HfB_2 та TiB_2 зі сплавами на основі нікелю довели ефективність добавок бору для зменшення інтенсивності міжфазної взаємодії в системах $MeB_2-(Ni-B)$ [237, 259–261]. При температурі $1520^\circ C$ сплави на основі нікелю з 17 та 50 ат.% бору розтікаються по поверхні дибориду цирконію з утворенням контактного кута $\theta\sim 10^\circ$, при цьому було виявлено зменшення інтенсивності розчинення тугоплавкої підкладки в сплаві [259]. Сплав Ni50B50 не взаємодіє з диборидом титану, але проникає вглиб тугоплавкої підкладки по границях зерен TiB_2 , утворюючи зону взаємодії глибиною близько 200 мкм [260].

При введенні до нікелю невеликих добавок кремнію (до 1 %) на поверхні дибориду титану утворюється контактний кут $\theta=15^\circ$. Зі збільшенням вмісту кремнію в сплаві до 15% спостерігається зменшення кута до 0° . Подальше збільшення вмісту кремнію в сплаві на основі нікелю до 20% призводить до

збільшення контактного кута до 10° . Введення до нікелевого сплаву вуглецю навпаки призводить до збільшення кутів змочування [261, 263].

В роботі [264] було вивчено контактну взаємодію боридів TiB_2 , ZrB_2 , WB_2 з хромом при високих температурах. Виявлено, що плавлення хрому в системах MeB_2-Cr розпочинається при температурі $1600^\circ C$, що нижче температури плавлення чистого хрому ($1857^\circ C$). При $1600^\circ C$ хром розтікається по поверхні бориду титану, утворюючи на його поверхні кут $\theta=45^\circ$. Підвищення температури до $1950^\circ C$ призводить до покращення змочування ($\theta=15^\circ$). Система TiB_2-Cr характеризується інтенсивною хімічною взаємодією з утворенням в зоні міжфазної взаємодії евтектичної структури. При тривалій витримці зразка TiB_2-Cr при високих температурах розпочинається процес затвердіння каплі, що автори робіт [237, 238] пояснюють можливим утворенням нових твердих сполук в системі $X-Cr-B$ ($X = Ti, Zr$).

Диборид титану активно взаємодіє з рідким кремнієм з утворенням невеликих контактних кутів ($\theta=34^\circ$ [250], $\theta=15^\circ$ [262]). Дослідження системи TiB_2-Si показало, що борид практично не змочується міддю, але введення в мідь добавок Ti, Zr, V сприяє зменшенню контактних кутів змочування [265, 266]. В роботі [263] вивчали взаємодію рідкого кобальту з диборидом титану. Встановлено, що контактні кути у вакуумі складають $\theta=3-20^\circ$, в аргоні – $\theta=64^\circ$.

Дослідження закономірностей контактної взаємодії CrB_2 із залізом та його сплавами проводилось в роботах [246–248, 268] (табл. 1.3). Показано, що в середовищі аргону чисте залізо змочує підкладку CrB_2 з утворенням нульових та близьких до нульових контактних кутів змочування ($\theta=5-10^\circ$), а у вакуумі при температурі $1540^\circ C$ $\theta=30^\circ$ [246, 247, 268]. Методом рентгенофазового аналізу виявлено утворення в системі CrB_2-Fe твердого розчину заліза в бориді хрому та бориді заліза.

При змочуванні CrB_2 сплавом $FeSi$ контактний кут збільшується і становить 40° [247]. Введення в сплав $FeSi$ нікелю (1–5 %) веде до зниження кута змочування до $\theta=26^\circ$, а при 10%Ni контактний кут $\theta=21^\circ$. Подальше

збільшення вмісту нікелю призводить до незначного збільшення контактного кута змочування. Введення до сплаву FeSi легуючих добавок міді в концентраційному діапазоні 2–10 % призводить до зниження кутів змочування, $\theta=15\text{--}26^\circ$. Подальше збільшення вмісту міді в сплаві до 24 % приводить до погіршення змочування ($\theta=35^\circ$), хоча при 40%Cu контактний кут $\theta=20^\circ$.

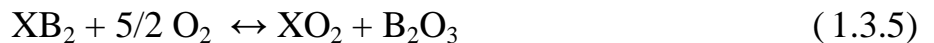
Розплавлений нікель розтікається по поверхні бориду хрому протягом 5-10 хвилин з утворенням контактного кута 20° [233]. Мікроструктурний аналіз зони контактної взаємодії виявив дві фази: одна фаза на основі нікелю з мікротвердістю 10 ГПа, а друга – з 33 ГПа, що в 2 рази перевищує мікротвердість вихідного бориду хрому. Методом РФА було підтверджено утворення нового складного бориду Cr_2NiB_4 . При вивченні системи Cr–B–Ni було виявлено можливість утворення потрійних боридів $\text{Cr}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{B}_4$ [269]. Утворення складних боридів Cr_3NiB_6 та $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$ було встановлено методом мікрорентгеноструктурного аналізу в роботі [280]. Механізм утворення складних боридів нікелю хрому автори пояснюють наступним чином: в каплі системи $\text{CrB}_2\text{--Ni}$ спочатку розчиняється бор з утворенням бориду Ni_3B , в якому потім розчиняється хром.

В роботі [246] встановлено, що сплав Fe–50%Ni розтікається по поверхні дибориду з утворенням контактного кута 4° . Сталь ШХ15СГ досить погано змочує CrB_2 ($\theta = 54^\circ$) [278]. При змочуванні бориду хрому сплавами Ni(70– 99 %) – FeSi на поверхні тугоплавкої підкладки формується кут $\theta=22\text{--}20^\circ$ [247].

Вплив легуючих добавок на процеси змочування в системах "тугоплавка сполука - металевий сплав" можна пояснити зміною $\sigma_{\text{тг}}$ або $\sigma_{\text{рг}}$ [233]. В роботах [236, 271] покращення змочування тугоплавких підкладок пояснюють утворенням нових сполук на міжфазній межі, які краще змочуються сплавом. Крім того, легуючі добавки можуть сприяти зменшенню оксидної плівки, яка існує на поверхні диборидів і перешкоджає процесу розтікання рідини.

В наукових дослідженнях, виконаних протягом останніх 10–15 років, вказується на суттєвий вплив оксидних сполук, що утворюються на поверхні

тугоплавких боридів, на процеси змочування [236, 239, 249]. Відомо, що дибориди вступають в реакцію з киснем повітря за реакцією:



Оксиди погіршують змочування тугоплавких сполук металами, а отже досягнути змочування в системі "тугоплавка сполука-металевий сплав" необхідно зруйнувати оксидну плівку.

Для створення зносостійких матеріалів та покриттів перспективним є також системи "TiC – металевий сплав". Залізо найбільш інтенсивно взаємодіє з TiC в вакуумі при температурах 1500–1550 °C [271], утворюючи контактні кути $\theta=14\text{--}30^\circ$, робота адгезії складає 3400–3700 мДж/м². Процес змочування в значній мірі залежить від газового середовища. Так, в середовищі водню контактний кут складає 49°, а в аргоні – 125°. Залізо змочує карбід в вакуумі, утворюючи кут, рівний 14°.

Вплив добавок вуглецю на змочування в системі TiC–(Fe–C) визначався в роботі [272]. Встановлено, що зі збільшенням вмістом вуглецю сплави Fe–C гірше змочують карбідну підкладку.

В роботі [230] вивчали міжфазну взаємодію карбіду титану із сплавами Fe–Si, Fe–Cr, Fe–Ni. При 1500 °C Сплави Fe–Si (1–5,4%Si) взаємодіють з TiC із утворенням евтектики. Із збільшенням вмісту кремнію в сплаві зменшується контактний кут змочування і збільшується кількість евтектики. В карбіді титану розчиняється до 1 % Fe і 0,2 % Si. Введення хрому в залізо (до 16 %) сприяє зменшенню контактних кутів до 30–34°. Збільшення вмісту хрому до 26 % приводить до збільшення кута змочування до 52°. Показано, що в карбіді титану розчиняється 0,6–1,7 % заліза і 0,5–0,9% хрому. До 1 % Ti розчиняється в рідкому сплаві. Введення нікелю в залізо сприяє зменшенню контактного кута змочування. При добавках до 12 % нікелю до заліза кут змочування карбіду титану суттєво не змінюється ($\theta=37\text{--}38^\circ$), при збільшенні вмісту Ni в сплаві до 30% значно збільшується адгезія сплаву до карбіду титану, а контактний кут становить 11°. [273]. Таким чином, добавки Si, Cr, Ni, введені в залізо, покращують

його адгезію до карбіду титану, а також сприяють змочуванню та формуванню гетерофазної дрібнозернистої структури контактної зони взаємодії.

Взаємодія TiC з розплавленими сталями і чавунами вивчалась в роботі [274–276]. Легування сталі хромом, марганцем, нікелем, титаном в невеликих кількостях практично не впливає на поверхневі властивості. Сплав ДІ-1, який містить до 15 % хрому найбільш інтенсивно змочує карбід титану, утворюючи кінцевий контактний кут 58° .

Нікель змочує TiC у вакуумі з утворенням кінцевих контактних кутів $\theta=20\text{--}30^\circ$, а у середовищі захисних газів (аргоні, водні, гелії) – $\theta=15\text{--}32^\circ$ [251, 271, 277]. Введення в нікель до 10 % Ti, V, Cr, Mn, Zr сприяють зниженню кута змочування до $5\text{--}9^\circ$ [234, 278]. Сплави Ni–Mo змочують карбід титану з утворенням $\theta=15^\circ$. Добавки ніобію до нікелю приводять до повного змочування карбіду титану. При введенні у нікель невеликих добавок фосфору (до 1,5 %) [229], який проявляє поверхневу активність, утворюються нульові контактні кути змочування карбіду титану.

1.4 Постановка мети та наукових задач дослідження

На основі аналізу літературних даних встановлено, що нанесення на робочі поверхні деталей захисних покриттів є ефективним способом покращення їх експлуатаційних характеристик, що призводить до суттєвого підвищення ресурсу роботи машин. Для забезпечення технологічності процесів нанесення покриттів доцільно використовувати металокерамічні матеріали з вмістом металевої фази не менше 40%.

Для отримання композиційних порошкових матеріалів системи "тугоплавка сполука - металевий сплав" для газотермічного напилення покриттів перспективним є метод рідкофазного спікання в вакуумі, в процесі якого забезпечується міцний адгезійний зв'язок тугоплавкої та металевої фаз. При цьому процеси змочування та міжфазної взаємодії визначають структуру, а отже і експлуатаційні властивості покриттів. За рахунок вибору фазових складових

можна цілеспрямовано керувати структурними ефектами, що дозволяє отримувати поверхні з необхідними триботехнічними властивостями для заданих умов експлуатації.

Тому при розробці композиційних порошкових матеріалів для нанесення покриттів теоретичний та практичний інтерес представляє вивчення механізмів контактної взаємодії в системі "тугоплавка сполука – металевий сплав". Незважаючи на значну кількість наукових робіт по дослідженню закономірностей змочування та міжфазної взаємодії між тугоплавкими сполуками та металевими сплавами в компактних матеріалах, відсутні узагальнюючі дані щодо впливу процесів контактної взаємодії при створенні композиційних порошкових матеріалів матричної структури для нанесення покриттів.

Для таких матеріалів не завжди справедливим є принцип Кислого П. С. та Панасюк А. Д. [13, 14]. про відсутність взаємодії між компонентами, адже в результаті хімічної взаємодії можуть утворюватися нові сполуки в вигляді боридів та карбідів, які сприяють підвищенню зносостійкості покриттів.

Зокрема, ідею про хімічну взаємодію з утворенням твердих боридних та карбідних сполук закладено в серійних самофлюсівних евтектичних порошкових матеріалах, які широко використовуються в промисловості для нанесення захисних покриттів методами газотермічного напилення. Ці сплави є перспективними в якості основи для створення нових композиційних порошкових матеріалів для зносостійких покриттів.

Ідею про позитивний вплив хімічної взаємодії може бути реалізовано і при створенні композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$. В процесі рідкофазного спікання композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ можливе формування *in-situ* високотвердих боридів заліза-молібдену, які сприяють підвищенню зносостійкості покриттів.

З огляду на вищесказане, актуальність роботи визначається необхідністю створення наукових основ розробки композиційних порошкових матеріалів методом рідкофазного спікання в вакуумі для нанесення зносостійких покриттів.

Мета роботи – розробка концепції створення нових композиційних матеріалів системи «сплав на основі Ni(Fe) – MeB₂» з керованою структурою для нанесення покриттів з підвищеним рівнем зносостійкості шляхом дослідження закономірностей впливу їх структурно-фазового складу на механізми зношування.

Для досягнення поставленої мети вирішуються наступні завдання:

1. Визначення закономірностей змочування і особливостей міжфазної взаємодії в системах TiB₂–(Fe–Mo), MeB₂–NiFeCrSiBC для вибору структурних складових композиційних порошкових матеріалів.

2. Встановлення впливу кількості добавок тугоплавких боридів титану і хрому на особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів та покриттів.

3. Оптимізація технологічних параметрів отримання розроблених композиційних порошкових матеріалів методом рідкофазного спікання в вакуумі та нанесення покриттів з них методами газотермічного напилення та електроіскрового легування.

4. Вивчення впливу структурно-фазового складу розроблених газотермічних та електроіскрових покриттів системи TiB₂–(Fe–Mo) на зносостійкість в умовах абразивного зношування.

5. Дослідження впливу добавок тугоплавких боридів титану та хрому на зносостійкість газотермічних покриттів на основі самофлюсівних сплавів NiFeCrBSiC шляхом вивчення механізмів зношування покриттів в умовах тертя ковзання без мастила в діапазоні температур від 20 до 400 °С.

Об'єкт дослідження – процеси створення та зношування розроблених газотермічних покриттів системи FeNiCrBSiC–MeB₂.

Предмет дослідження – закономірності впливу структурно-фазового складу газотермічних покриттів з розроблених композиційних порошкових матеріалів системи «металевий сплав – тугоплавка сполука» на зносостійкість та механізми зношування.

На основі проведеного аналізу, мети та завдання дослідження, розроблено структурну схему дисертаційної роботи (рис. 1.4.1)

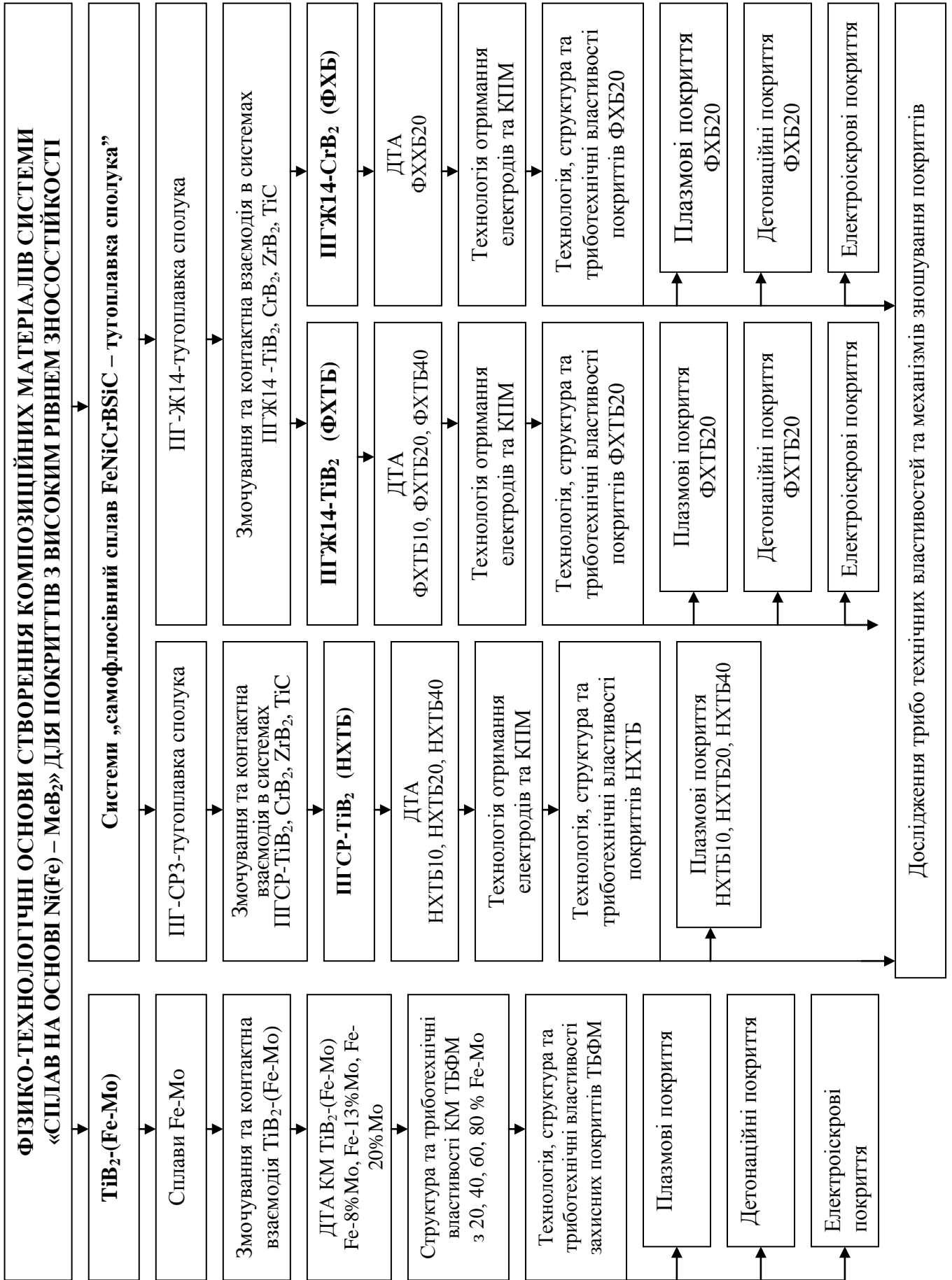


Рисунок 1.4.1 – Структурна схема дисертаційної роботи

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

При розробці композиційних матеріалів системи "тугоплавка сполука - металевий сплав" для нанесення покриттів триботехнічного призначення важливим є виявлення взаємозв'язку між структурою та властивостями матеріалів в умовах тертя. Саме тому в рамках даної роботи було застосовано комплексний підхід до проведення досліджень з застосуванням сучасних апробованих методик і обладнання для проведення експериментів, технологічного контролю процесів виготовлення матеріалів і нанесення покриттів, ретельної обробки експериментальних даних, що забезпечило отримання достовірних результатів досліджень.

2.1 Характеристика об'єктів дослідження

Для отримання композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ використовували вихідні порошки дибориду титану (ТУ 6-09-03-7-75), заліза карбонільного (ГОСТ 9879-74), молібдену (ТУ 48-19-316-80) (табл. 2.1.1.).

Для проведення дослідів по вивченню кінетики змочування в системі $TiB_2-(Fe-Mo)$ було отримано зразки підкладок дибориду титану методом гарячого пресування при температурі 2300 °С. Також використовували сплави системи (Fe-Mo) в концентраційному діапазоні молібдену 2-30%, які отримували в вакуумній печі СШВЛ при температурах 1550-1570°С (табл. 2.1.2).

Таблиця 2.1.1 – Характеристика вихідних матеріалів

Елемент	Марка	Нормативний документ	Вміст
TiB_2	-	ТУ 6-09-03-7-75	99,8
Fe	Карбонільне	ГОСТ 9879-74	99,99
Mo	МПЧ	ТУ 48-19-316-80	99,5

Таблиця 2.1.2 – Склад металевих сплавів Fe–Mo

Склад сплаву	Вміст елементів в сплаві, %мас.	
	Fe	Mo
Fe-Mo	100	0
	98	2
	95	5
	91	9
	87	13
	80	20
	70	30

В якості вихідних компонентів для отримання композиційних порошків системи Ni(FeCr)BSiC–MeB₂ обрано серійні порошки самофлюсівних сплавів виробництва "Полема": ПГСП-3 (NiCrBSiC) та ПГ-Ж14 (FeNiCrBSiC) фракції (–100 + 60 мкм), хімічний склад яких наведено в табл. 2.1.3. Для проведення дослідів по вивченню змочування порошки самофлюсівних сплавів сплавляли в вакуумній печі при температурі 1100 °С.

Таблиця 2.1.3 – Характеристика вихідних самофлюсівних сплавів

% мас.	Ni	Fe	Cr	B	C	Si	Mo	W
ПГСП-3	осн	4.4	16.2	2.7	0.72	3.2	-	-
ПГЖ-14	37	осн.	14	2.2	1.4	2.5	≤2%	≤2%

Виходячи з фізико-механічних властивостей, а також умов економічності і недефіцитності, в якості перспективних добавок до самофлюсівних сплавів обрано порошки TiB₂ (ТУ 6-09-03-7-75), ZrB₂ (ТУ 6-09-03-46-75), CrB₂ (ТУ 6-09-03-33-75), TiC (ТУ 6-09-112-75). Зразки підкладок тугоплавких сполук для проведення змочування отримували гарячим пресуванням з наступною обробкою їх поверхні шліфуванням та поліруванням.

В роботі порівнювали зносостійкість розроблених композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ з серійним матеріалом ВК6 (ГОСТ 3882–74) та сталлю 65Г (ГОСТ 14959–79).

Для порівняння зносостійкості покриттів з розроблених композиційних матеріалів системи $Ni(FeCr)BSiC-MeB_2$ з серійними промисловими матеріалами в якості тестових зразків використовували покриття з серійних порошоків марок ПГСР-3, ПГ-Ж14 виробництва «Полема» та ПС-12НВК-01 ($NiCrBSiFeC-35\%WC$) за ТУ-322-19-004-96 виробництва ВАТ «Твердосплав».

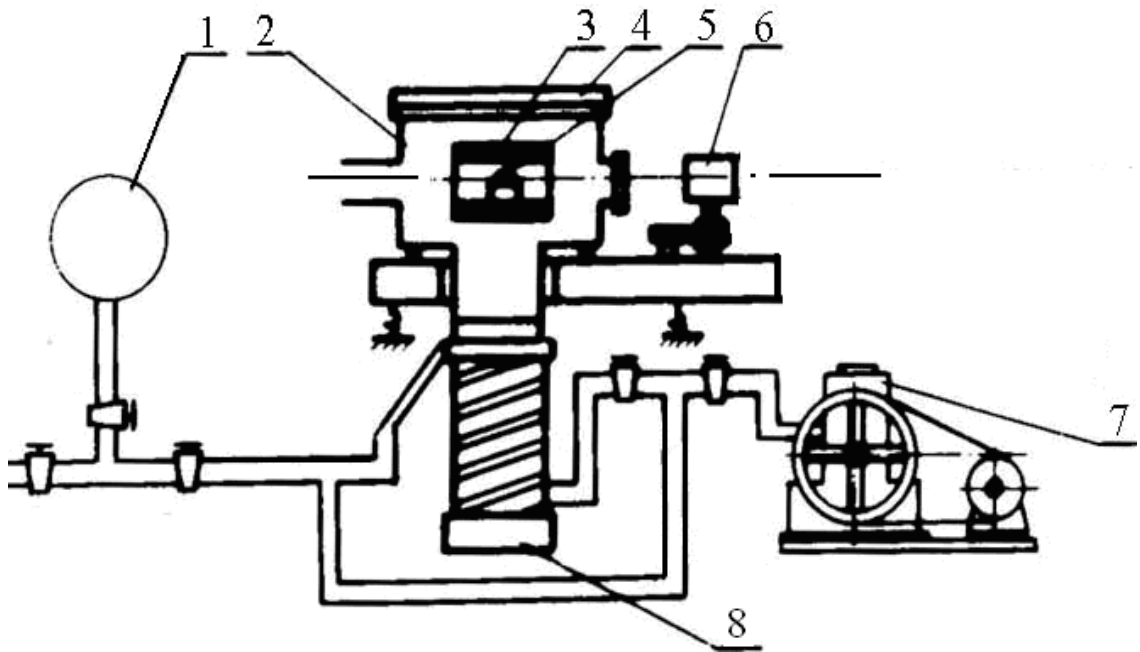
Покриття наносили на зразки зі сталі Ст. 45, для проведення триботехнічних випробувань при високих температурах – зі сталі 15Х6МЮ. Для підвищення адгезії зі сталеву основою плазмові покриття наносили на підшар з термореагуючого матеріалу ПГ-Ю5-Н фракції ($-100 + 60$ мкм) складу: Ni – 95%, Al – 5% (ТУ 14-22-76-95).

2. 2 Методика дослідження змочування та контактної взаємодії в системах “тугоплавка сполука-металевий розплав”

Вибір складових компонентів композиційних матеріалів здійснювали на основі вивчення закономірностей змочування та міжфазної взаємодії в системах "тугоплавка сполука - металевий сплав".

Вивчення кінетики змочування тугоплавких сполук (TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 , TiC) металевими розплавами на основі нікелю та заліза проводили методом “лежачої” каплі [234]. Дослідження проводили у середовищі вакууму 1,33 мПа при температурах, які на 50–100 °С перевищують температуру плавлення відповідних сплавів. Температуру в печі контролювали вольфрам-ренієвою термопарою ВР 5/20 та мікропірометром ОМП-043М.

Для дослідження кінетики змочування використовували установку, схема якої зображена на рисунку 2.2.2. Основною частиною установки є горизонтальна піч опору 3, яка представляє собою вольфрамовий нагрівач з молібденовими та нікелевими екранами. Також до складу установки входить вакуумна камера 2 з вікнами для фіксування контактних кутів, форвакуумний і дифузійний насоси 7,8.



1 – резервуар для очищення інертного газу; 2, 4 – вакуумна камера; 3 – піч;
5 – зразок; 6 – фотокамера; 7 – форвакуумний насос; 8 – дифузійний насос

Рисунок 2.2.2 – Установа для визначення кінетики розтікання

Зразки підкладок TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 , TiC було отримано методом гарячого пресування. Для цього вихідні порошки тугоплавких сполук подрібнювали в планетарному млині в середовищі спирту. Отриману шихту висушували та пресували при відповідних температурах. Поверхню підкладок шліфували та полірували на різних номерах шліфувального паперу з постійним зменшенням розміру зерен абразиву до 0000.

Зразки самофлюсівних сплавів ПГ-СР3 та ПГ-Ж14, а також сплавів Fe–Mo в концентраційному інтервалі 2–30% Mo були отримані з відповідних порошків плавленням в вакуумній печі СШВ.

Перед змочуванням зразки підкладок знежирювали, з поверхні сплавів видаляли оксидну плівку. На поліровану поверхню досліджуваної кераміки розміщували зразок сплаву і поміщали їх в піч 3, після чого проводили нагрівання з максимально можливою швидкістю. Процес розтікання сплаву по поверхні тугоплавкої підкладки і контактні кути змочування фіксували цифровою фотокамерою 6.

2.3 Методика отримання порошкових композиційних матеріалів системи «тугоплавка сполука – металевий сплав»

В рамках даної роботи композиційні матеріали системи «тугоплавка сполука – металевий сплав» отримували в вигляді електродів для електроіскрового легування та в вигляді порошків для нанесення покриттів методами газотермічного напилення (рис. 2.3.1).

Композиційні порошкові матеріали одержували методом спікання з подальшим подрібненням. Для отримання шихти композиційних матеріалів вихідні порошки тугоплавкої сполуки та металевому сплаву змішували в відповідних пропорціях з одночасним подрібненням протягом 4–6 годин в лабораторному планетарному млині «САНД-1» в середовищі спирту. В роботі використовували сталеві барабани об'ємом 340 см³. Частота обертання барабанів становила 1620 об/хв., частота обертання водила – 648 орб/хв. В якості розмольних тіл використовували кульки з твердого сплаву ВК-6 розміром 5–10 мм.

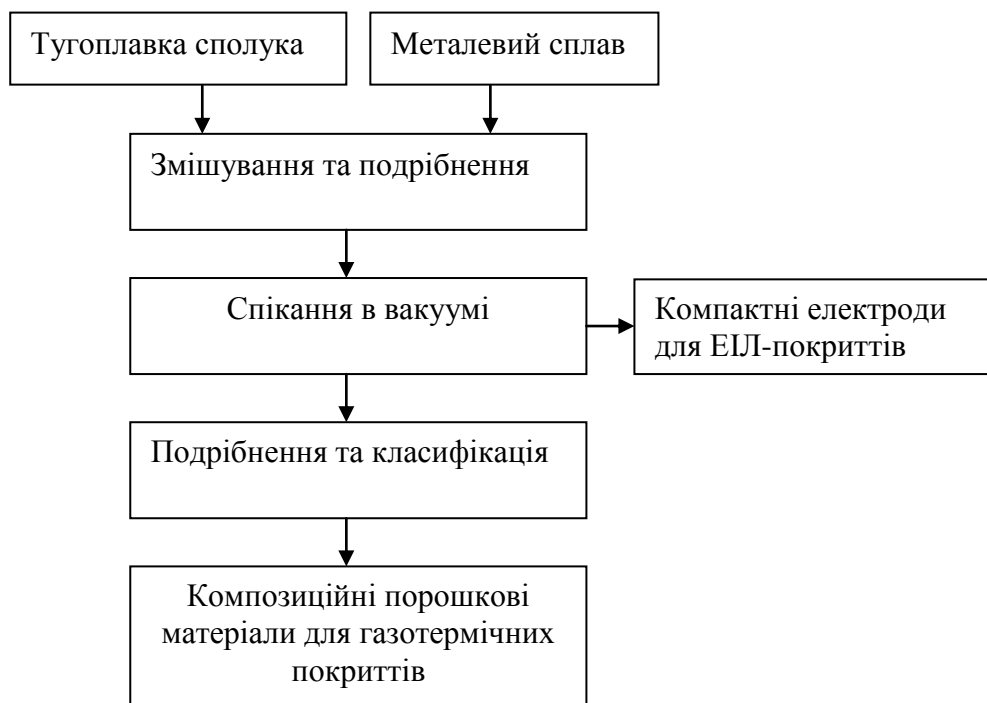


Рисунок 2.3.1 – Технологічна схема отримання композиційних компактних та порошкових матеріалів системи «тугоплавка сполука – металевий сплав»

Співвідношення маси шихти до маси кульок становило 1:3. Після розмолу та змішування шихту просушували та просівали. Гранулометричний склад вихідних компонентів та отриманої шихти контролювали за допомогою мікроаналізатора «SK Lazer Micron Sizer».

Отриману шихту засипали в сталеву прес-форму і брикетували на пресі, після чого брикети поміщали в алундові тиглі і спікали в печі СШВЛ в вакуумі $2-5 \times 10^{-2}$ мм.рт.ст. Температура спікання становила 1520–1570 °С для композиційних матеріалів системи $TiB_2-(FeMo)$ та 1100–1400 °С для композиційних матеріалів системи « $MeB_2-FeNiCrBSiC$ ». В процесі спікання контролювали температуру оптичним пірометром “Промінь”. Після витримки зразків в печі при температурі спікання протягом 30–40 хв, піч охолоджували зі швидкістю 80 °С/хв.

Отримані компактні композиційні матеріали подрібнювали на порошки, які класифікували на фракції (–63 +40) і (–100 +63) мкм для нанесення детонаційних та плазмових покриттів відповідно.

2.4 Метод диференційно-термічного аналізу

Для вивчення особливостей формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів систем $TiB_2-(Fe-Mo)$ (ТБФМ) та $FeNiCrBSiC-MeB_2$ (НХТБ, ФХТБ, ФХБ) брикетовані зразки піддавали диференційному термічному аналізу (ДТА) на установці ВДТА–8М шляхом нагріву в середовищі гелію.

Установка складається з вакуумної камери з піччю, пристрою для регулювання швидкості нагріву, термопар, реєструючого приладу і термостату. Температуру вимірювали за допомогою вольфрам-ренієвих термопар ВР5/20, з'єднаних за схемою «комбінованої термопари».

Для проведення ДТА спресовані зразки масою 0,25–0,35 г поміщали в керамічні тиглі з Al_2O_3 і нагрівали зі швидкістю 20–80 °С/хв. В якості еталону використовували залізо. По ДТА–кривих нагріву та охолодження визначали температурні області теплoeffектів.

Метод диференціального термічного аналізу застосовували також для вивчення впливу добавок тугоплавких сполук на стійкість розроблених композиційних матеріалів на основі серійних самофлюсівних сплавів FeNiCrBSiC до окислення при високих температурах. Для вивчення особливостей окислення композиційних матеріалів більш доцільно використовувати порошки, які характеризуються великою питомою площею поверхні, а отже і великою поверхневою енергією частинок. Тому для проведення експерименту в роботі використовували композиційні порошкові матеріали системи FeNiCrBSiC–MeB₂ (НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20) фракції (–60 +30) мкм.

Визначення температурних параметрів окислення порошків композиційних матеріалів систем FeNiCrBSiC–MeB₂ проводили на приладі Derivatograph Q–1500–D (МОМ Угорщина). Криві диференціально-термічного аналізу (ДТА, ТГ та ДТГ) знімали в діапазоні температур 200–800 °С в повітряному середовищі. Для проведення ДТА спресовані зразки порошків поміщали в корундові тиглі і нагрівали зі швидкістю 10 °С/хв. Похибка вимірювання температури становила ±0,5 °С. Маса зразків для проведення ДТА становила 300 мг. В якості еталону використовували прожарений оксид алюмінію (α -Al₂O₃).

За отриманими ДТА-кривими, поряд з Т-кривими (температура) і ТГ-кривими (термограма по похідній або ДТГ) визначали температурні області протікання тих або інших стадій взаємодії компонентів матеріалу з киснем повітря.

2.5 Методики нанесення покриттів

Нанесення захисних покриттів на робочі поверхні є одним з ефективних способів підвищення рівня експлуатаційних властивостей поверхневого шару деталей машин та механізмів, який найбільш інтенсивно сприймає робочі навантаження та вплив навколишнього середовища. В рамках дисертаційної роботи покриття наносили методами плазмового та детонаційного напилення, а також методом електроіскрового легування.

2.5.1 Плазмове напилення

Плазмове напилення покриттів є одним із найбільш ефективних та поширених методів нанесення металокерамічних покриттів.

Напилення покриттів з розроблених композиційних порошкових матеріалів систем $TiB_2-(Fe-Mo)$ та $NiFeCrBSiC-MeB_2$ здійснювали плазмовим способом у відкритій атмосфері на установці УПУ-3Д (рис. 2.5.1.1), технічні характеристики якої наведено в табл. 2.5.1.1. В якості генератора плазми використовували плазмотрон фірми Metco марки F4-MB потужністю 50 кВт. В якості плазмоутворюючого газу використовували суміш аргону і водню.

З метою забезпечення міцного адгезійного зв'язку покриттів зі сталеву основою проводили попередню підготовку зразків. Для очищення і збільшення шорсткості ($R_z 63 - R_z 80$) поверхні сталевих зразків піддавали струменево-абразивній обробці. Оброблювану поверхню обдували порошком електрокорунду марки 12А (ГОСТ 28818-90) під кутом $60^\circ-90^\circ$ з відстані 90–150 мм під тиском повітря 0,5-0,7 МПа.

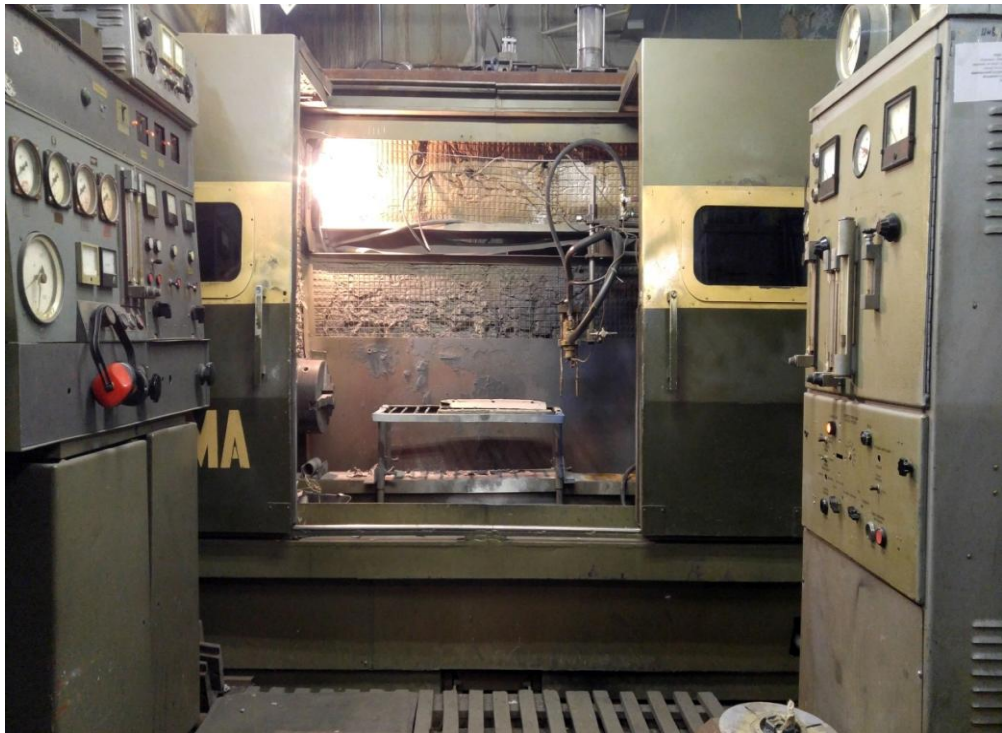


Рисунок 2.5.1.1 – Установа для плазмового напилювання покриттів УПУ-3Д

Таблиця 2.5.1.1 – Технічні характеристики установки для плазмового напилення покриттів УПУ-3Д

№	Параметри	Значення
1	Напруга мережі, В	380
2	Частота, Гц	50
3	Споживана потужність, кВт	70
4	Струм дуги, А	340–600
5	Робоча напруга дуги, В	25–80
6	Витрата плазмоутворюючих газів, л/хв.: - аргон - водень	40–50 5–15
7	Витрата транспортуючого газу (аргон, азот, повітря), л/хв	3–10
8	Продуктивність напилення, кг/год: - метали і сплави - кераміка	до 10 до 4
9	Хладаген	Фреон R-22

Для збільшення адгезійного зв'язку матеріалу покриття і сталеві основи, а також для вирівнювання коефіцієнтів термічного розширення на підкладку наносили проміжний шар з терморегулюючого матеріалу ПГ-Ю5-Н (Ni-%Al) зернистістю (–100 +40) мкм.

Для плазмового напилення покриттів використовували розроблені композиційні порошкові матеріали та серійні промислові порошки зернистістю (–100 + 40) мкм. Особливістю нанесення розроблених композиційних порошків систем $TiB_2-(Fe-Mo)$ та $FeNiCrBSiC-MeB_2$ є те, що зі збільшенням в композиції кількості частинок тугоплавких боридів необхідно збільшувати потужність електричної дуги або час перебування частинок в плазмовому потоці. Оптимальні режими напилення розроблених композиційних порошків системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ та $FeNiCrBSiC-MeB_2$ наведено в табл. 2.5.1.2 та 2.5.1.3.

Таблиця 2.5.1.2 – Режими плазмового напилення композиційних порошкових матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$

№	Матеріал покриття	Склад, мас. %.	Напруга, В	Струм, А	Дистанція напилення, мм	Товщина покриття, мм
1	ТБФМ20	$TiB_2-20\%(Fe-Mo)$	60	450	130	0,4
2	ТБФМ40	$TiB_2-40\%(Fe-Mo)$	60	440	130	0,5
3	ТБФМ60	$TiB_2-60\%(Fe-Mo)$	55	420	130	0,5
4	ТБФМ80	$TiB_2-80\%(Fe-Mo)$	7050	410	150	0,6

Таблиця 2.5.1.2 – Режими плазмового напилення композиційних порошкових матеріалів системи $FeNiCrBSiC-MeB_2$

№	Матеріал покриття	Склад, мас. %.	Напруга В	Струм А	Дистанція, мм	Товщина, мм
1	ПР-НХ16СР3	Cr-16, В-2.7, Si-3.2, С-0.75, Fe<5, Ni -осн.	65	450	160	0,5
2	НХТВ-10	ПР-НХ16СР3+10% TiB_2	65	450	150	0,6
3	НХТВ-20	ПР-НХ16СР3+20% TiB_2	65	480	150	0,5
4	НХТВ-40	ПР-НХ16СР3+40% TiB_2	70	500	150	0,25

2.5.2 Детонаційне напилення

Детонаційне напилення покриттів з розроблених композиційних порошкових матеріалів систем $TiB_2-(Fe-Mo)$ та $FeNiCrBSiC-MeB_2$ здійснювали за допомогою розробленої в Інституті проблем матеріалознавства НАН України детонаційно-газової установки «Дніпро-5 МА» (рис. 2.5.2.1, табл. 2.5.2.2).

Для детонаційного напилення покриттів використовували порошки з розміром фракції $(-63 + 30)$ мкм. В рамках виконаної роботи визначали вплив основних технологічних характеристик отриманих порошків з метою відпрацювання оптимальних режимів нанесення детонаційних покриттів. Основні технологічні характеристики розроблених композиційних порошкових матеріалів ТБФМ системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ з 20, 40, 60, 80 мас.% (Fe-13мас.%Mo) для напилення детонаційних покриттів наведено в табл. 2.5.2.2.

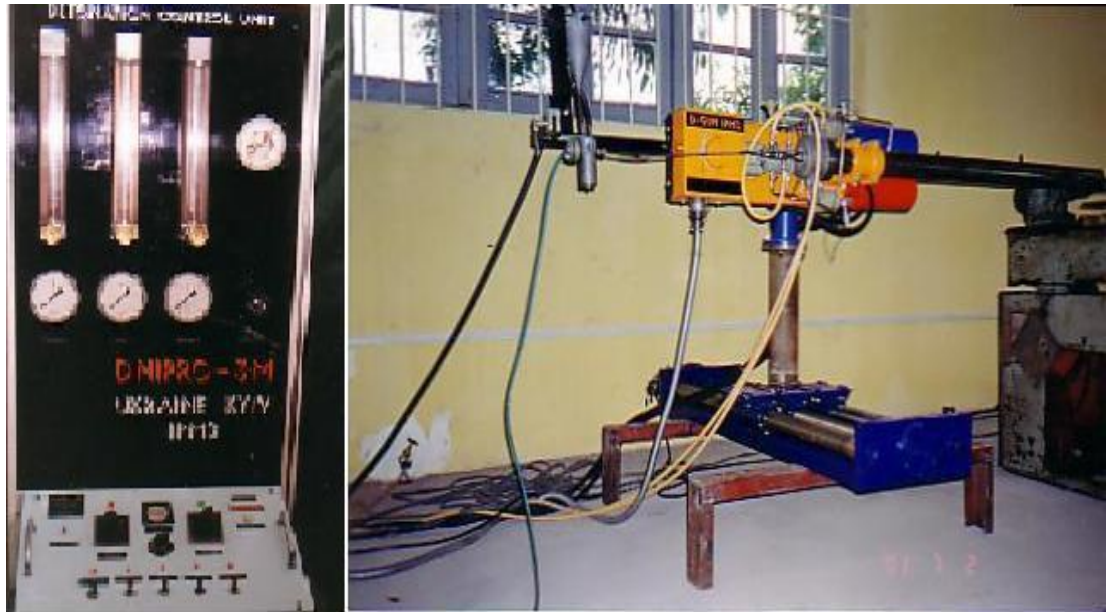


Рисунок 2.5.2.1 – Установка для детонаційного-газового наплення покриттів «Дніпро-5 МА»

Таблиця 2.5.2.2 – Технічні характеристики установки для детонаційного наплення покриттів «Дніпро - 5 МА»

Тиск робочого середовища, атм	кисень – 2,0 ацетилен – 1,4 азот – 3,0
Витрата газів, м ³ /год	кисень - 1,25 – 3,15 ацетилен – 22 азот – 3
Дистанція наплення, мм	50–70
Товщина покриття за один прохід, мкм	300
Потужність	50 Гц, 220 В
Витрата матеріалів, кг/год	15 –38

Таблиця 2.5.2.1 – Технологічні характеристики композиційних порошків ТБФМ

Матеріал покриття	Склад, мас.%	Середній розмір частинок порошку, мкм	Насипна густина, г/см ³	Текучість, с
ТБФМ20	TiB ₂ -20%(Fe-Mo)	43	1,786	30,8
ТБФМ40	TiB ₂ -40%(Fe-Mo)	47	1,958	15,4
ТБФМ60	TiB ₂ -60%(Fe-Mo)	50	2,218	20,4
ТБФМ80	TiB ₂ -80%(Fe-Mo)	55	2,475	25,7

В результаті комплексних досліджень процесу детонаційно-газового нанесення покриттів з порошків ТБФМ визначено оптимальні режими напilenня: склад робочої суміші, дистанція напilenня, частота пострілів (табл.2.5.2.3). На оптимальних режимах отримано детонаційні покриття ТБФМ товщиною від 350 до 600 мкм. Всі отримані покриття ТБФМ мають високу щільність – кількість пор не перевищувала 3%.

Таблиця 2.5.2.3 – Технологічні параметри детонаційного напilenня композиційних порошкових матеріалів системи TiB₂-(Fe-13мас.%Mo)

Параметри напilenня	ТБФМ20	ТБФМ40	ТБФМ60	ТБФМ80
Відстань напильовання, (мм)	100	160	160	160
-повітря (продувка) (атм)	2,7	2,2	2,0	1,7
Витрата газів, покази ротаметрів	-	-	-	-
-ацетилен	40	30	30	20
-кисень	75	70	70	40
-повітря (подача порошку)	25	15	25	30
Тривалість напильовання, сек.	30	25	25	20
Циклічність, Гц	4	4	4	4

Для композиційних матеріалів системи FeNiCrBSiC-MeB_2 (ФХТБ20, ФХБ20) за технологічними характеристиками порошків також визначали та відпрацьовували технологічні параметри детонаційно-газового напилення покриттів: дистанція напилення становила 150 мм, тривалість – 25 с; циклічність – 4 Гц.

Візуально оцінювали якість отриманих покриттів на наявність тріщин, відшарувань та інших дефектів. При відсутності дефектів визначали адгезійну міцність та вивчали мікроструктуру отриманих покриттів.

2.5.3 Електроіскрове легування

Електроіскрове легування (ЕІЛ) є перспективним методом зміцнення робочих поверхонь деталей, що полягає у формуванні композиційного покриття в результаті електроерозії електроду (аноду), переносу продуктів ерозії на катод, взаємодії продуктів електроерозії з матеріалом оброблюваної деталі (катодом) і елементами навколишнього середовища в мікророзплаву на робочій поверхні.

В рамках дисертаційної роботи наносили електроіскрові покриття з розроблених електродних матеріалів систем $\text{TiB}_2\text{-(Fe-Mo)}$ та FeNiCrBSiC-MeB_2 наносили на зразки зі сталі 45 на установці “ALIER-52” (рис. 2.5.3.1., 2.5.3.2), технічні характеристики якої наведено в табл. 2.5.3.1.

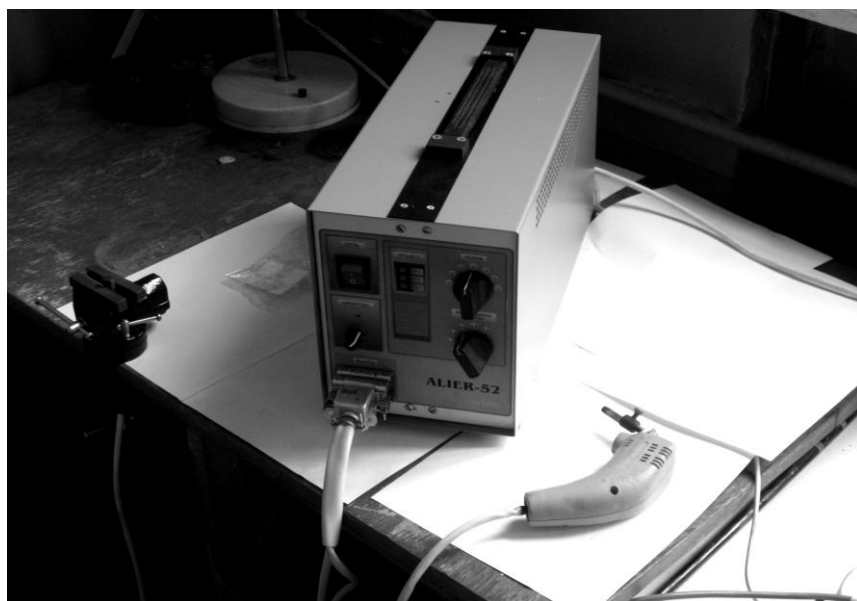
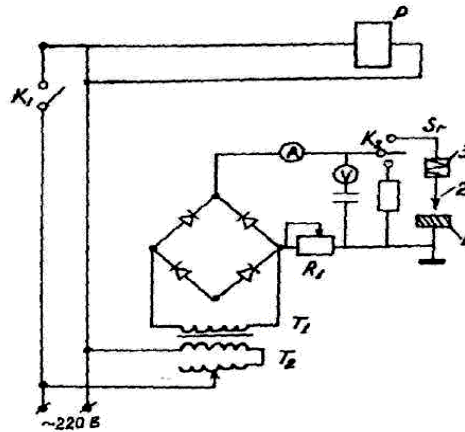


Рисунок 2.5.3.1 – Установка електроіскрового легування “ALIER-52”



1 – катод (оброблювана деталь); 2 – продукти електроерозії; 3 – анод

Рисунок 2.5.3.2 – Принципова схема установки “ALIER–52

Таблица 2.5.3.1 – Технические параметры установки для электроискрового легування ALIER–52

Режим	Тривалість імпульсу, мкс $\pm 20\%$	Амплітудне значення струму імпульсу, А $\pm 20\%$	Енергія імпульсу, Дж	Товщина покриття, мм
1	20	125	0,045	0,01
2	40	125	0,09	0,03
3	80	200	0,29	0,1
4	170	200	0,61	0,15
5	350	200	1,26	0,2
6	700	200	2,52	0,3
7	1400	200	5,0	0,5

Для виявлення впливу складу електродів на кінетику масопереносу в рамках проведення експерименту фіксували зміну маси електроду і катоду через кожну хвилину нанесення покриття шляхом зважування підкладки та електроду на аналітичних вагах ВЛР-200 (ISO 9001:2008).

В якості підкладок для дослідження кінетики масопереносу використовували зразки зі сталі 45 (ДСТУ 2651:2005) в вигляді куба зі сторонами 10 мм. Товщину отриманих ЕІЛ-покриттів вимірювали штангенциркулем ШЦ-150-0,1 ГТО.

2.6 Методи дослідження структури, фазового та хімічного складу композиційних компактних матеріалів, порошків та покриттів

Для дослідження структурно-фазового складу розроблених композиційних матеріалів, порошків та покриттів, а також контактних зон взаємодії «тугоплавка сполука – металевий сплав» проводили металографічний, рентгенофазовий і мікрорентгеноспектральний аналізи.

Металографічний аналіз досліджуваних матеріалів проводили на оптичних мікроскопах РЕМ-106 та "НЕОФОТ".

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за стандартною методикою на дифрактометрах ДРОН-2 та ДРОН-УМ1 в мідному випроміненні. Дифрактограми знімали методом покрокового сканування в інтервалі кутів 2Θ - $20-90^\circ$. Крок сканування становив $0,05^\circ$, час експозиції в точці – 3–7 с. Обробку даних рентгенофазового аналізу здійснювали за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4. Аналіз дифракційних профілів проводили методом апроксимацій.

Для дослідження структури, фазового складу, а також розподілу і вмісту хімічних елементів в кожній з фаз, використовували мікрорентгеноспектральний аналіз (МРСА) на мікроаналізаторах Camebax SX – 50 і JEOL JAMP 9500. Кількісний МРСА оснований на збудженні електронами в досліджуваному зразку характеристичного рентгенівського спектра хімічних елементів, які містяться в поверхневому шарі досліджуваної ділянки, та на прямопропорційній залежності між інтенсивністю ліній характеристичного спектра і числом атомів елемента в опромінюваному електронному об'ємі.

2.7 Методики досліджень фізико-механічних властивостей

Мікротвердість компактних зразків, а також покриттів вимірювали методом індентування на приладі ПМТ-3 шляхом вдавлювання алмазної піраміди в поліровану поверхню шліфа при навантаженні 0,1 Н.

Твердість зразків по Роквеллу вимірювали на приладі ТК-2 (ГОСТ 3882-74) шляхом вдавлення алмазного індентора при навантаженні $P=60$ кгс (HRA).

З метою встановлення впливу добавок тугоплавких сполук на характеристики міцності та пластичності покриттів в умовах тертя ковзання в роботі визначали міцність на згин ($\sigma_{зг}$). Міцність на згин ($\sigma_{зг}$) визначали методом трьохточкового вигину (база $l=30$ мм) на універсальній випробувальній машині з гідромеханічним приводом виробництва НИКИМП типу 1231-У-10. Схему випробувань наведено на рис. 2.7.1.

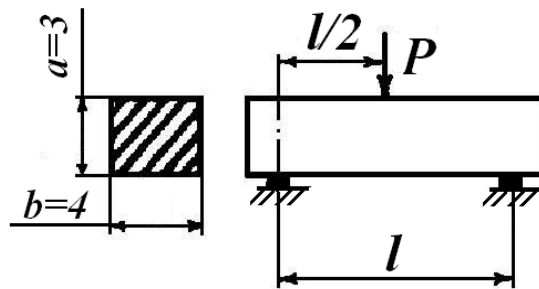


Рисунок 2.7.1– Схема методу визначення $\sigma_{зг}$ композиційних матеріалів

Під час випробування компактні зразки розміром $3 \times 4 \times 30$ мм встановлюють на опори широкою гранню таким чином, щоб його геометричний центр знаходився в одній площині з серединою бази l . Швидкість навантаження становила 1 мм/хв. В процесі випробувань фіксували навантаження (P) при якому відбувалась руйнація зразка.

Величину границі міцності на вигин розраховували за співвідношенням :

$$\sigma_{\text{ГГ}} = \frac{3Pl}{2ab^2} \quad (2.7.1)$$

де P – навантаження при руйнуванні, Н;

l – відстань між опорами (30 мм);

a – висота зразка (3 мм);

b – ширина зразка (4 мм);

Границю міцності на згин визначали як середнє арифметичне значення двох найбільших результатів випробування трьох зразків.

Коефіцієнт тріщиностійкості визначався по співвідношенню Нііхари і Хассельмана:

$$K_{IC} = 0.035 \cdot a \cdot H^{0.6} \cdot (\phi \cdot E)^{0.4} \cdot \frac{1}{\phi \cdot \sqrt{c}} \quad (2.7.2)$$

де H – твердість по Вікерсу;

a – 1/2 діагоналі відбитка, мкм;

E – модуль пружності Юнга, ГПа;

ϕ – коефіцієнт пропорційності (для металокерамічних матеріалів $\phi \sim 3$);

c – середня довжина радіальної тріщини вимірної від центру відбитку, мкм.

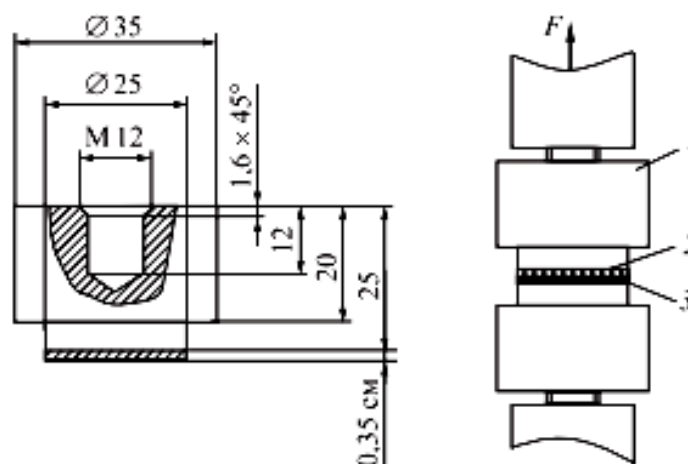
Адгезійну міцність покриттів визначали за клеєвим методом по ГОСТ 9.304-87, ASTM F1147-88, DIN EN582. Метод базується на фіксуванні навантаження, при якому відбувається відривання склеєних між собою зразків по торцевих поверхнях, на одну з яких нанесено покриття (рис. 2.7.2).

Міцність зчеплення покриття з підкладкою визначають за формулою :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2.7.3)$$

де F – зусилля відриву, Н;

S – площа поперечного перерізу зразка, см^2 .



1 – верхній зразок з покриттям; 2 – покриття; 3 – шар клею

Рисунок 2.7.2 – Схема випробувань покриттів на відрив

Дослідження топографії та шорсткості композиційних матеріалів та покриттів здійснювали на багатофункціональних приладах «Мікрон-альфа» та «Мікрон-гамма» [279, 280].

Багатофункціональний прилад «Micron-alpha» дозволяє реєструвати топографію поверхонь шляхом обробки послідовності інтерференційних даних, які реєструються цифровою камерою при зміщенні опорного (еталонного) дзеркала. Принцип дії полягає в контрастності інтервенційної картини при освітленні джерелом білого світла. Прилад виготовлено на базі мікроінтерферометра Линника МІІ-4 (мікроскопа Конус) і складається з оптико-електронного блоку і програмного забезпечення (рис. 2.7.3).

За допомогою приладу «Мікрон-альфа» отримували 3D профілі поверхонь покриттів, вимірювали параметри шорсткості поверхонь розроблених матеріалів та покриттів, а також визначали об'ємний знос покриттів за профілограмою доріжок тертя після проведення триботехнічних досліджень на трибометрі CETR UMT Multi-Specimen Test System.

Прилад «Мікрон-гамма» призначений для дослідження фізико-механічних властивостей поверхневих шарів матеріалів методами безперервного вдавлювання індентора, сканування, металографії та топографії (рис. 2.7.4).



1 – предметний столик; 2 – корпус; 3 – цифрова камера; 4 – лампа

Рисунок 2.7.3 – Загальний вигляд приладу «Мікрон-альфа»

В роботі використовували метод індентування та металографії на приладі «Мікрон-гамма» для визначення мікротвердості матеріалів відповідно до стандартів ISO 14577 та ASTM E 2546–07. Метод безперервного вдавлювання індентора оснований на автоматичній реєстрації в процесі випробувань навантаження (P) на індентор і глибини (h) його проникнення в поверхню матеріалу в вигляді діаграми (рис. 2.7.5), за якою можна визначати мікротвердість по глибині відбитку. За допомогою вбудованого мікроскопа та цифрової камери можна додатково фіксувати ширину відбитку.

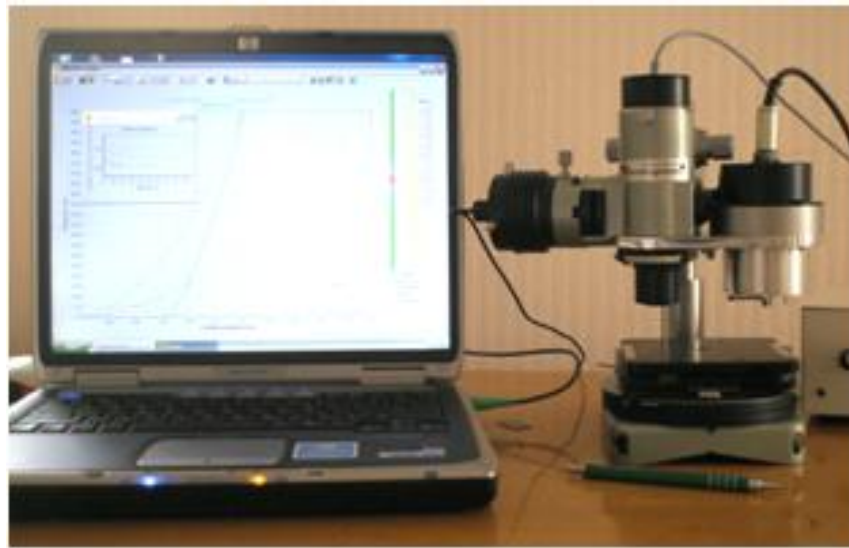


Рисунок 2.7.4 – Загальний вигляд приладу «Мікрон-гамма»

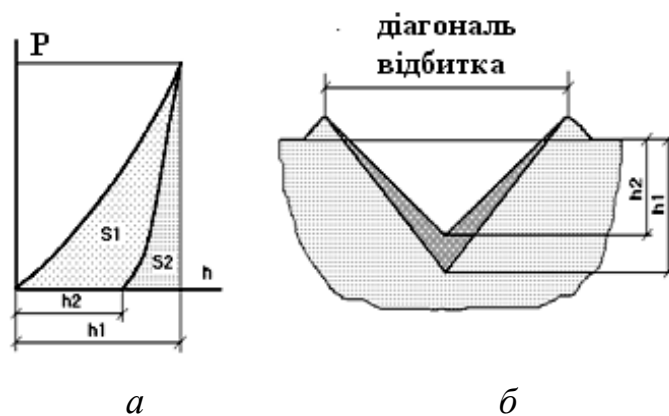


Рисунок 2.7.5 – Діаграма навантаження (*a*) і діагональ відбитка (*б*)

Такий комплексний підхід до визначення мікротвердості дозволяє дуже точно оцінити мікротвердість складових композиційних компактних матеріалів, порошків та покриттів, до складу яких входять металева і тугоплавка складові.

2.8 Методики досліджень триботехнічних властивостей композиційних матеріалів та покриттів

При вивчення триботехнічних властивостей розроблених матеріалів та покриттів одним з найважливіших критеріїв вибору методик та установок є їх максимально точне відтворення реальних умов експлуатації. В рамках роботи визначали зносостійкість розроблених композиційних матеріалів та покриттів систем $TiB_2-(Fe-Mo)$ та $Ni(FeCr)BSiC-MeB_2$ в умовах тертя ковзання без мастила та дослідження на абразивну зносостійкість.

Дослідження процесів зношування розроблених композиційних матеріалів і покриттів в умовах тертя ковзання без мастила проводили на установці МТ-68 (рис. 2.8.1) [281]. В процесі експерименту визначали коефіцієнт тертя і лінійний знос. Випробування проводили при швидкостях ковзання 2–12 м/с і навантаженнях 2–6 МПа за схемою «вал – вкладиш» при терті по дотичній, в якості контртіла використовували термооброблену сталь 65Г (HRC 58–62). Величина основних параметрів визначалась після завершення процесу припрацювання. В процесі експерименту на кожне значення випробовували 5–7 зразків, а змінні параметри визначались як середнє значення із отриманих даних. Похибка вимірювань становила 2–4%.

Триботехнічні випробування покриттів системи $FeNiCrBSiC-MeB_2$ проводили в Талліннському технічному університеті на триботестері CETR UMT Multi-Specimen Test System (рис. 2.8.2). Трибометр оснащено змінними модулями, що дозволяє проводити випробування за різними схемами (pin/ball-on-disk, pin/ball-on-plate, block-on-ring, disk/ring-on-disk) в широкому діапазоні швидкостей і навантажень в умовах тертя без мастила та в умовах рідкого змащування в інтервалі температур 20 – 800 °С.

За допомогою вбудованих в триботестер датчиків в процесі проведення триботехнічних випробувань здійснюється моніторинг параметрів тертя (швидкість, навантаження, температура) та автоматичне вимірювання коефіцієнту тертя та лінійного зносу з їх одночасною реєстрацією на комп'ютері.

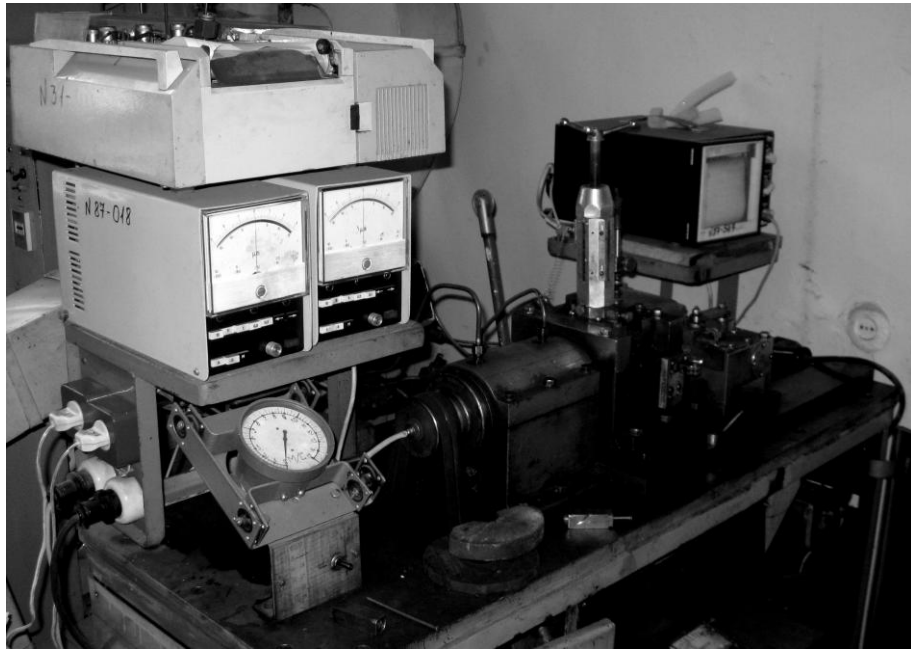


Рисунок 2.8.1. – Загальний вигляд машини тертя МТ–68



Рисунок 2.8.2 – Загальний вигляд триботестера
CETR UMT Multi-Specimen Test System

В рамках роботи на триботестері CETR UMT Multi-Specimen Test System проводили триботехнічні випробування зразків покриттів системи FeNiCrBSiC-MeB₂ в умовах тертя ковзання без мастила відповідно до вимог стандарту ASTM G99.9217 за схемами стержень–диск (pin-on-disk) та кулька–диск (ball-on-disk) (рис. 2.8.3).



Рисунок 2.8.3 – Схема випробувань композиційних покриттів на триботестері CETR UMT Multi-Specimen Test System.

При проведенні досліджень за схемою стержень–диск в якості диска використовували сталевий циліндричний зразок діаметром 40 мм і висотою 10 мм, а в якості контртіла – циліндричний сталевий стержень діаметром 5 мм і висотою 15 мм. На торцеві поверхні диска і стержня напилювали плазмові покриття.

Поверхні диска і пальця з покриттями шліфували, а потім полірували до шорсткості Ra 0.5 μm. Безпосередньо перед випробуваннями зразки очищували ультразвуком в середовищі ацетону протягом 2 хвилин для видалення забруднень. Для забезпечення щільного контакту поверхонь диска і пальця, пару тертя попередньо припрацьовували. Для цього на поверхню диска жорстко закріплювали абразивний папір, по якому притирали палець при навантаженні 0,8 кг та швидкості обертання 60 об/хв. Припрацювання виконували в декілька етапів до повного прилягання поверхонь диска та пальця, використовуючи абразивний папір з карбїду кремнію марок 400/800 і 2400. Після припрацювання поверхні диска і пальця обробляли спиртом для видалення продуктів зносу і частинок абразиву.

Триботехнічні випробування пар тертя за схемою палець-диск проводили при кімнатній температурі при наступних параметрах: навантаження $P = 0,8$ кг; швидкість ковзання 0,5; 1,0 та 1,5 м/с; довжина шляху в залежності від швидкості і радіусу доріжки тертя становила 680–1800 м. В процесі випробувань фіксували коефіцієнт тертя і вертикальне переміщення пальця. Після завершення випробувань визначали сумарний знос кожної пари тертя і приводили ці значення до 1 км шляху.

При проведенні досліджень за схемою кулька-диск використовували сталеві диски діаметром 65 мм і висотою 10 мм, а в якості контртіла – кульку з Al_2O_3 діаметром 10 мм. На диски наносили газотермічні покриття з розроблених композиційних порошкових матеріалів системи $Ni(FeCr)BSiC-MeB_2$ (НХТБ20, ФХТБ20, ФХБ20) та з серійних порошків ПГ-СР3, ПГ-Ж14, ПС-12НВК-01. Зразки з покриттями шліфували і полірували до $Ra\ 0.5\ \mu m$. Перед випробуваннями диски з покриттями та кульки очищували в ультразвуковій ванні. Триботехнічні дослідження за схемою кулька-диск проводили при температурах 20, 200, 400 °С при наступних параметрах тертя: швидкість - 0.1 м/с; навантаження - 0,5 кг, довжина шляху – 1000 м. В процесі трибо випробувань реєстрували коефіцієнт тертя та лінійний знос. Після проведення трибодосліджень знімали профілографи доріжок тертя в чотирьох різних точках і визначали об'ємний знос покриттів відповідно до вимог стандарту ASTM G99.9217:

$$V_{disk} = 2\pi R(r^2 \sin^{-1}(d/2r) - (d/4)(4r^2 - d^2)^{1/2}) \quad (2.8.1)$$

де R – радіус доріжки тертя, мм;

d – ширина доріжки тертя, мм;

r – радіус кульки, мм

Отримані значення об'ємного зносу приводили до 1 м шляху і навантаження в 1 Н:

$$\omega = \frac{V}{F_n l} \quad (2.8.2)$$

де V – об’ємний знос, мм^3 ,

F – прикладене навантаження, Н;

l – довжина пройденого кулькою шляху, м

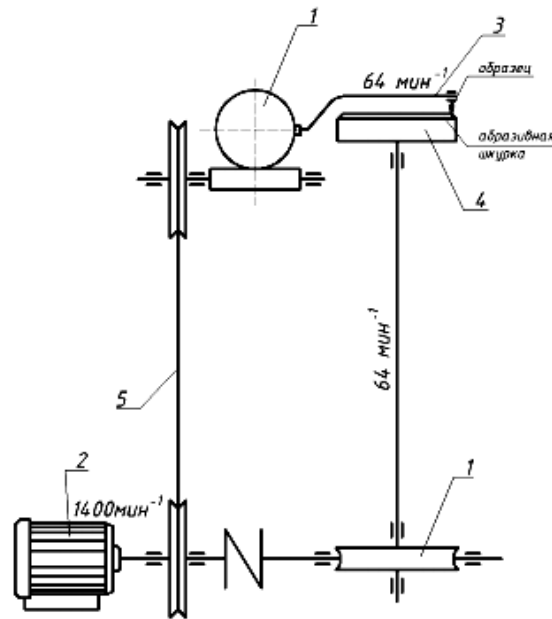
З метою виявлення особливостей механізмів зношування кожної пари тертя проводили дослідження доріжок тертя за допомогою растрових електронних мікроскопів РЕМ 106 та JEOL JAMP 9500.

Для детального вивчення складу і товщини оксидних плівок, що утворюються на поверхнях тертях розроблених покриттів застосовували метод Оже-мікроаналізу на скануючому електронному мікроскопі JEOL JAMP 9500, який додатково обладнано іонною пушкою для пошарового стравлювання поверхні. Метод Оже-мікроаналізу, оснований на реєстрації оже-електронів, що збуджуються електронним зондом, забезпечує проведення локального і пошарового аналізів досліджуваної поверхні.

Дослідження стійкості компактних композиційних матеріалів та покриттів системи TiB_2 –(Fe–Mo) до дії абразиву визначали шляхом проведення триботехнічних випробувань на машині тертя Х4-Б, на експериментальній установці проведення випробувань в абразивному середовищі та методом склерометрії.

Машина тертя Х4-Б призначена для дослідження зносу матеріалів закріпленим абразивом по схемі контакту зразок-диск (рис. 2.8.4). Основними вузлами машини є два редуктори з передаточним відношенням 1 : 22, електродвигун потужністю 0,6 кВт і гвинт з ходовою гайкою. До гайки з допомогою болтів кріпиться державка зі спеціально обробленим гніздом для зразків.

В якості зразків використовували сталеві стержні розмірами $1,76 \times 1,76 \times 12$ мм, на торцеві поверхні яких наносили покриття. На торець диску, що обертається, закріплюється абразивний папір (500Р). В процесі триботехнічних випробувань зразок прижимається до поверхні диска з навантаженням 0,3 кг, створюючи тиск на поверхню зразка 1 МПа. В якості еталону використовували сталь 65Г.



1 – редуктори; 2 – двигун; 3 – гвинт з ходовою гайкою; 4 – диск; 5 – ремінна передача

Рисунок 2.8.4 – Кінематична схема установки Х4-Б

Зносостійкість розроблених матеріалів та покриттів визначалась на машині тертя Х4-6 згідно вимог ГОСТ 12367-71.

Відносна зносостійкість розраховується за формулою (2.8.3):

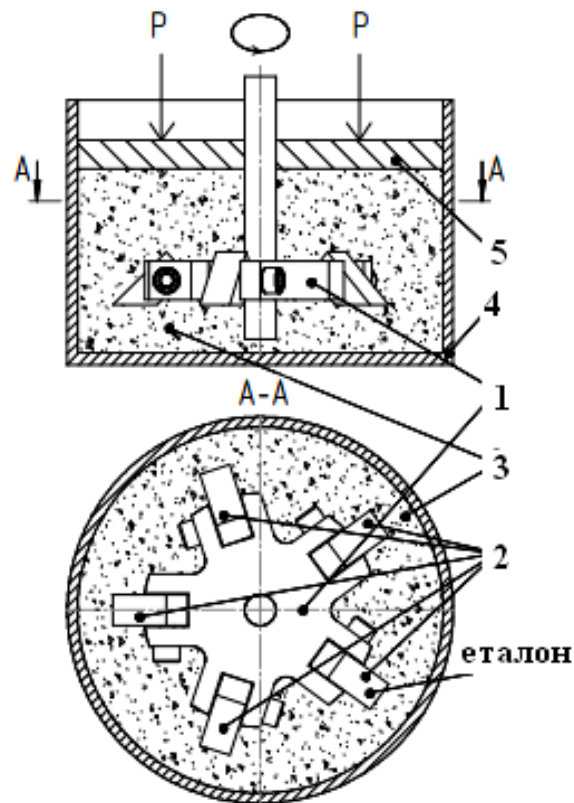
$$\varepsilon = \frac{\Delta P_y \times \gamma_i}{\Delta P_i \times \gamma_y} \quad 2.8.3$$

де ΔP_e , ΔP_m – ваговий знос еталону та зразка, г;

γ_e , γ_m – густина еталону та зразка, г/см³.

Для визначення зносостійкості плазмових та детонаційних покриттів з розроблених композиційних матеріалів в абразивному середовищі також використовували експериментальну установку, схему якої наведено на рис. 2.8.5.

Установка складається з корпусу 4, в якому розміщено державку 1 для утримання зразків. Державка кріпиться на вісь, яка проходить через центр корпусу і приводиться в рух від приводу. В роботі в якості абразиву використовували порошок карбїду кремнію розміром 0,5 – 1 мм. Для створення протидії абразивному середовищу на вісь встановлювали контрвантажання.



1 – державка в зборі; 2 – зразки;
 3 – абразивне середовище; 4 – корпус; 5 – контрнавантаження

Рисунок 2.8.5 – Схема установки для натурних випробувань
 на зносостійкість в потоці абразиву

Для проведення випробувань плазмові та детонаційні покриття з розроблених матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ наносили на зразки зі сталі (рис. 2.8.6), які потім встановлювали в державку таким чином, щоб поверхня з покриттям знаходилась під кутом атаки 45° . Одночасно на установці досліджували 4 зразки з покриттями та один еталонний зразок (сталь 65Г) при наступних режимах: контрнавантаження – 5 кг, швидкість обертання – 125 об/хв; тривалість випробувань – 120 годин; довжина шляху – 283 км.

Вибір даного методу та установки для досліджень абразивної зносостійкості обумовлений тим, що він найбільш точно моделює умови роботи деталей машин і механізмів в абразивному середовищі.

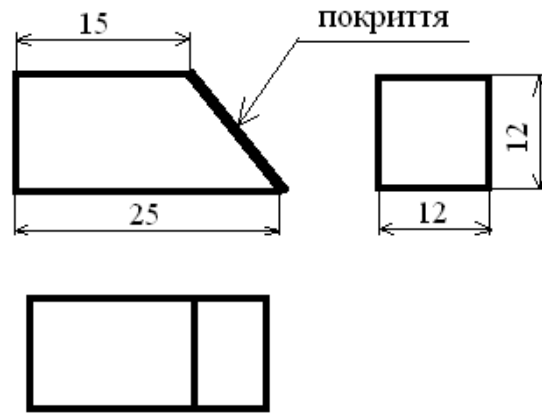


Рисунок 2.8.6 – Зразки для проведення натурних випробувань в середовищі абразиву

Для моделювання процесів зношування покриттів з розроблених композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ під дією абразиву використовували метод склерометрії на приладі «Мікрон-гамма» (рис. 2.7.4). Метод склерометрії полягає в нанесенні індентором на поверхню зразка подряпини і вимірюванні її ширини з допомогою оптичного мікроскопу [279].

В рамках роботи при проведенні досліджень використовували алмазний індентор Віккерса з кутом при вершині 136° , довжина шляху індентора складала 600 мкм, навантаження на індентор – 200 г. Вивчаючи отриманий трек за допомогою мікроскопу РЕМ-106, визначали середню ширину треку після проходження індентора (рис. 2.8.7). Для порівняння результатів склерометрії з результатами інших методів дослідження абразивної зносостійкості раціонально користуватися масою видаленого індентором матеріалу.

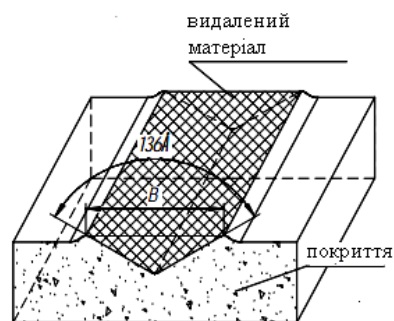


Рисунок 2.8.7 – Схема поперечного перерізу подряпини

Тому за шириною подряпини роботі визначали масовий знос матеріалу за формулою:

$$M_i = V_i \cdot \rho_i = S_i \cdot L \cdot \rho_i \quad (2.8.4)$$

де V – об'єм матеріалу, що видаляється;

ρ – густина матеріалу;

$S = B^2 : 2,47$ – приведена площа видаленого матеріалу для індентора з кутом при вершині 136° (B – ширина треку);

L – довжина треку.

Висновки до розділу 2

Для вирішення поставлених в роботі наукових задач використовували комплексний підхід до дослідження процесів створення та зношування розроблених композиційних матеріалів та покриттів, а також обґрунтований вибір методик експерименту.

Отримання достовірних результатів наукових досліджень забезпечується використанням в дисертаційній роботі сучасного обладнання і приладів, перевірених і каліброваних службами метрологічного забезпечення, апробованих методик, необхідною повторністю дослідів, ретельною обробкою зразків до і після експерименту, строгим дотриманням порядку проведення експерименту.

РОЗДІЛ 3
РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПОКРИТТІВ
СИСТЕМИ $TiB_2-(Fe-Mo)$ ДЛЯ РОБОТИ В УМОВАХ
АБРАЗИВНОГО ЗНОШУВАННЯ

3.1 Вибір структурних складових композиційних матеріалів $TiB_2-(Fe-Mo)$

В якості основи нових зносостійких матеріалів обрано диборид титану, який володіє високим рівнем твердості [217]. Рациональне використання дибориду титану із-за високої крихкості можливе лише в комплексі з металевими зв'язками. В якості металевої складової для матеріалів на основі TiB_2 доцільно використовувати залізо, яке має високу пластичність. Металева зв'язка в композиційних матеріалах на основі тугоплавких сполук повинна змочувати тугоплавку складову з утворенням контактних кутів близьких до нульових. Система TiB_2-Fe характеризується кутом змочування 62° [229], тому для покращення змочування в системі «тугоплавка складова – металевий розплав» необхідним є додавання до заліза легуючих елементів.

Молібден є традиційним легуючим компонентом в композиційних матеріалах, що сприяє покращенню змочування між тугоплавкою складовою та металевим сплавом. Відомо, що добавки молібдену сприяють покращенню змочування та зменшують кількість дефектів в структурі композиційного матеріалу системи $TiC-(Ni-Mo)$ [232, 282]. Структура композиту $TiC-(Ni-Mo)$ складається з карбїду титану TiC , карбїду молібдену Mo_2C і нікелю. Тобто, добавки молібдену приводять до збільшення вмісту карбїдних фаз в матеріалі в процесі спікання. Але при цьому нікель не вступає в взаємодію з компонентами системи і не утворює нових інтерметалїдних фаз, які можуть окрихчувати композиційний матеріал. Отже, незважаючи на те, що в системі $TiC-(Ni-Mo)$ наявна хімічна взаємодія, в композиційному матеріалі вдається досягнути реалізації такої структури, в якій тверді карбїдні зерна забезпечують твердість і міцність, а пластичний нікель знижує крихкість композиційного матеріалу.

Сплави на основі заліза з добавками молібдену є значно перспективнішими в економічному і екологічному відношенні у порівнянні з сплавами на основі нікелю. При нанесенні покриттів з композиційних матеріалів на робочі поверхні деталей машин використання в якості металевої зв'язки сплавів на основі заліза повинно зменшувати інтенсивність дифузійних процесів на границі розділу «основа – покриття», знижувати різницю коефіцієнтів термічного розширення матеріалів покриття і основи, покращувати адгезійну міцність покриття. Вибір Fe–Mo в якості металевої зв'язки дозволить керувати процесами структуроутворення композитів за рахунок утворення складних боридних фаз титану та молібдену, що додатково сприятимуть підвищенню зносостійкості композитів та покриттів в умовах абразивного зношування.

3.1.1 Вивчення структури сплавів Fe–Mo

Згідно діаграми стану [283] в системі Fe–Mo в концентраційному діапазоні до 5% Mo існує твердий розчин на основі α -Fe, при збільшенні концентрації молібдену до 10% Mo в системі виявлено твердий розчин на основі α -Fe та λ -фаза Лавеса на основі сполуки Fe_2Mo (рис. 3.1.1.1). При збільшенні вмісту молібдену в сплаві до 30% в системі з'являється μ -фаза на основі інтерметалідної сполуки Fe_3Mo_2 . Фаза μ присутня в сплаві до температури 1370 °C, при температурах нижче 1200 °C знаходиться в рівновазі з α -Fe, а при 950 °C утворює λ -фазу (рис. 3.1.1.1).

В рамках дисертаційної роботи досліджували структуру вихідних сплавів Fe–Mo в концентраційному діапазоні Mo 5–30 мас.% (рис.3.1.1.2 – 3.1.1.6). [284].

Сплав Fe–5%Mo характеризується гетерофазною структурою, що складається з сірої матриці та окремих включень білого кольору. За даними мікрорентгеноспектрального аналізу фаза сірого кольору є твердим розчином молібдену в залізі (рис.3.1.1.2, табл.3.1.1.1., спектр 1). Вміст молібдену в матриці на основі заліза складає близько 4%, що дещо менше в порівнянні з вихідним вмістом молібдену в сплаві (5%). Очевидно, це пов'язано з утворенням інтерметалідних сполук: зерна білого кольору містять 60% Fe та 40% Mo (рис.3.1.1.2, табл. 3.1.1.1, спектр 2), що за хімічним складом відповідає інтерметаліду Fe_2Mo .

При збільшенні вмісту молібдену в сплаві на основі заліза до 9% спостерігається збільшення числа включень інтерметалідних фаз, що досить рівномірно розподілені в металевій матриці на основі заліза. Вміст молібдену в матриці становить близько 8% (рис.3.1.1.3, табл. 3.1.1.1, спектр 4). Виявлено, що включення білого кольору містять 58%Fe та 42%Mo (рис.3.1.1.3, табл.3.1.1.1, спектр 4), що дозволяє ідентифікувати їх, як інтерметалідні сполуки Fe_2Mo . Розмір зерен інтерметалідної фази не перевищує 5 мкм, але при цьому в структурі сплаву спостерігається впорядкування інтерметалідних сполук в окремі конгломерати.

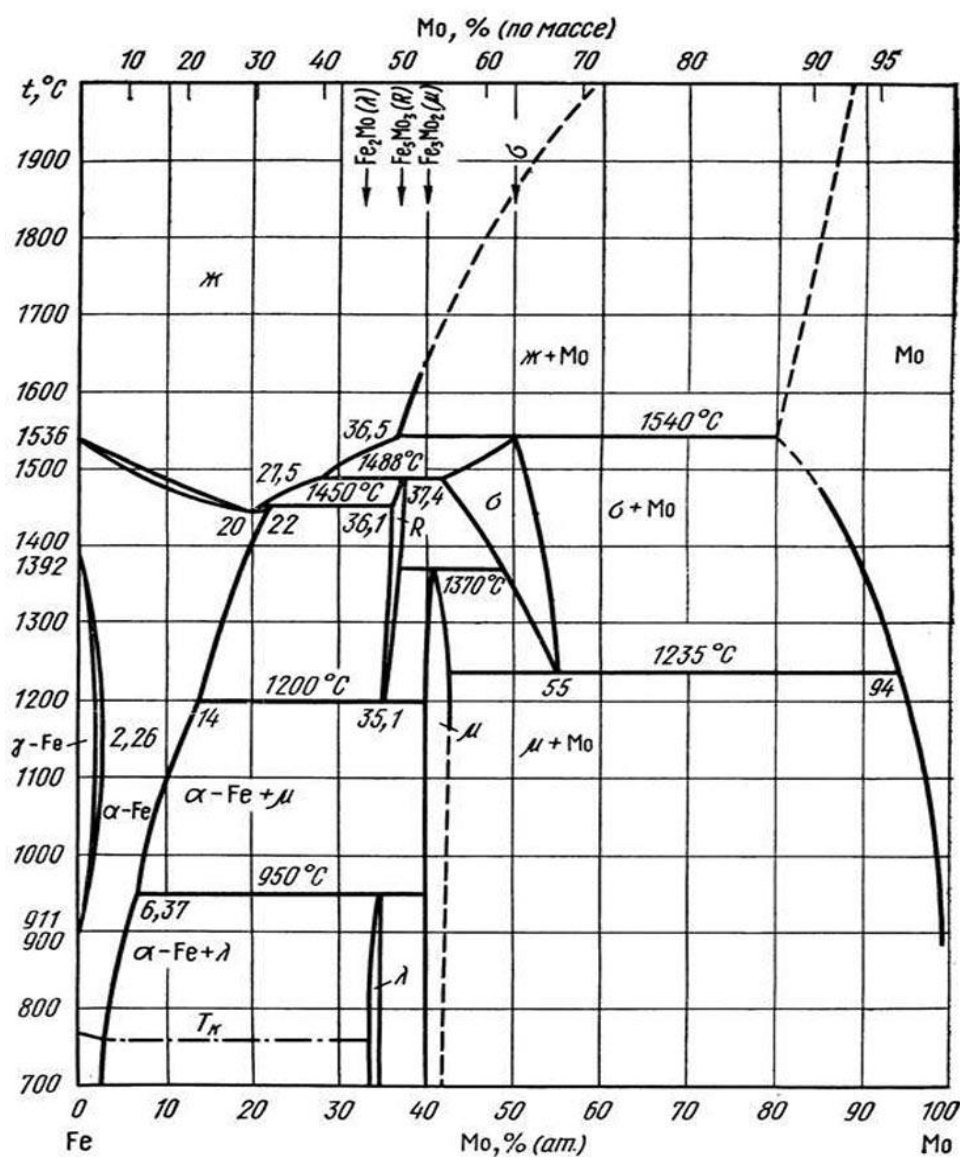


Рисунок 3.1.1.1 – Діаграма стану залізо-молібдену [283]

В структурі сплаву Fe–13%Mo зберігається тенденція до формування впорядкованих конгломератів з зерен інтерметалідних сполук (рис.3.1.1.4). Матриця на основі заліза містить 10% Mo, що на 3% менше в порівнянні з вихідним вмістом молібдену в сплаві (рис.3.1.1.4, табл. 3.1.1.1, спектр 5). В структурі сплаву виявлено включення інтерметалідів на основі молібдену, які за даними МРСА містять 55% Mo і 45% Fe (рис.3.1.1.4, табл. 3.1.1.1, спектри 6, 7), що дозволяє ідентифікувати їх як μ -фазу Fe_3Mo_2 .

Збільшення вмісту молібдену в сплаві до 20% призводить до суттєвого зменшення вмісту металевої фази в структурі сплаву за рахунок інтенсивного формування включень інтерметалідної фази (рис. 3.1.1.5). Металева фаза на основі заліза містить 10% Mo (рис.3.1.1.5, табл. 3.1.1.1, спектр 8), що значно менше в порівнянні з вихідним вмістом молібдену в сплаві (20%). В структурі сплаву Fe–17%Mo виявлено включення інтерметалідів двох типів: на основі молібдену та заліза (рис. 3.1.1.5, табл. 3.1.1.1). Включення інтерметалідів μ -фази (рис. 3.1.1.5, табл. 3.1.1.1, спектр 9: 60% Mo, 40% Fe) формуються в конгломерати неправильної форми (100–200 мкм), що утворюють впорядковану структуру сплаву. На таких конгломератах виявлено багато тріщин, що свідчить про їх крихкість.

При подальшому збільшенні молібдену в сплаві до 30% спостерігається більш інтенсивне утворення інтерметалідних сполук, що призводить до формування гетерофазної структури каркасного типу: між зернами інтерметалідів знаходиться металева зв'язка (рис.3.1.1.6). Металева фаза на основі заліза містить 9–10% молібдену (рис.3.1.1.6, табл. 3.1.1.1, спектр 13), що значно відрізняється від вихідного вмісту Mo в сплаві (30%). Методом МРСА виявлено наявність в структурі сплаву включень інтерметалідів μ -фази на основі молібдену (рис.3.1.1.6, табл. 3.1.1.1, спектр 1: 60%Mo, 40% Fe) і λ -фази на основі заліза (рис.3.1.1.6, табл. 3.1.1.1, спектр 12: 56%Fe, 44%Mo). За хімічним складом включення інтерметалідів на основі молібдену ідентичні таким же включенням інтерметалідної фази в сплаві Fe–20%Mo.

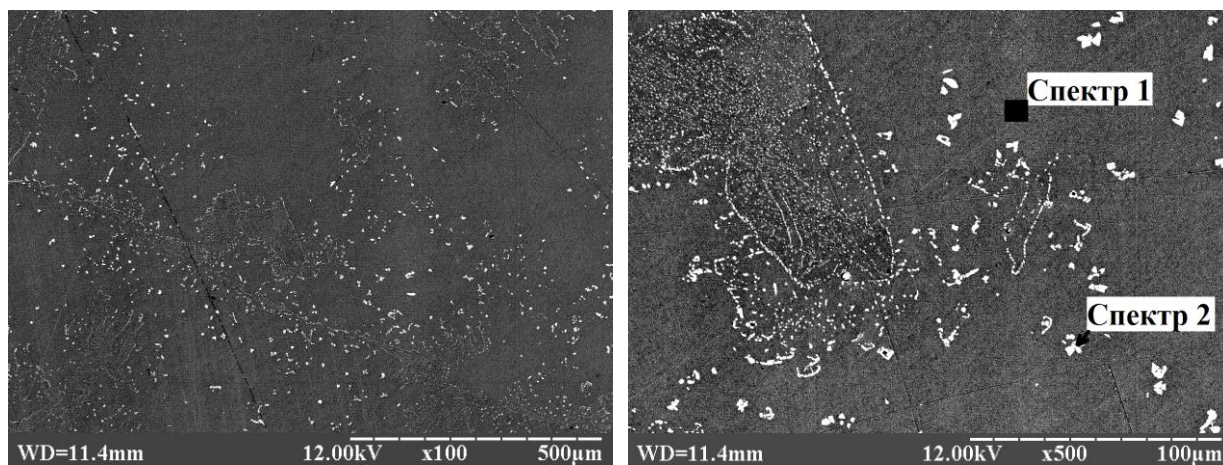


Рисунок 3.1.1.2 – Структура сплаву (Fe–5%Mo)

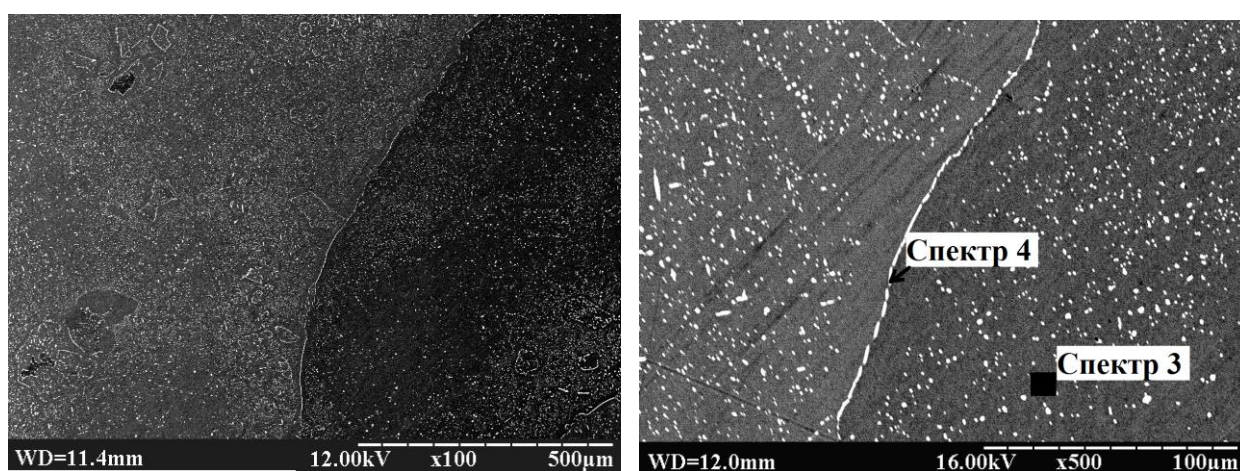


Рисунок 3.1.1.3 – Структура сплаву (Fe–9%Mo)

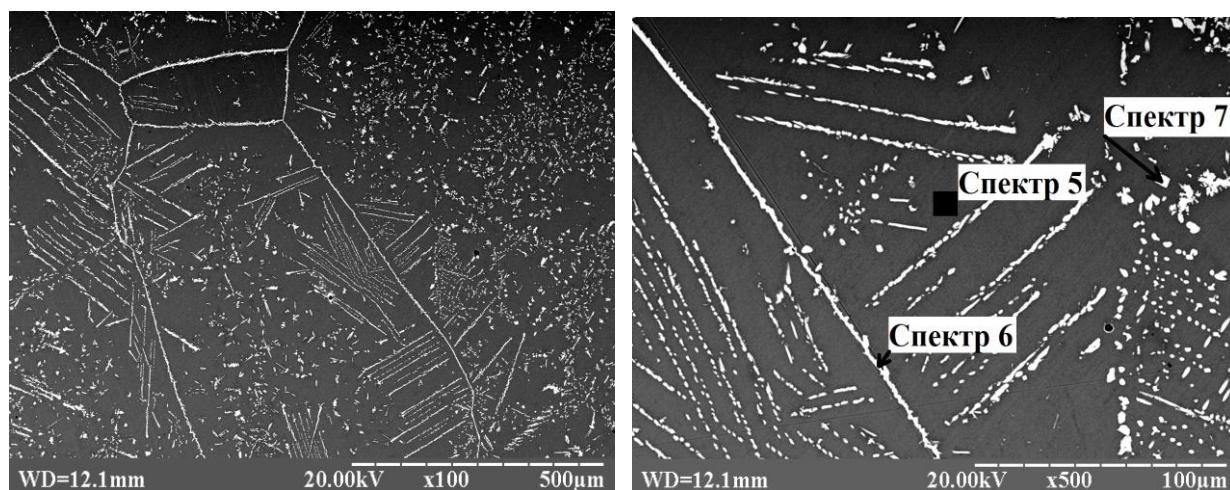


Рисунок 3.1.1.4 – Структура сплаву (Fe–13%Mo)

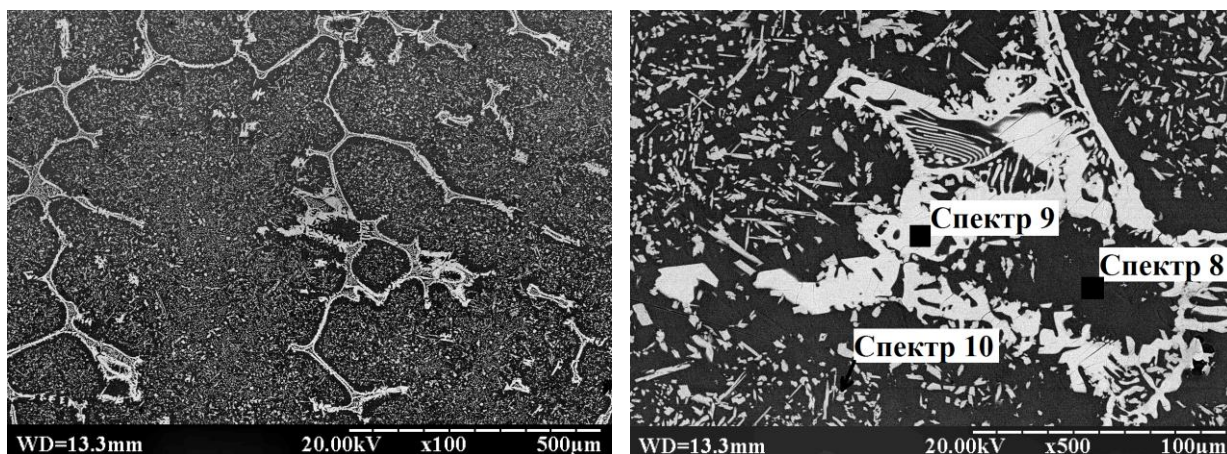


Рисунок 3.1.1.5 – Структура сплаву (Fe–20%Mo)

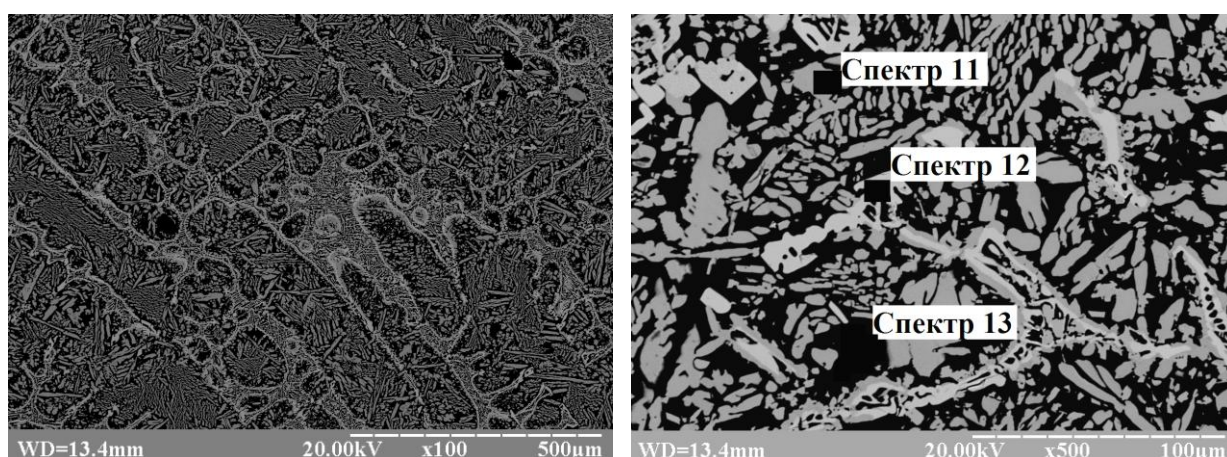


Рисунок 3.1.1.6 – Структура сплаву (Fe–30%Mo)

Таблиця 3.1.1.1 – Хімічний склад сплавів Fe–Mo

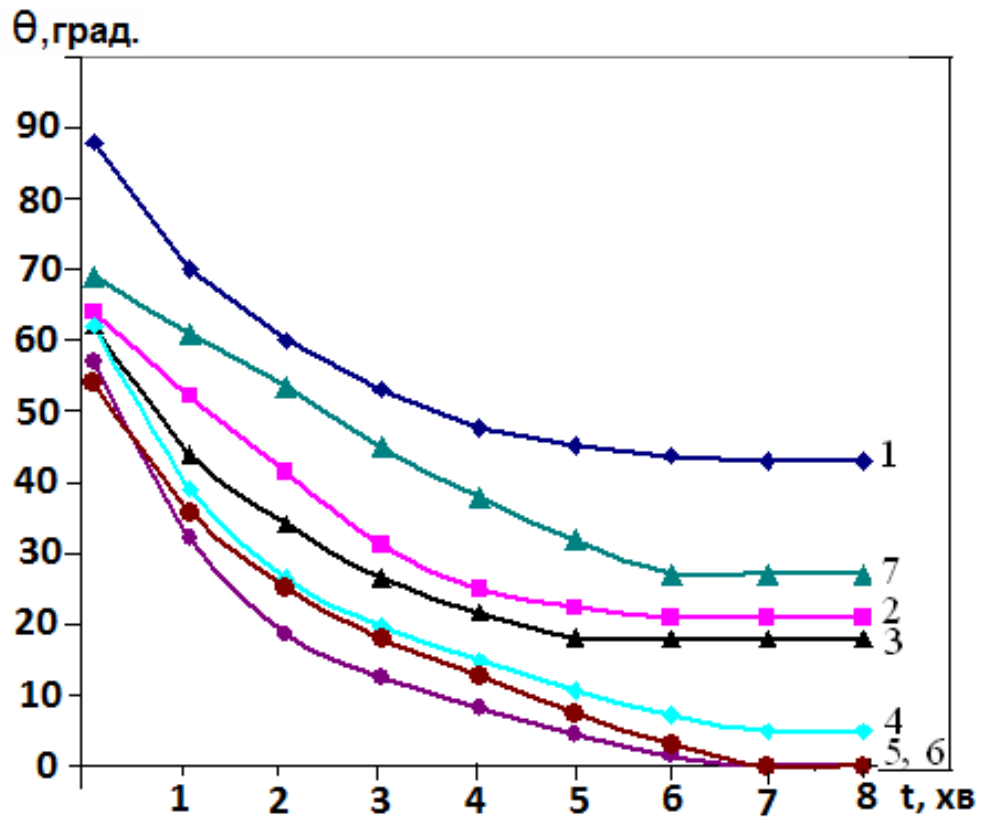
Рисунок	Сплав	Спектр	Хімічний склад, мас. %	
			Fe	Mo
Рис. 3.1.2	(Fe–5%Mo)	№1	95.8	4.2
		№2	61.4	38.6
Рис. 3.1.3.	(Fe–9%Mo)	№3	92.4	7.6
		№4	57.9	42.1
Рис. 3.1.4.	(Fe–13%Mo)	№5	90.0	10.0
		№6	45.8	54.2
		№7	46.9	53.1
Рис. 3.1.5.	(Fe–20%Mo)	№8	89.1	10.9
		№9	39.5	60.5
		№10	81.6	18.4
Рис. 3.1.6.	(Fe–30%Mo)	№11	55.8	44.2
		№12	39.4	60.6
		№13	91.6	8.4

Отже, сплави Fe–Mo в концентраційному діапазоні молібдену 5–9% характеризуються гетерофазною структурою, що складається з матриці на основі заліза і окремих включень інтерметалідів Fe₂Mo. Структура сплаву Fe–13%Mo складається з твердого розчину на основі заліза та включень інтерметаліду μ-фази Fe₃Mo₂. Збільшення вмісту молібдену в сплавах до 20–30% призводить до інтенсивного формування інтерметалідів λ-фази Лавеса на основі сполуки Fe₂Mo та μ-фази Fe₃Mo₂ і як наслідок – до зменшення вмісту металевої фази, а отже і до крихкості сплавів.

3.1.2 Вивчення кінетики змочування в системах TiB₂–(Fe–Mo)

Раніше було встановлено, що залізо змочує диборид титану з утворенням контактного кута змочування 62°, при цьому система TiB₂–Fe характеризується активною хімічною взаємодією з утворенням боридів заліза [229, 230]. Отже, використання чистого заліза в якості металевої зв'язки для композиційних матеріалів на основі дибориду титану недоцільне.

На рис. 3.1.2.1 та в табл. 3.1.2.1. представлено результати змочування дибориду титану сплавами Fe–Mo. Введення в залізо невеликих добавок молібдену (2%) призводить до зниження значень кінцевого контактного кута змочування дибориду титану до 21°. При збільшенні концентрації молібдену в сплаві до 5% спостерігається зменшення контактного кута змочування до 18°. При змочуванні TiB₂ сплавом Fe–9%Mo на поверхні підкладки спочатку утворюється кут $\theta=52^\circ$, а потім протягом 4хв встановлюється рівноважний контактний кут 5°, далі стан системи стабілізується і подальших змін не відбувається. При змочуванні тугоплавкої підкладки сплавом Fe–13%Mo утворюється контактний кут змочування $\theta=58^\circ$, який протягом 4 хв зменшується до 0°. Система TiB₂–(Fe–20%Mo) також характеризується утворенням нульового контактного кута змочування, який встановлюється протягом 3 хвилин після утворення каплі.



1 – Fe ; 2 – Fe–2%Mo; 3 – Fe–5%Mo; 4 – Fe–9%Mo;

5 – Fe–13%Mo; 6 – Fe–20%Mo; 7 – Fe–30%Mo

Рисунок 3.1.2.1 – Кінетика змочування TiB₂ сплавами Fe–Mo

Таблиця 3.1.2.1 – Енергетичні параметри змочування дибориду титану сплавами Fe–Mo (вакуум —1,33 мПа, T = 1 5 0 0 –1550 °C)

Сплав, %(мас.)	Температура змочування, °C	Час розтікання, хв	Контактний кут, град	Поверхневий натяг сплаву, мДж/м ²	Робота адгезії, мДж/м ²
Fe	1570	5	43	1630	2395
Fe-2Mo	1560	4,5	21	1630	3151
Fe-5Mo	1550	4	18	1630	3180
Fe-9Mo	1530	4	5	1630	3253
Fe-13Mo	1510	3,5	0	1630	3257
Fe-17Mo	1490	3	0	1630	3260
Fe-30Mo	1470	4	27	1630	3082

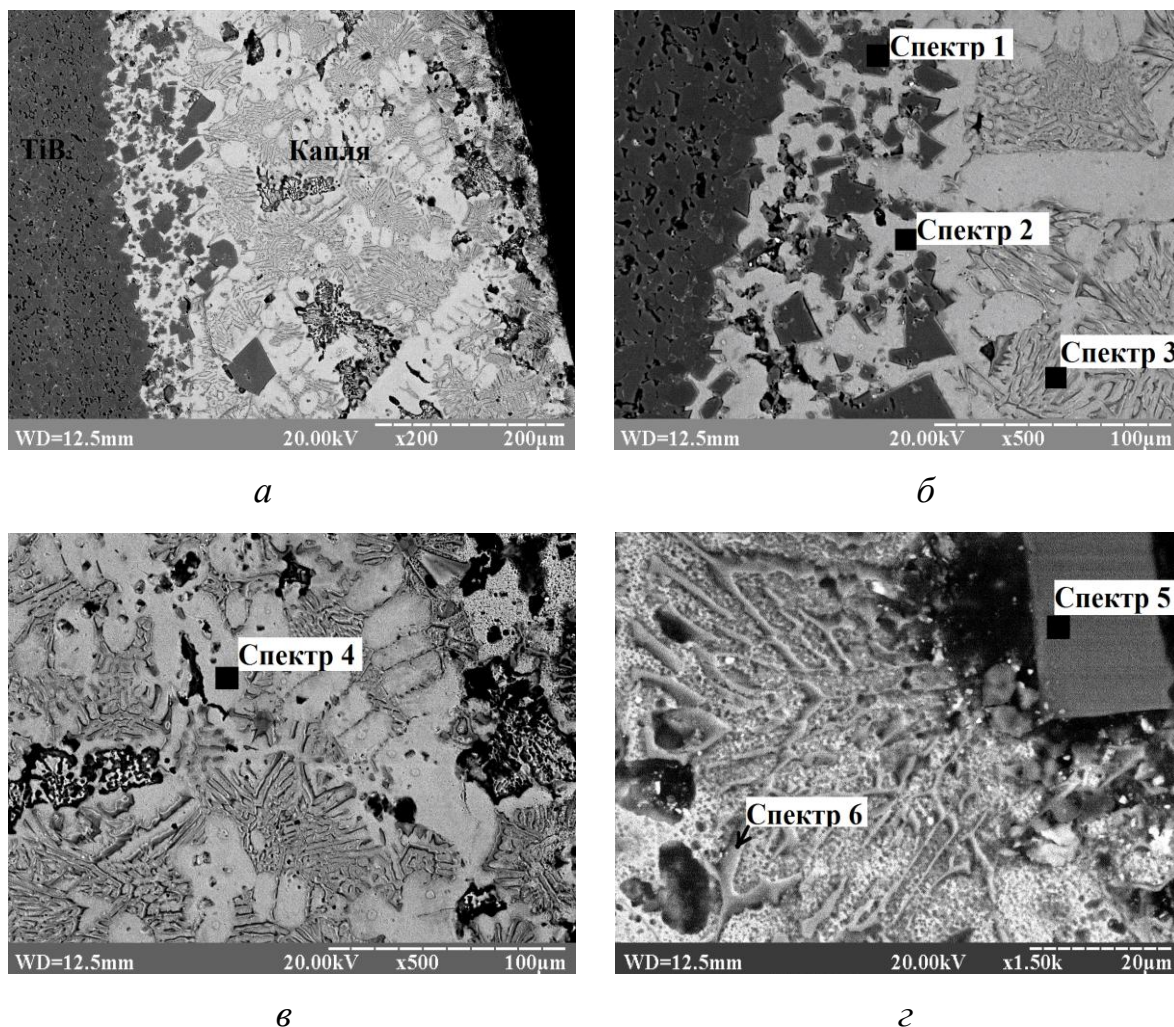
При збільшенні вмісту молібдену в сплавах на основі заліза до 30% розтікання сплаву по поверхні тугоплавкої складової погіршується: початковий кут змочування становить 70° , протягом 3 хв. сплав розтікається по поверхні дибориду титану з утворенням рівноважного кута змочування $\theta=27^\circ$. При цьому робота адгезії сплаву Fe–30%Mo до TiB_2 зменшується до 3082 мДж/м^2 в порівнянні з сплавом Fe–20%Mo.

Таким чином, введення в залізо добавок молібдену в кількості 2–17% сприяє зниженню контактних кутів змочування та збільшення адгезії до дибориду титану. Нульові контактні кути утворюються при розтіканні по поверхні тугоплавкої підкладки сплавів Fe–13%Mo та Fe–20%Mo, які є перспективними металевими зв'язками для нових композиційних матеріалів на основі дибориду титану [285]. Для остаточного вибору оптимального складу нових композитів необхідно дослідити контактну зону взаємодії тугоплавкої складової та металевого сплаву.

3.1.3 Закономірності контактної взаємодії в системах TiB_2 –(Fe–Mo)

Для виявлення особливостей впливу добавок молібдену на механізм контактної взаємодії в системах TiB_2 –Fe/(Fe–Mo) в рамках даної роботи вивчали структуру перехідної зони та каплі в системах TiB_2 –Fe, TiB_2 –(Fe–13%Mo), TiB_2 –(Fe–20%Mo), TiB_2 –(Fe–30%Mo) [284–287].

В раніше проведених дослідженнях було встановлено, що система TiB_2 –Fe характеризується активною хімічною взаємодією з утворенням боридів заліза [229]. Дослідження, проведені в рамках даної роботи, підтверджують утворення нових боридних сполук в системі TiB_2 –Fe. Система TiB_2 –Fe характеризується наявністю перехідної зони глибиною 100 мкм (рис. 3.1.3.1, 3.1.3.2). Структура перехідної зони гетерофазна і складається з зерен дибориду титану (рис. 3.1.3.2, табл. 3.1.3.2: спектр 1), чистого заліза (рис. 3.1.3.1, табл. 3.1.3.1, спектр 2) та евтектики на основі боридів заліза та титану (рис. 3.1.3.1, табл. 3.1.3.1, спектр 3).



a – загальний вигляд каплі та зони контактної взаємодії;

б – перехідна зона; *в*, *г* – зона каплі

Рисунок 3.1.3.1 – Структура зони контактної взаємодії та каплі в системі $\text{TiB}_2\text{-Fe}$

Таблиця 3.1.3.1 – Хімічний склад та мікротвердість основних фаз
в зоні контактної взаємодії та каплі системи $\text{TiB}_2\text{-Fe}$

Рисунок	Спектр	Склад фази мас. %			Мікротвердість, ГПа	Фаза
		Ti	Fe	Mo		
Рис. 3.1.3.1 б	№1	98.5	1.5	-	32	диборид титану
	№2	-	100	-	4.2	залізо
	№3	17.9	62.1	-	7.5	евтектика
Рис. 3.1.3.1 в	№4	-	100	-	4.2	залізо
Рис. 3.1.3.1 г	№5	58.6	41.8	-	18	борид титану заліза
	№6	27.1	72.9	-	*	борид заліза титану

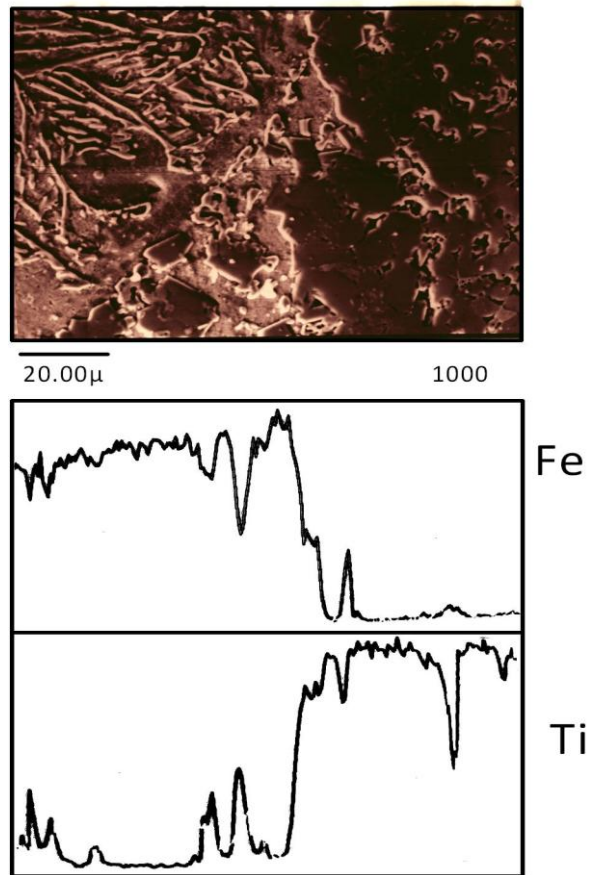


Рисунок 3.1.3.2 – МРСА структури зони контактної взаємодії в системі $\text{TiB}_2\text{-Fe}$

Зона каплі являє собою евтектику, що складається з заліза та включень складних боридів заліза та титану (рис. 3.1.3.1 *в-г*, табл. 3.1.3.2, спектр 4–6).

Утворення евтектики на основі боридів заліза та титану призводить до суттєвого збільшення твердості зони сплаву – до 7,5 ГПа. При створенні нових композиційних матеріалів це може призвести до крихкості металевої фази, а тому використання чистого заліза в якості металевої зв'язки для композиційних матеріалів на основі дибориду титану є недоцільним.

Дослідження мікроструктури зони взаємодії та каплі системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13%Mo)}$ показали, що в системі наявна хімічна взаємодія між компонентами металевого сплаву та тугоплавкої підкладки TiB_2 , яка призводить до формування складних боридних фаз. Глибина зони взаємодії становить 40–60 мкм (рис. 3.1.3.3.). Мікроструктура зони контактної взаємодії складається з металевого сплаву на основі заліза (рис. 3.1.3.3. *а-б*, табл. 3.1.3.2,

спектр 4), в якому розподілені включення боридів двох типів. За даними МРСА (рис. 3.1.3.4 а–б, табл. 3.1.3.2, спектр 2) включення білого кольору правильної форми містять молібден (60%), залізо (24%) титан (6.7%) та бор (9%). Розмір таких включень сягає до 100 мкм, мікротвердість становить 21–22 ГПа. Правильна форма та високі значення мікротвердості дозволяють ідентифікувати ці включення як складні бориди Mo_2FeB_2 . Також в перехідній зоні виявлено зерна темно-сірого кольору розміром 3–5 мкм (рис. 3.1.3.4 б, спектр 3). За даними спектрального аналізу основним компонентом цих зерен є титан та бор (табл. 3.1.3.2). Імовірно, ці включення є зернами дибориду титану, леговані Fe та Mo.

Капля системи TiB_2 –(Fe–13%Mo) характеризується гетерофазною структурою, що складається з твердого розчину молібдену в залізі (рис. 3.1.3.4 г, табл.3.1.3.2, спектр 5), а також включень білого кольору (рис. 3.1.3.4 г, табл.3.1.3.2, спектр 6), ідентичних за своїм складом включенням складних боридів Mo_2FeB_2 в контактній зоні. Крім того, на окремих ділянках в зоні каплі було виявлено формування евтектики (рис. 3.1.3.4 г, табл.3.1.3.2, спектр 7).

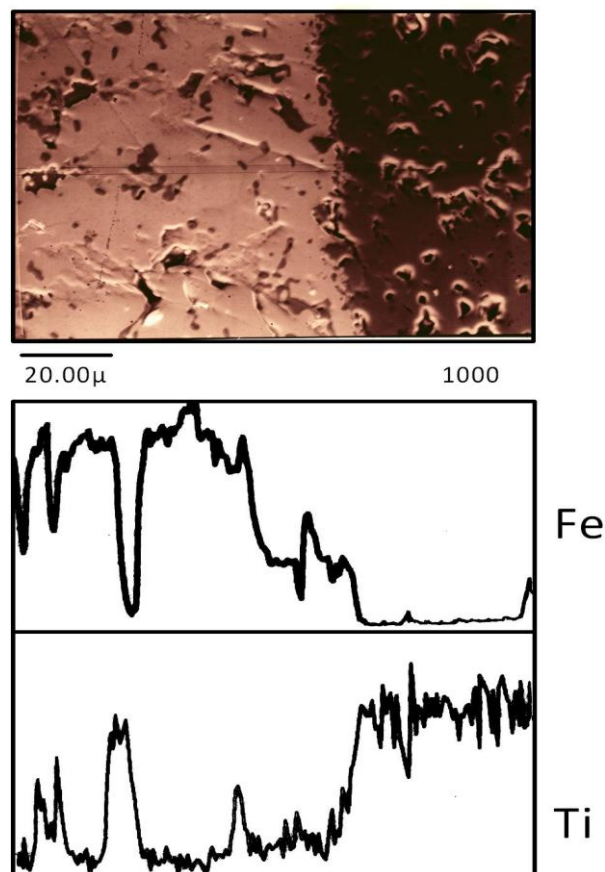
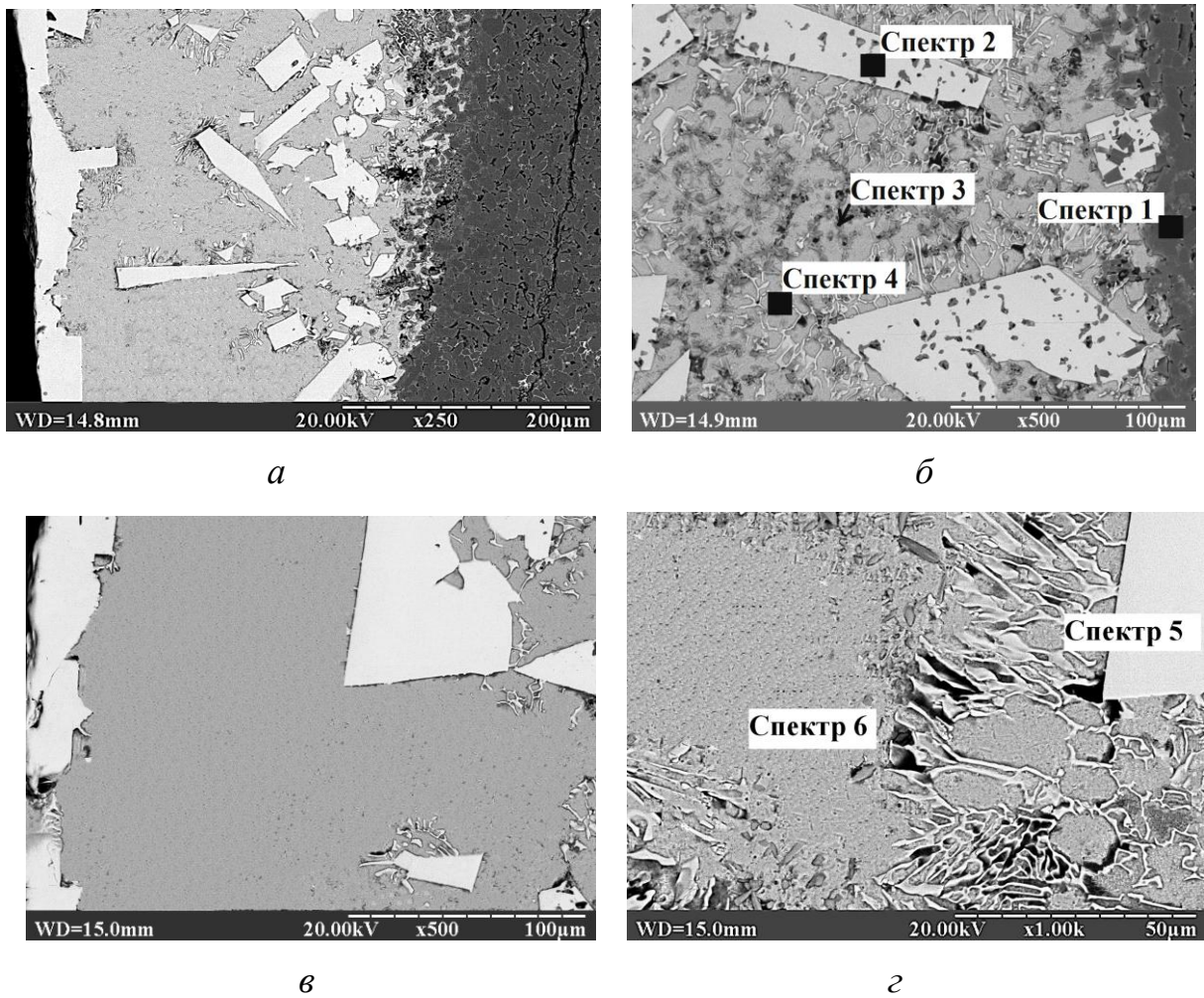


Рисунок 3.1.3.3 – МРСА зони контактної взаємодії в системі TiB_2 – (Fe–13%Mo)



a – загальний вигляд каплі та зони контактної взаємодії;

б – зона контактної взаємодії; *в*, *г* – зона каплі

Рисунок 3.1.3.4 – Структура зони контактної взаємодії та каплі
в системі $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$

Таблиця 3.1.3.2 – Хімічний склад та мікротвердість основних фаз
в перехідній зоні та каплі системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$

Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Мікро твердість, ГПа	Фаза
		Ti	Fe	Mo	B		
Рис.3.1.3.4б	№1	62.5	1.7	-	35.8	32	диборид титану
	№2	6.7	23.9	60.3	9.1	21	складний борид
	№3	54.2	10.2	2.0	33.6	*	складний борид
	№4	0.8	97.8	1.4	0.2	5.2	твердий розчин
Рис. 1.1.5 в	№5	4.3	29.1	56.4	10.2	21	складний борид
	№6	1.9	95.6	2.3	0.2	4.9	твердий розчин

Система $\text{TiB}_2\text{-(Fe-20\%Mo)}$ характеризується активною хімічною взаємодією, що призводить до утворення складних боридів та інтерметалідних сполук. Глибина перехідної зони становить близько 100 мкм (рис.3.1.3.5). Структура зони контактної взаємодії системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-20\%Mo)}$ гетерофазна і складається з зерен дибориду титану чорного кольору та включень білого кольору (рис.3.1.3.6). В перехідній зоні та зоні каплі можна виділити включення білого кольору правильної форми, які за даними МРСА містять молібден (60%), залізо (24%) та бор (9–10%) (рис. 3.1.3.5, табл. 3.1.3.3, спектр 2). Мікротвердість таких включень становить 20–21 ГПа, а розмір становить 20–40 мкм. Тобто, як і у випадку з системою $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$, в системі $\text{TiB}_2\text{-(Fe-20\%Mo)}$ відбувається утворення складних боридів Mo_2FeB_2 .

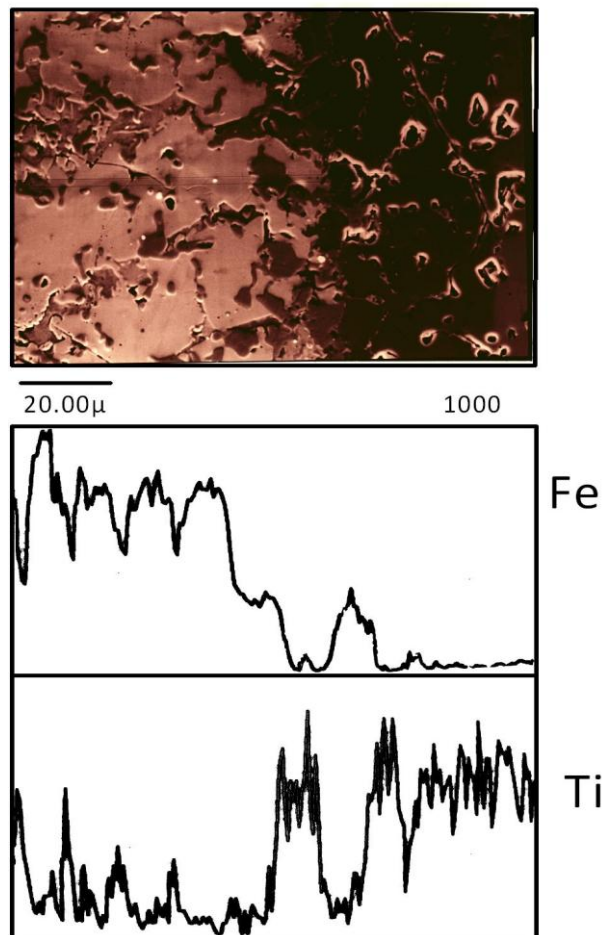
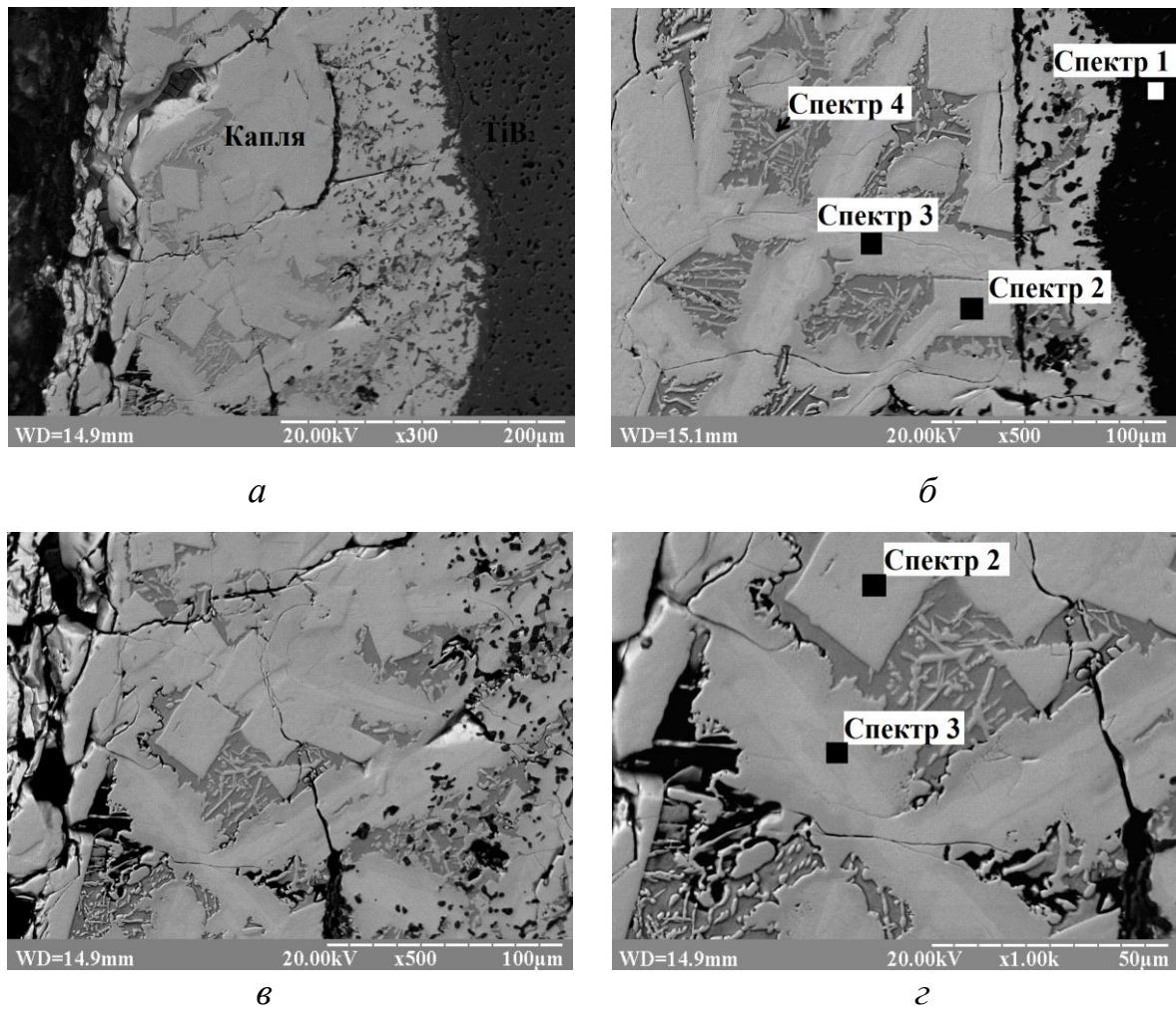


Рисунок 3.1.3.5 – МРСА зони контактної взаємодії в системі $\text{TiB}_2\text{-(Fe-20\%Mo)}$



a – загальний вигляд каплі та зони контактної взаємодії;

б – перехідна зона; *в, г* – зона каплі

Рисунок 3.1.3.6 – Структура зони контактної взаємодії та каплі
в системі TiB_2 –(Fe–20%Mo)

Таблиця 3.1.3.2 – Хімічний склад та мікротвердість основних фаз
в перехідній зоні та каплі системи TiB_2 –(Fe–20%Mo)

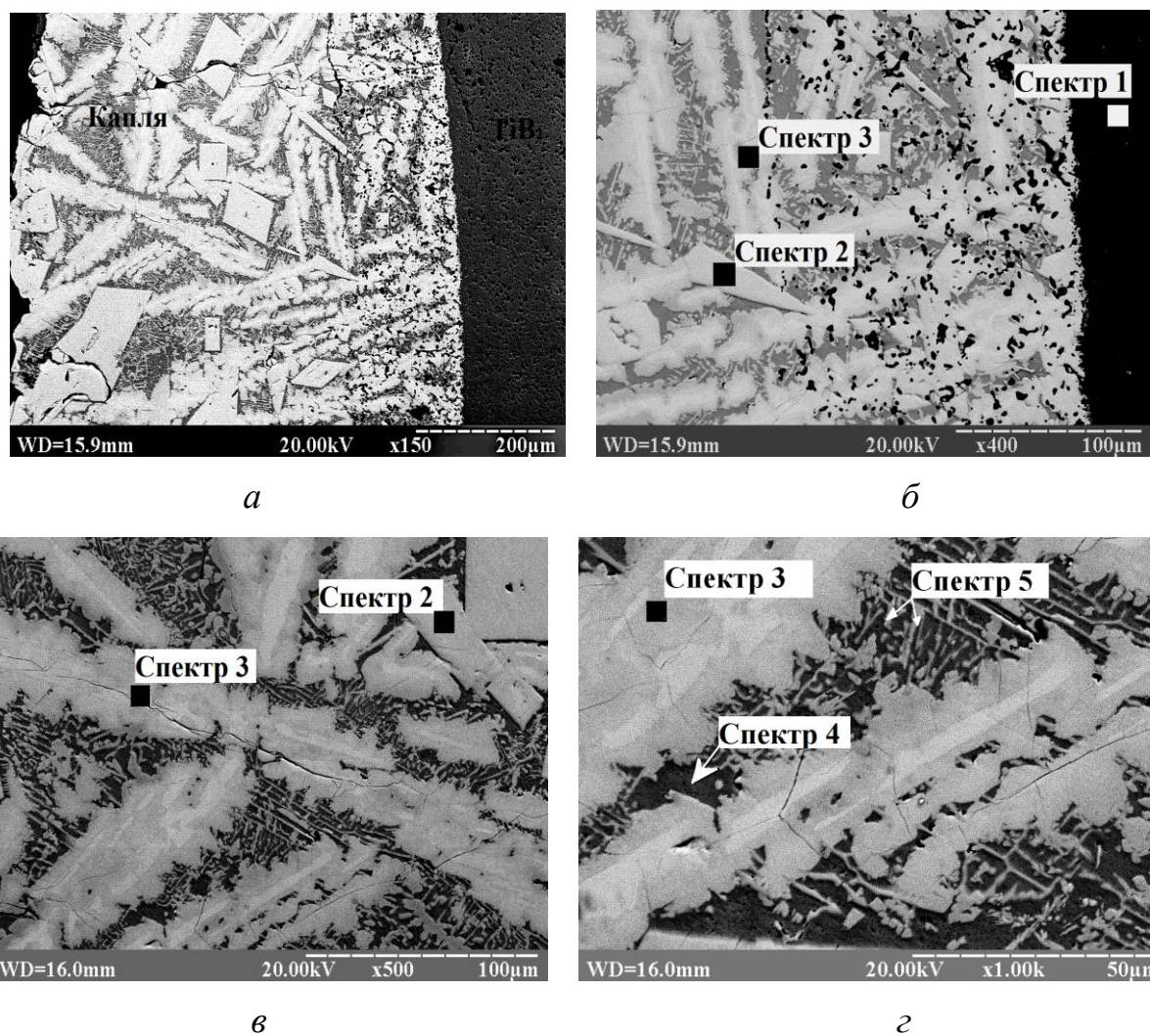
Рисунок	Спектр	Склад фази мас. %				Мікро твердість, ГПа	Фаза
		Ti	Fe	Mo	B		
рис. 3.1.3.6 перехідна зона	№1	64.2	1.2	-	34.6	32	диборид титану
	№2	6.6	24.2	58.6	10.6	21	складний борид
	№3	5.2	57.5	37.2	0.1	8.9	інтерметалід
	№4	1.8	96.4	1.6	0.2	4.4	твердий розчин

Крім того, в зоні каплі та зони контактної взаємодії виявлено велику кількість включень білого кольору неправильної форми, що містять залізо (57%) та молібден (37%)(рис. 3.1.3.6, табл. 3.1.3.2, спектр 3). Такі включення мають видовжену форму, їх розмір становить до 100 мкм в довжину, а мікротвердість – 8–9 ГПа. Ці включення пронизані тріщинами, що свідчить про їх крихкість. За хімічним складом ці сполуки (57,6%Fe, 37,2%Mo, 5,2%Ti) подібні до інтерметалідів Fe_3Mo_2 (56%Fe, 44%Mo) в структурі вихідного сплаву Fe–20%Mo, що дає можливість ідентифікувати їх як інтерметаліди Fe_3Mo_2 леговані титаном.

За рахунок інтенсивного утворення боридів та інтерметалідів знижується вміст металевої фази на основі заліза (рис. 3.1.3.6 *a–г*, табл. 3.1.3.2, спектр 4), що сприяє крихкості зони каплі – структура зони металевого сплаву пронизана тріщинами. Отже, можна зробити висновок, що в системі TiB_2 –(Fe–20%Mo) утворюються складні боридні фази та інтерметалідні сполуки Fe_3Mo_2 , які призводять до крихкості сплаву.

При збільшенні вмісту молібдену в сплаві на основі заліза до 30% виявлено збільшення інтенсивності утворення інтерметалідних сполук, що свідчить про інтенсивну хімічну взаємодію між компонентами сплаву та диборидом титану. Структурно-фазовий склад зони контактної взаємодії та каплі системи TiB_2 –(Fe–30%Mo) подібний до структурно-фазового складу системи TiB_2 –(Fe–20%Mo). Перехідна зона в системі TiB_2 –(Fe–30%Mo) має глибину 100–120 мкм. В каплі та перехідній зоні системи TiB_2 –(Fe–30%Mo) виявлено утворення складних боридів Mo_2FeB_2 (рис. 3.1.3.7, табл. 3.1.3.3, спектр 2), інтерметалідів Fe_3Mo_2 , легованих титаном (рис. 3.1.3.7, табл. 3.1.3.3, спектр 3) та евтектики, що складається з твердого розчину на основі заліза (рис. 3.1.3.7, табл. 3.1.3.3, спектр 4) та інтерметалідів Fe_3Mo_2 , (рис. 3.1.3.7, табл. 3.1.3.3, спектр 5). В зоні контактної взаємодії також виявлено окремі зерна дибориду титану.

Інтенсивне формування боридів та інтерметалідів в системі TiB_2 –(Fe–30%Mo) призводить до збільшення контактних кутів змочування, зменшення вмісту металевого сплаву та крихкості зони каплі.



a – загальний вигляд каплі та зони контактної взаємодії;

б – перехідна зона; *в, г* – зона каплі

Рисунок 3.1.3.7 – Структура зони контактної взаємодії та каплі
в системі $TiB_2-(Fe-30\%Mo)$

Таблиця 3.1.3.3 – Хімічний склад та мікротвердість основних фаз
в перехідній зоні та зоні каплі системи $TiB_2-(Fe-30\%Mo)$

Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Мікро твердість ГПа	Фаза
		Ti	Fe	Mo	B		
Рис. 3.1.3.7	№1	63.4	1.4	-	35.0	32	диборид титану
	№2	5.4	24.6	59.8	9.8	21	складний борид
	№3	4.2	58.6	37.1	0.1	8.7	інтерметалід
	№4	1.7	94.2	3.7	0.4	6.7	твердий сплав
	№5	4.2	58.6	37.1	0.1	*	інтерметалід

На основі виявлених закономірностей кінетики змочування дибориду титану сплавами FeMo встановлено, що сплави Fe-13%Mo та Fe-20%Mo змочують тугоплавку складову з утворенням нульових контактних кутів змочування, а тому є перспективними металевими зв'язками для нових композиційних матеріалів. Система TiB_2 -(Fe-13%Mo) характеризується хімічною взаємодією між компонентами тугоплавкої сполуки (TiB_2) та металевим сплавом (Fe-Mo), що призводить до утворення складних боридів Mo_2FeB_2 як в зоні контактної взаємодії так і в зоні каплі. В системі TiB_2 -(Fe-20%Mo) відбувається інтенсивне утворення складних боридів Mo_2FeB_2 та великої кількості крихких інтерметалідних сполук Fe_3Mo_2 , що є неприпустимим для створення композиційних матеріалів.

Таким чином, сплави (Fe-13%Mo) та (Fe-20%Mo) відповідають вимогам до металічних зв'язок композиційних матеріалів [13, 229, 231] за критерієм утворення нульових контактних кутів змочування і не задовольняють вимогам за критерієм відсутності хімічної взаємодії між компонентами металевого сплаву і тугоплавкої сполуки. Однак, в даному разі утворення в системі TiB_2 -(Fe-13%Mo) складних боридів Mo_2FeB_2 , які характеризуються високою твердістю та зносостійкістю [288-290], що може бути як позитивним фактором при створенні композиційних матеріалів, оскільки сприятиме підвищенню зносостійкості, так і негативним, оскільки велика їх кількість призведе до крихкості матеріалу.

3.2 Особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів системи TiB_2 -(Fe-Mo)

В системах TiB_2 -(Fe-13%Mo) та TiB_2 -(Fe-20%Mo) відбувається хімічна взаємодія між компонентами тугоплавкої сполуки та металевого сплаву, яка призводить до формування нових хімічних сполук. Отже, на формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів системи TiB_2 -(Fe-Mo) впливатимуть кількість добавок молібдену, розміру частинок дибориду титану та співвідношення металевої та тугоплавкої фаз. Саме тому в рамках роботи було проведено детальні дослідження особливостей формування структурно-фазового складу композитів системи TiB_2 -(Fe-Mo) [286, 291, 292].

3.2.1 Дослідження впливу кількості добавок молібдену на структурно-фазовий склад композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$

З метою встановлення впливу кількості добавок молібдену на формування структури КМ системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ в роботі вивчали зразки з різним вмістом молібдену в металевій зв'язці (8 мас.%, 13 мас.%, 20 мас.%) [291]. Співвідношення тугоплавкої складової (TiB_2) та металевої фази ($Fe-Mo$) для всіх зразків становило 1:4.

Для приготування зразків порошки дибориду титану, заліза та молібдену змішувались в середовищі спирту в співвідношеннях, вказаних в таблиці 3.2.1.1. Вихідний розмір частинок дибориду титану становив 9–10 мкм. Отриману шихту брикетували під тиском в сталевій прес-формі.

Таблиця 3.2.1.1 – Вихідний склад зразків композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$

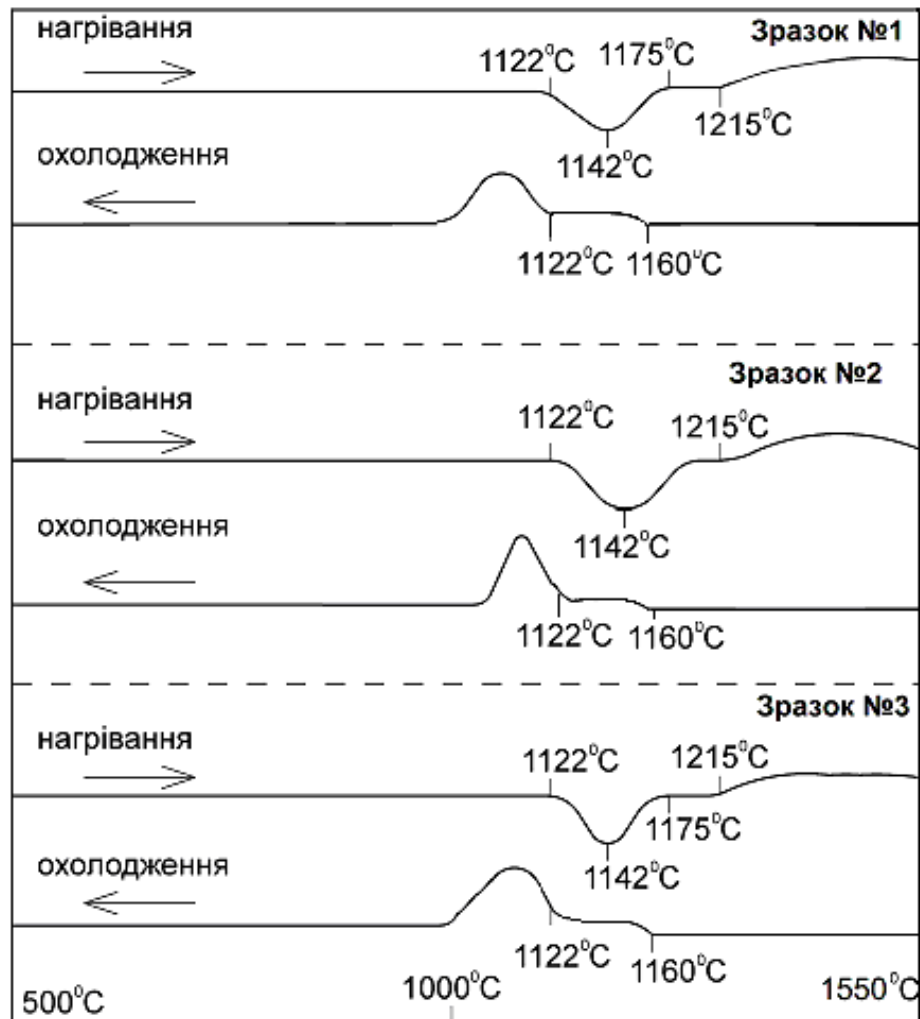
	Склад, мас.% $TiB_2-80(Fe-Mo)$.		
	TiB_2	80мас%(Fe-Mo)	
		Fe	Mo
Зразок №1 $TiB_2-(Fe-8\%Mo)$	20	73.6	6.4
Зразок №2 $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$	20	69.6	10.4
Зразок №3 $TiB_2-(Fe-20\%Mo)$	20	64	16

Для вивчення особливостей формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$ брикетовані зразки піддавали диференційному термічному аналізу на установці ВДТА–8М. ДТА проводили шляхом ізотермічного нагріву до температури 1570 °С в середовищі гелію. Для проведення ДТА спресовані зразки поміщали в тиглі з Al_2O_3 і нагрівали з швидкістю 40 °С/хв. В якості еталону використовували залізо. По ДТА–кривих нагріву та охолодження визначали температурні області теплоскопів.

На рис. 3.2.1.1 представлено ДТА-криві нагріву та охолодження досліджуваних зразків композиційних матеріалів системи $TiB_2-80(Fe-Mo)$.

Як видно з наведених дериваторам, на кривій ДТА-нагріву всіх зразків присутній ендотермічний пік в температурному інтервалі 1122–1175 °С з екстремумом при температурі 1142 °С. На кривій нагріву також спостерігається екзотермічний ефект в інтервалі температур від 1215 °С до 1550 °С, який не має екстремуму при певній температурі.

На ДТА кривих охолодження зразків при температурі 1160 °С з'являється екзотермічний пік, який при температурі 1122 °С плавно переходить в другий. Тобто, при охолодженні композиційних матеріалів відбувається кристалізація двох фаз: при температурі $T=1160-1122$ °С утворюється первинна фаза кристалізації, а при $T=1122-1060$ °С – кристалізується друга фаза.

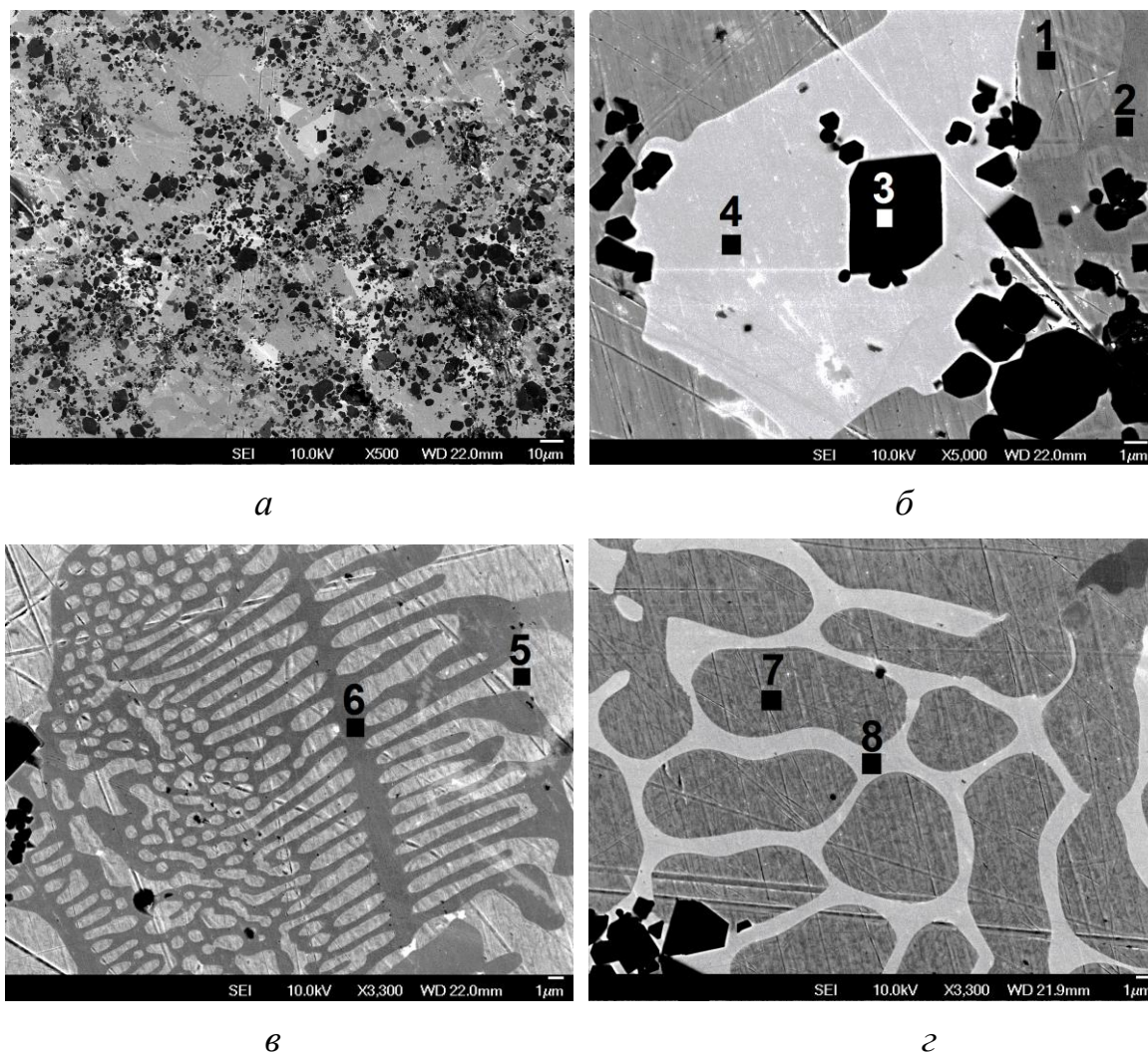


№1 – $\text{TiB}_2-(\text{Fe}-8\%\text{Mo})$; №2 – $\text{TiB}_2-(\text{Fe}-13\%\text{Mo})$; №3 – $\text{TiB}_2-(\text{Fe}-20\%\text{Mo})$

Рисунок 3.2.1.1 – Дериваторами композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2-(\text{Fe}-\text{Mo})$

Для пояснення результатів ДТА-аналізу в роботі проводили детальні дослідження структури спечених зразків композиційних матеріалів (рис. 3.2.1.2 – 3.2.1.4). Структура зразка №1 ($\text{TiB}_2\text{-(Fe-8\%Mo)}$) складається з металевої матриці сірого кольору в якій розподілені зерна чорного кольору та окремі включення фази білого кольору. Методом МРСА встановлено, що матриця являє собою евтектику $\text{Fe-Fe}_2\text{B}$ (рис.3.2.1.2, табл. 3.2.1.2, спектри 1, 2). Мікротвердість матриці в даному випадку становить 2–4 ГПа. Зерна чорного кольору розміром 6–8 мкм є диборидом титану (рис.3.2.1.2, табл. 3.2.1.2, спектр 3). Включення фази білого кольору розміром 20–30 мкм мають правильну форму, а їх мікротвердість складає 21–22 ГПа. За допомогою методу МРСА було виявлено, що такі включення містять 56% Mo, 24%Fe, 10%B та 6%Ti (рис.3.2.1.2, табл. 3.1.4.2, спектр 4), що дозволяє ідентифікувати цю фазу як борид Mo_2FeB_2 , легований титаном. (теоретичний склад – 71%Mo, 21%Fe, 8%B [288]). Крім цього, на локальних ділянках композиту, на яких відсутні зерна дибориду титану, було виявлено формування евтектик $\text{Fe-Fe}_2\text{B}$ (рис.3.2.1.2, табл. 3.2.1.2, спектри 5, 6) та $\text{Fe-Mo}_2\text{FeB}_2$ (рис.3.2.1.2, табл. 3.2.1.2, спектри 7, 8).

Структура зразка №2, що містить 13% Mo, подібна до структури зразка №1 з вмістом молібдену 8%. Мікрорентгеноспектральні дослідження структури композиційного матеріалу $\text{TiB}_2\text{-80\%(Fe-13\%Mo)}$ виявили наявність 4 фаз (рис.3.2.1.3). Металева матриця являє собою евтектику $\text{Fe-Fe}_2\text{B}$ (рис.3.2.1.3, табл. 3.2.1.3, спектр 1, 2). Сумарний вміст молібдену та титану в залізі не перевищує 2%. Мікротвердість металевої матриці складає 2–4 ГПа. В матриці розподілені чорні зерна дибориду титану розміром 6–8 мкм (рис.3.2.1.3, табл. 3.2.1.3, спектр 3) та складні бориди Mo_2FeB_2 білого кольору розміром 20–40 мкм (рис.3.2.1.3, табл. 3.2.1.3, спектр 4). Як і у випадку зразка ($\text{TiB}_2\text{-80\%(Fe-8\%Mo)}$), слід відмітити неоднорідність структури зразка ($\text{TiB}_2\text{-80\%(Fe-13\%Mo)}$). Зокрема, на окремих ділянках зерна дибориду титану відсутні або розміщені конгломератами. На таких ділянках відбувається формування евтектичної структури $\text{Fe-Fe}_2\text{B}$ (рис.3.2.1.3, табл. 3.2.1.3, спектри 5, 7) та $\text{Fe-Mo}_2\text{FeB}_2$ (рис.3.2.1.3, табл. 3.2.1.3, спектри 5, 6).

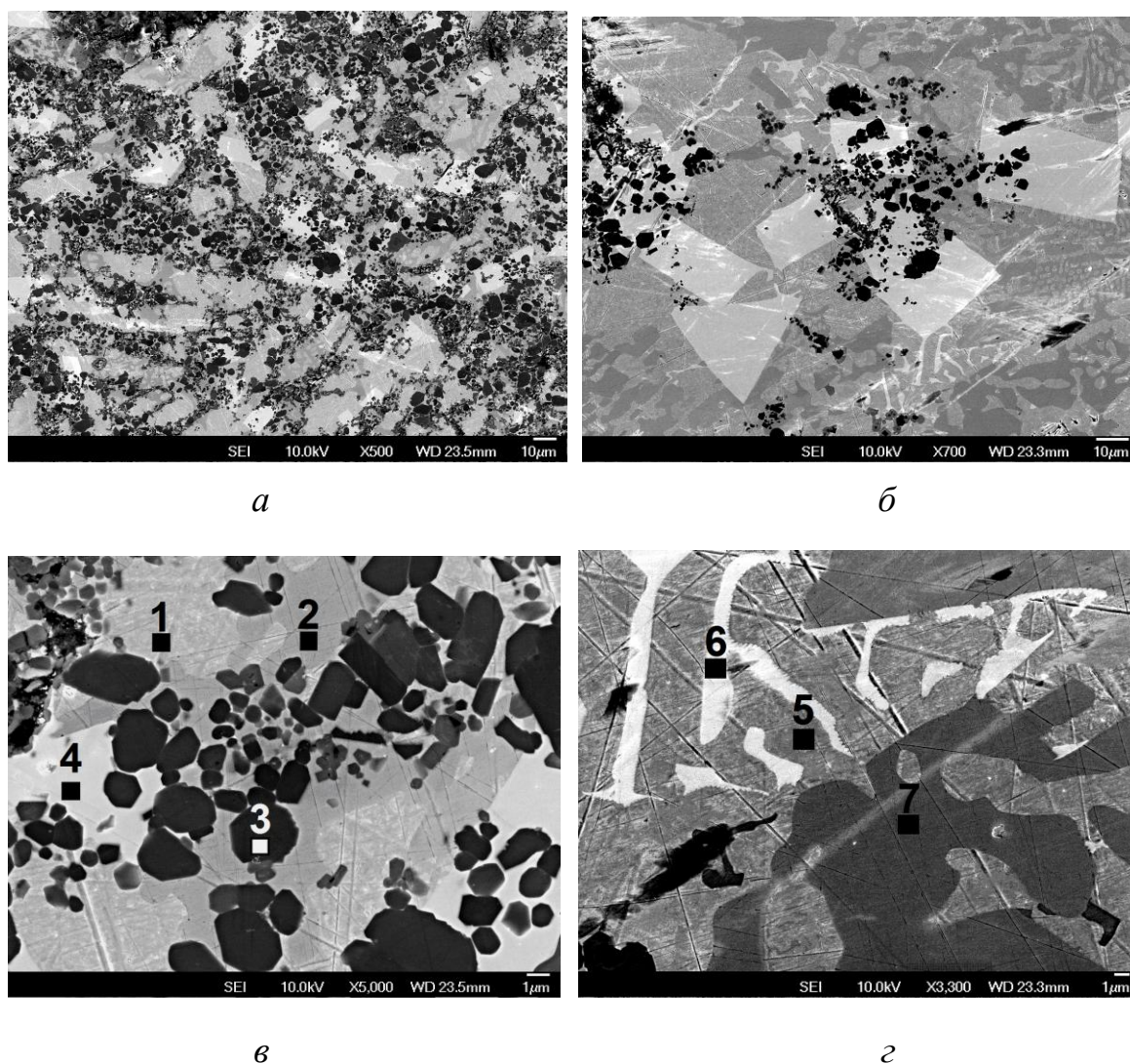


a – загальний вигляд; *б* – зона формування складних боридів;
в, г – зона евтектики

Рисунок 3.2.1.2 – Структура композиційного матеріалу системи $TiB_2-80\%(Fe-8\%Mo)$

Таблиця 3.2.1.2. – Хімічний склад фаз в системі $TiB_2-80\%(Fe-8\%Mo)$

Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.2.1.2 б	№1	1	98	1	0	Твердий розчин на основі Fe
	№2	1	87	2	10	Борид заліза Fe_2B
	№3	64	1	-	35	TiB_2
	№4	6	22	62	10	Mo_2FeB_2
3.2.1.2 в	№5	0	90	2	8	Евтектика Fe- Fe_2B
	№6	0	99	1	0	
3.2.1.2 г	№7	0	99.2	0.8	0	Твердий розчин на основі Fe
	№8	5	23	62	10	Mo_2FeB_2



а, б – загальний вигляд; *в* – зона формування складних боридів; *г* – зона евтектики

Рисунок 3.2.1.3 – Структура композиційного матеріалу системи
 $\text{TiB}_2\text{-}80\%(\text{Fe-}13\%\text{Mo})$

Таблиця 3.2.1.3 – Хімічний склад фаз в системі $\text{TiB}_2\text{-}80\%(\text{Fe-}13\%\text{Mo})$

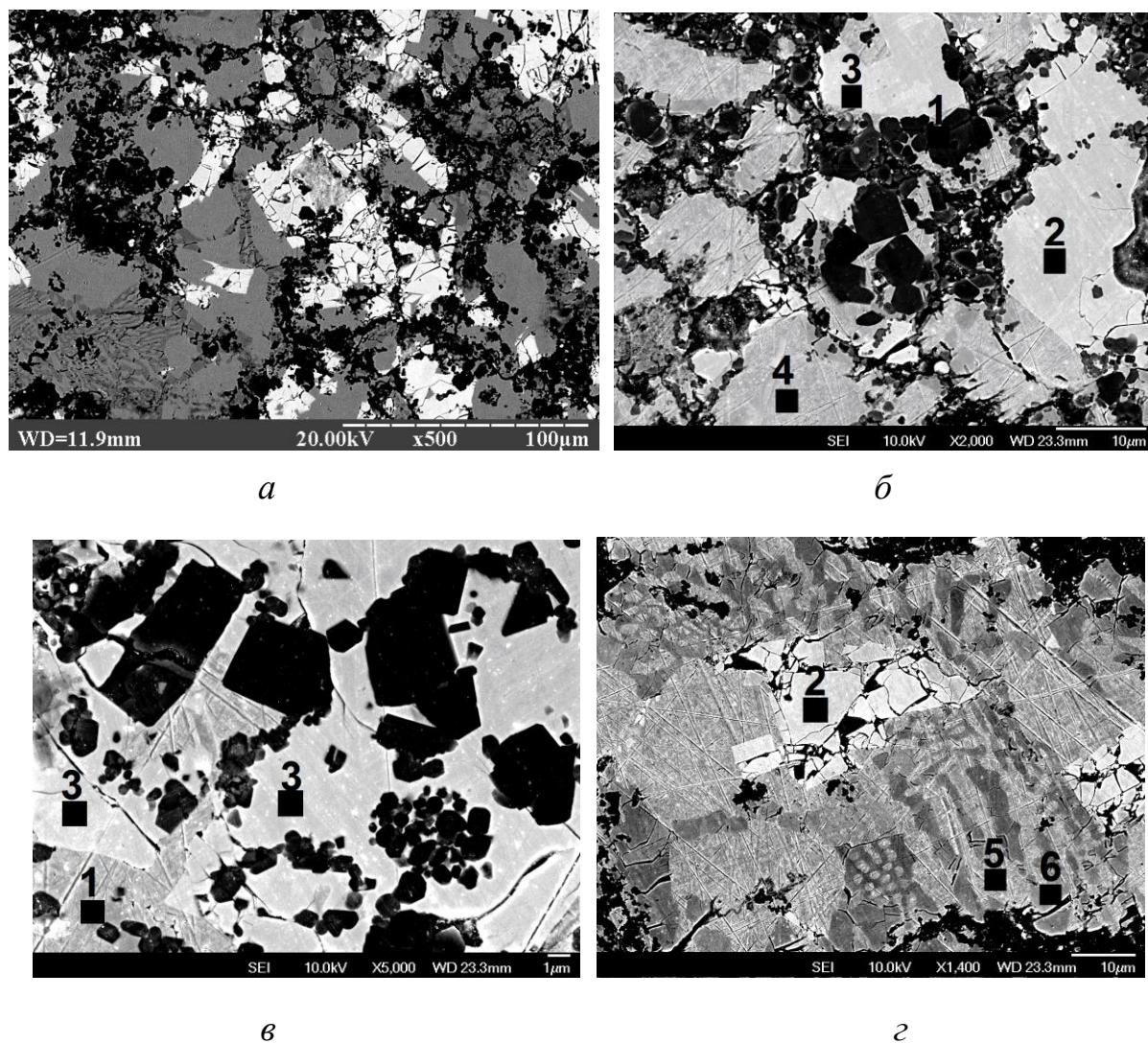
Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.2.1.3 <i>в</i>	№1	1	98	1	0	Твердий розчин на основі Fe
	№2	1	87	2	10	Борид заліза Fe_2B
	№3	64	1	-	35	TiB_2
	№4	6	22	62	10	Mo_2FeB_2
3.2.1.3 <i>г</i>	№5	0	99	1	0	Твердий розчин на основі Fe
	№6	6	23	61	10	Mo_2FeB_2
	№7	0	87	2	11	Борид заліза Fe_2B

Слід відмітити, що зі збільшенням кількості вмісту молібдену до 13% в структурі композиційного матеріалу зростає кількість складних боридів молібдену заліза Mo_2FeV_2 в порівнянні зі структурою композиційного матеріалу, що містить 8%Mo.

Мікроструктурні дослідження зразка №3 виявили в структурі матеріалу TiV_2 –80%(Fe–20%Mo) крім чорних зерен дибориду титану (рис.3.2.1.4, табл. 3.2.1.4, спектр 1) велику кількість включень складних боридних фаз Mo_2FeV_2 (рис.3.2.1.4, табл. 3.2.1.4, спектр 2) та інтерметалідних сполук Mo_2Fe (рис.3.2.1.4, табл. 3.2.1.4, спектр 3). Зерна дибориду титану розміщені конгломератами, (рис. 3.2.1.4 б), що, імовірно, обумовлено недостатнім змочуванням в системі TiV_2 –(Fe–20%Mo). Крім цього, в системі відбувається утворення евтектики Fe– Fe_2V (рис.3.2.1.4, табл. 3.2.1.4, спектри 5, 6). Утворення великої кількості крихких сполук призводять до значної крихкості матеріалу, про що свідчать численні тріщини.

Отже, в процесі спікання композиційних матеріалів TiV_2 –80%(Fe–8%Mo) та TiV_2 –80%(Fe–13%Mo) відбувається утворення евтектик Fe– Fe_2V та Fe– Mo_2FeV_2 та включень складних боридів Mo_2FeV_2 . При цьому на ДТА-кривих охолодження даних матеріалів наявні два екзотермічні піки при температурі 1122 °C та 1160 °C, які, імовірно, пов'язані з кристалізацією евтектик. Слід відмітити, що температура утворення складних боридів Mo_2FeV_2 становить 1320 °C [293], але на ДТА-кривих охолодження досліджуваних зразків не виявлено температурних ефектів при даній температурі. На кривих нагріву спостерігається два температурні ефекти – ендотермічний пік при температурі 1142 °C, та розмитий екзотермічний ефект в інтервалі температур 1215–1460 °C. Можна припустити, що перший температурний ефект на кривій нагріву пов'язаний з появою рідкою фази, а другий – з утворенням складних боридів Mo_2FeV_2 .

Приймаючи до уваги результати ДТА-аналізу та досліджень структури композиційних матеріалів, процес формування структури можна пояснити наступним чином. При підвищенні температури відбувається дифузія атомів



a – загальний вигляд; *б, в* – зона формування складних боридів та інтерметалідів;

г – зона евтектики

Рисунок 3.2.1.4 – Структура композиційного матеріалу системи
 $\text{TiB}_2\text{-}80\%(\text{Fe-}20\%\text{Mo})$

Таблиця 3.2.1.4 – Хімічний склад фаз в системі $\text{TiB}_2\text{-}80\%(\text{Fe-}20\%\text{Mo})$

Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.2.1.3 <i>б-в</i>	№1	65	1	-	34	TiB_2
	№2	6	21	62	11	Mo_2FeB_2
	№3	5	53	42	0	MoFe ₂ легований титаном
	№4	1	98	1	0	Твердий розчин на основі Fe
3.2.1.4 <i>г</i>	№5	0	99	1	0	Евтектика Fe-Fe ₂ B
	№6	1	87	2	10	

бору та титану з тугоплавкої сполуки в залізо, що сприяє утворенню евтектики Fe–Fe₂V та призводить до появи рідкої фази при температурі 1122 °С, що значно нижче температури плавлення сплаву Fe–13%Mo (1500 °С) [283]. При подальшому підвищенні температури зерна дибориду титану продовжують розчиняються в сплаві на основі заліза, при цьому бор та титан з боридної фази переходить в твердий розчин на основі заліза. Бор має високу спорідненість до молібдену, тому в системі відбувається формування доволі великих (20–30 мкм) включень складних боридів Mo₂FeV₂. Утворення боридних сполук типу (Fe, Me)V в евтектиці в процесі спікання, а не при кристалізації було відмічено і в роботі [294]. Титан, що перейшов у сплав з дибориду титану, розчиняється в складному бориді Mo₂FeV₂. Тобто, при температурах 1215–1460 °С одночасно відбуваються процеси розчинення зерен дибориду титану та утворення складних боридів Mo₂FeV₂. Саме тому на ДТА-кривих нагріву екзотермічний ефект характеризується значною протяжністю (1215–1460 °С) та не має явно вираженого піку. При охолодженні композиційного матеріалу розчинність елементів в залізі зменшується, що призводить до кристалізації двох евтектик: спочатку кристалізується евтектика Fe–Mo₂FeV₂, а потім Fe–Fe₂V. На ДТА-кривих охолодження процесам кристалізації евтектик відвідають екзотермічні ефекти в інтервалі температур 1160–1122 °С та 1122–1060 °С.

Можна припустити, що при вмісті молібдену 8–13% практично весь молібден з металевої фази переходить в боридну фазу Mo₂FeV₂, а бор, що залишився в сплаві, приймає участь в утворенні боридів заліза при охолодженні сплаву. При збільшенні вмісту молібдену в металевій зв'язці до 20%, в утворенні боридів Mo₂FeV₂ приймає участь лише частина молібдену, а решта – утворює інтерметалідні сполуки MoFe₂. ДТА-криві даного матеріалу не мають суттєвих відмінностей в порівнянні з ДТА-кривими зразків №1 та №2. Зокрема, на кривій охолодження наявні дві екзотермічні ефекти, пов'язані з кристалізацією евтектик Fe–Fe₂V та Fe–Mo₂FeV₂. Тому можна припустити, що утворення інтерметалідних сполук відбувається на стадії нагріву в інтервалі температур 1215–1460 °С.

Складні бориди Mo_2FeB_2 мають високу твердість (20–22 ГПа), зносо- та корозійну стійкість, тому сьогодні використовуються в якості основи для створення керметів з високим рівнем зносостійкості [288–290]. Можна припустити, що утворення таких складних боридів в системі TiB_2 –(Fe–Mo) сприятиме підвищенню міцності та зносостійкості структури композиційних матеріалів за умови достатньої кількості пластичної металеві фази. Утворення крихких інтерметаллідів MoFe_2 в системі TiB_2 –80%(Fe–20%Mo), навпаки, призведе до зниження зносостійкості композиційних матеріалів, а тому є недопустимим.

Таким чином, в системі TiB_2 –(Fe–Mo) молібден є міжфазно-активним компонентом, що впливає на формування структурно-фазового складу композиційного матеріалу шляхом утворення складних боридів та інтерметаллідів. При оптимальному вмісті молібдену в металевій зв'язці (8–13%) в системі TiB_2 –80%(Fe–Mo) відбувається утворення складних боридів Mo_2FeB_2 , які сприятимуть додатковому зміцненню структури композиційних матеріалів. При цьому в композиційних матеріалах TiB_2 –80%(Fe–8%Mo) та TiB_2 –80%(Fe–13%Mo) вдається реалізувати таку структуру, в якій тверді зерна боридів (Mo_2FeB_2 , TiB_2) розміщені в пластичній металевій фазі на основі заліза. При збільшенні вмісту молібдену в металевій фазі на основі заліза до 20%, в системі TiB_2 –(Fe–Mo) формуються не лише додаткові боридні фази Mo_2FeB_2 , а й інтерметаліди MoFe_2 , що призводить до значної крихкості композиційного матеріалу TiB_2 –80%(Fe–20%Mo). Отже, використовувати сплав Fe–20%Mo в якості металеві складові для композиційних матеріалів системи TiB_2 –(Fe–Mo), недоцільно.

Для подальших досліджень направлених на визначення впливу розміру частинок дибориду титану, співвідношення тугоплавкої та металеві фаз на формування структури та властивості композиційних матеріалів перспективною є система TiB_2 –(Fe–13%Mo), яка характеризується нульовими контактними кутами змочування та утворенням додаткових боридів Mo_2FeB_2 .

3.2.2 Дослідження впливу розміру частинок дибориду титану на особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-Mo)}$

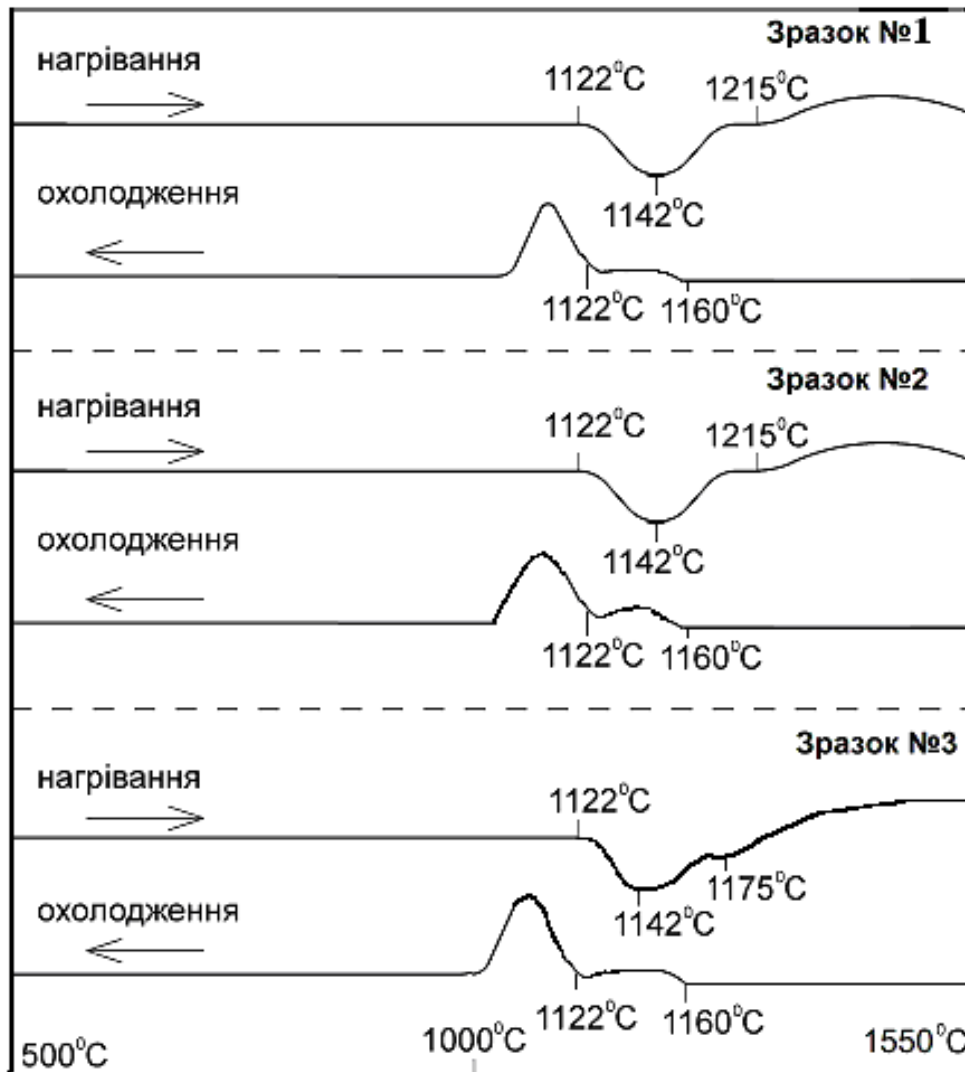
Система $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13%Mo)}$ характеризується хімічною взаємодією між компонентами тугоплавкої сполуки та металевого сплаву, а тому на формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів впливатиме розмір частинок дибориду титану. Зі зменшенням розміру частинок тугоплавкої сполуки збільшується поверхня розділу фаз, а отже хімічна взаємодія буде відбуватись більш інтенсивно. Саме тому в рамках роботи проводили вивчення впливу розміру частинок дибориду титану на особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13%Mo)}$ [286]. Для цього проводили диференційно-термічний аналіз композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-80% (Fe-13%Mo)}$ з вихідним розміром частинок дибориду титану 9–10 мкм (зразок №1), 2–3 мкм (зразок №2) і 600–700 нм (зразок №3) з наступним вивченням їх структури методом мікрорентгеноспектрального аналізу. Співвідношення тугоплавкої складової (TiB_2) та металевої фази (Fe-13%Mo) для всіх зразків становило 1:4.

Для приготування зразків композиційних матеріалів вихідні порошки дибориду титану, заліза та молібдену ретельно змішувались в середовищі спирту в відповідних співвідношеннях. Отриману шихту брикетували під тиском в сталій прес-формі. Спресовані зразки композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-Mo)}$ піддавали диференційному термічному аналізу (ДТА) на установці ВДТА-8М. Для проведення ДТА зразки поміщали в тиглі з Al_2O_3 і нагрівали до температури 1570°C в середовищі вакууму. Швидкість нагріву становила 40°C/хв .

ДТА-криві нагріву та охолодження зразків композиційних матеріалів наведено на рис. 3.2.2.1. Слід відмітити, що ДТА-криві нагріву зразка №1 (TiB_2 – 9–10 мкм) та зразка №2 (TiB_2 – 2–3 мкм) дуже подібні. На кривій ДТА-нагріву обох зразків присутній ендотермічний пік при температурі 1142°C , обумовлений появою рідкої фази. Крім того, на ДТА-кривій нагріву в інтервалі

температур з 1215 °С до 1550 °С спостерігається екзотермічний ефект, який не має температурного екстремуму. На ДТА кривих охолодження обох зразків при можна відмітити 2 екзотермічні ефекти: перший екзотермічний пік з'являється при температурі 1160 °С, а при температурі 1122 °С плавно переходить в другий екзотермічний пік. Наявність двох температурних піків на ДТА кривій охолодження свідчить про кристалізацію двох фаз.

ДТА-криві нагріву та охолодження зразка №3 (TiB_2 – 600–700 нм) загалом подібні до ДТА-кривих зразків №2 і №3, але мають і певні відмінності. Зокрема, на ДТА кривій нагріву також присутній ендотермічний пік при



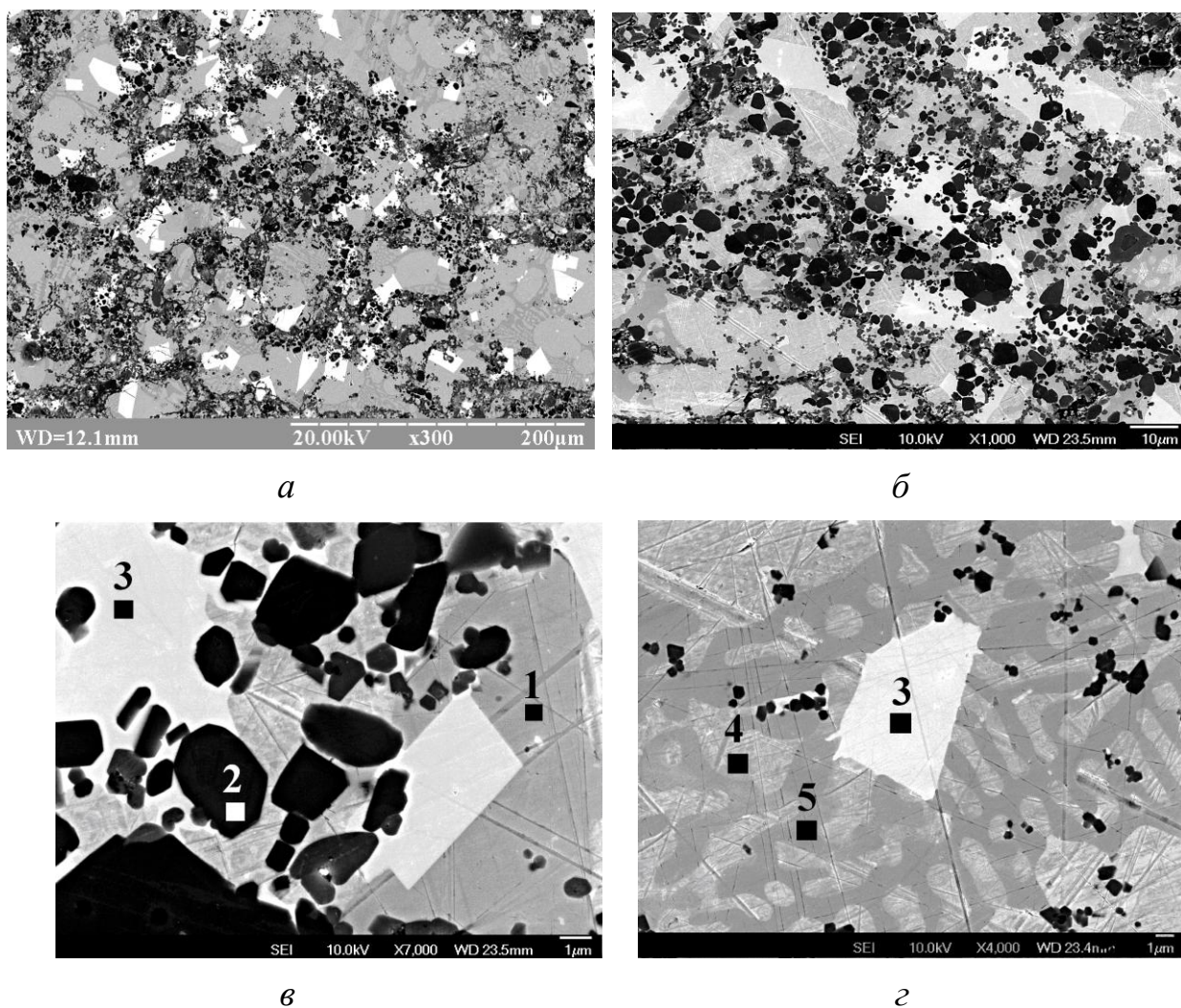
№1 – TiB_2 –(Fe–8%Mo); 2 – TiB_2 –(Fe–13%Mo); №3 – TiB_2 –(Fe–20%Mo)

Рисунок 3.2.2.1 – Дериваторами композиційних матеріалів системи TiB_2 –(Fe–Mo)

температурі 1142 °С, який плавно переходить в екзотермічний ефект при температурі 1175 °С, що на 40 °С раніше в порівнянні з ДТА кривими зразків №1 та №2. Це свідчить про інтенсифікацію процесів хімічної взаємодії між компонентами системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$ зі зменшенням розміру частинок дибориду титану до 600 – 700 нм. На ДТА кривій охолодження зразка №3, як і на ДТА-кривих зразків №1 та №3, наявні 2 екзотермічні ефекти, які свідчать про кристалізацію двох фаз.

Отже, на основі отриманих результатів ДТА аналізу зразків композиційних матеріалу $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$ можна зробити висновок, що зменшення розміру частинок дибориду титану до 2–3 мкм не впливає суттєво на інтенсивність процесів хімічної взаємодії між компонентами матеріалу. Інтенсифікація хімічної взаємодії в системі $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$ відбувається при зменшенні розміру частинок дибориду титану менше 1 мкм. Для підтвердження отриманих даних в роботі було проведено вивчення структурно-фазового складу зразків композиційних матеріалів $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$ з різним розміром частинок дибориду титану.

Структура зразка №1 (TiB_2 – 9–10 мкм) складається з металевої матриці сірого кольору в якій розподілені зерна чорного кольору та окремі включення фази білого кольору (рис. 3.2.2.2). Металева матриця являє собою твердий розчин на основі заліза (рис. 3.2.2.2 в, табл. 3.2.2.1 спектр 1). Вміст молібдену в залізі не перевищує 2%, титану – до 1%. В матриці розподілені зерна дибориду титану розміром 6–8 мкм (рис. 3.2.2.2 в, табл. 3.2.2.1 спектр 2). Включення фази білого кольору розміром 20–30 мкм мають правильну форму, а їх мікротвердість складає 21–22 ГПа. За допомогою методу МРСА було виявлено, що такі включення містять в середньому 60% Mo, 24%Fe, 10%B та 6%Ti (рис. 3.2.2.2 в, табл. 3.2.2.1 спектр 3), що дозволяє ідентифікувати цю фазу як складний борид Mo_2FeV_2 , легований титаном [290]. Слід також відмітити, що на окремих ділянках, де відсутні зерна дибориду титану, відбувається формування евтектичної структури: $Fe-Fe_2V$ (рис. 3.2.2.2 в, табл. 3.2.2.1 спектри 4, 5).



а, в – загальний вигляд; *б* – зона формування складних боридів;

г – зона формування евтектики

Рисунок 3.2.2.2 – Структура композиційного матеріалу системи

TiB_2 –80%(Fe–13%Mo) з розміром частинок TiB_2 9–10 мкм

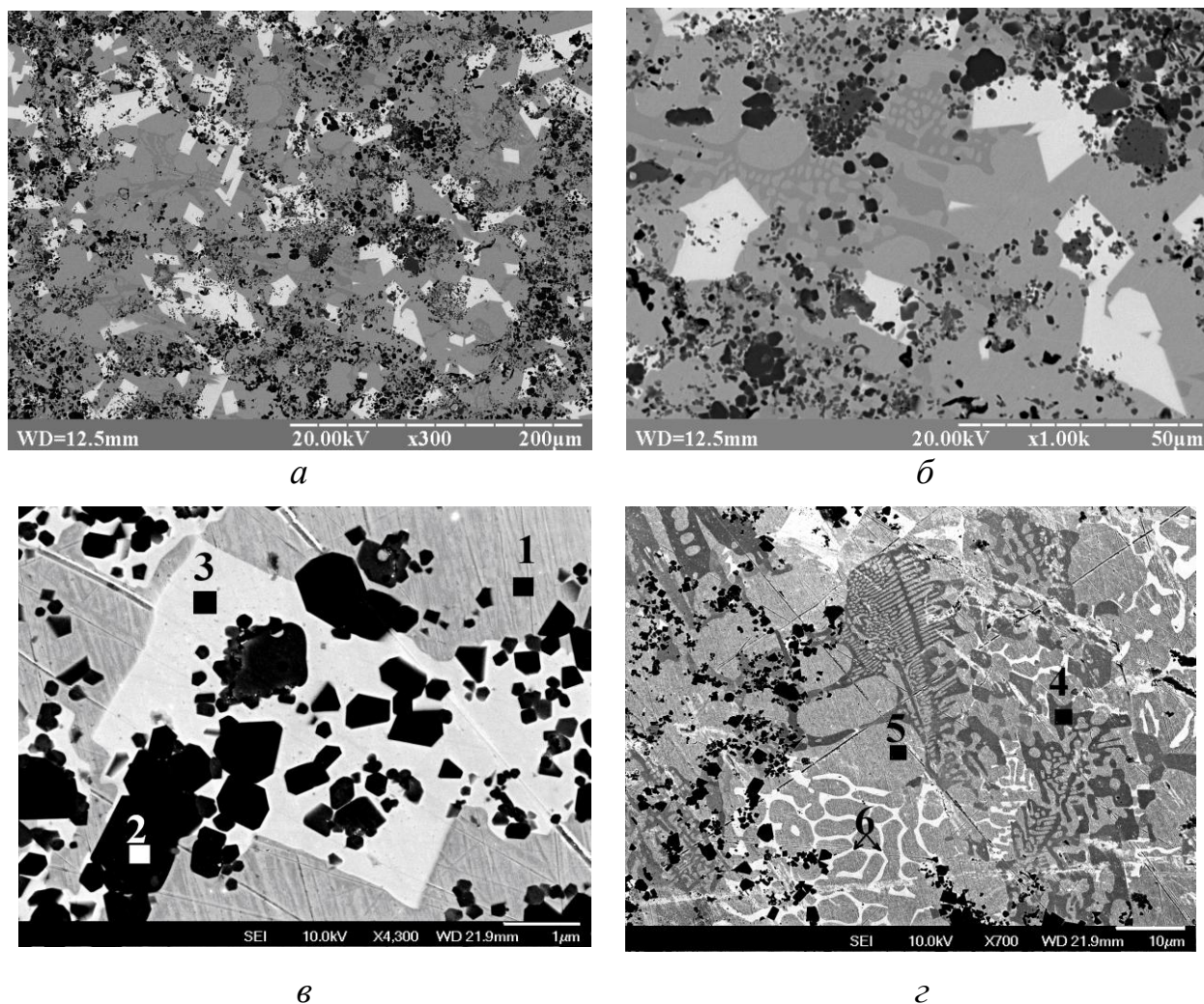
Таблиця 3.2.2.1 – Хімічний склад фаз в системі TiB_2 –80%(Fe–13%Mo)

з розміром частинок TiB_2 2–3 мкм

Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.2.2.2 <i>в</i>	№1	1	98	1	0	Твердий розчин на основі Fe
	№2	65	1	-	34	TiB_2
	№3	6	24	60	10	Mo_2FeB_2
3.2.2.2 <i>г</i>	№4	0	99	1	0	Евтектика Fe– Fe_2B
	№5	1	89	2	8	

На рис. 3.2.2.3 представлено структуру зразка №2 (TiB_2 – 2–3 мкм): в металевій матриці сірого кольору розподілені включення фази чорного кольору та білого кольору. Матриця являє собою твердий розчин на основі заліза, що містить до 2% молібдену та до 1 % титану (рис. 3.2.2.3, табл. 3.2.2.2, спектр 2). Включення чорного кольору за даними МРСА є частинками дибориду титану розміром 2–3 мкм, що відповідає їх вихідному розміру (рис. 3.2.2.3, табл. 3.2.2.2, спектр 2). Фаза білого кольору містить 24% Fe, 58% Mo, 10% B та 8% Ti (рис. 3.2.2.3, табл. 3.2.2.2, спектр 3). Мікротвердість цієї фази становить 21–22 ГПа, а розмір сягає 40–60 мкм. Ця фаза ідентична бориду Mo_2FeB_2 , що спостерігається в структурі зразка №1 (TiB_2 – 2–3 мкм). Але в даному випадку, вміст титану в сполуці сягає 8%, що дещо більше від вмісту титану в Mo_2FeB_2 , в структурі зразка №1 (6% Ti; 60% Mo). В металевій матриці на основі заліза було виявлено локальне формування евтектик Fe– Fe_2B (рис.3.2.2.3, табл. 3.2.2.2, спектри 4, 5) та Fe– Mo_2FeB_2 (рис. 3.2.2.3, табл. 3.2.2.2, спектри 5, 6). За рахунок формування евтектичної структури мікротвердість матриці становить 5–6 ГПа.

Мікроструктурні дослідження зразка №3 (TiB_2 – 2–3 мкм) виявили гетерофазну структуру, що складається з 5 фаз (рис. 3.2.2.4). Матриця сірого кольору являє собою твердий розчин молібдену ($\leq 2\%$) та титану ($\leq 1\%$) в залізі (рис. 3.2.2.4, табл. 3.2.2.3, спектр 1). В структурі зразка було виявлено включення фази білого кольору, яка за даними МРСА була ідентифікована як складний борид Mo_2FeB_2 (рис. 3.2.2.4, табл. 3.2.2.3, спектр 1). В даному випадку в складному бориді молібдену заліза розчиняється до 10%Ti. Розмір включень боридів Mo_2FeB_2 в структурі зразка №3 (TiB_2 – 2–3 мкм) сягає до 100 мкм, а мікротвердість становить 21–22 ГПа. Крім того, в структурі зразка №3 було виявлено темно-сірі включення розміром 2–5 мкм. Мікроструктурні дослідження виявили неоднорідність фазового складу таких включень: в центрі формується фаза темно-сірого кольору, що містить близько 19%B, 27%Ti, 41%Fe 13%Mo (рис. 3.2.2.4, табл. 3.2.2.3, спектр 3), а по периферії – фаза чорного кольору, що містить 29% B, 46% Ti, 6% Fe 19% Mo, (рис. 3.2.2.4, табл. 3.2.2.3, спектр 4).



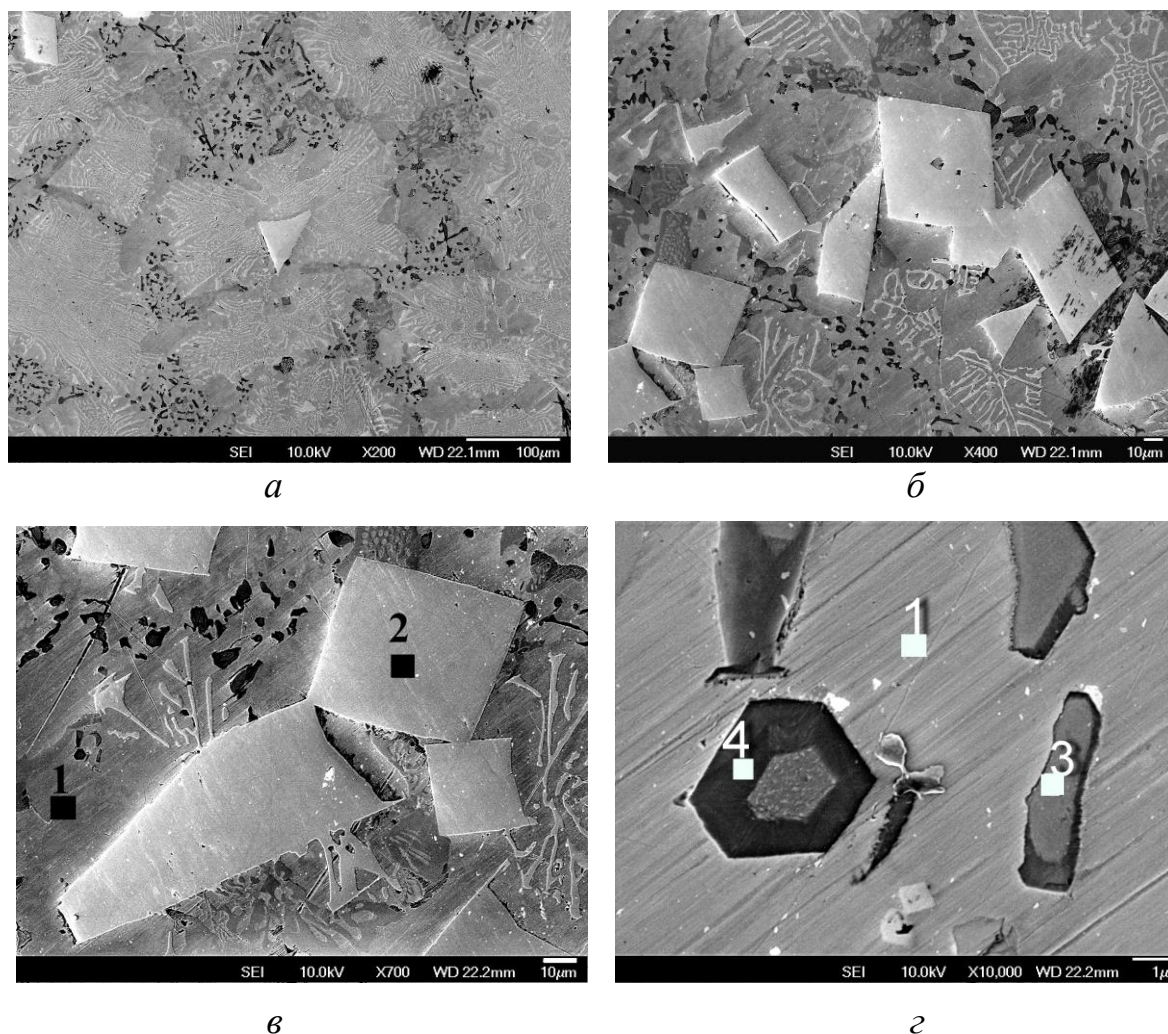
а, б – загальний вигляд; *в* – зона формування складних боридів Mo_2FeB_2 ;

г – зона формування евтектики

Рисунок 3.2.2.3 – Структура композиційного матеріалу системи TiB_2 –80%(Fe–13%Mo) з розміром частинок TiB_2 9–10 мкм

Таблиця 3.2.2.2 – Хімічний склад фаз в системі TiB_2 –80%(Fe–13%Mo) з розміром частинок TiB_2 2–3 мкм

Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.2.2.3 в	№1	1	97	2	0	Твердий розчин на основі Fe
	№2	64	2	-	34	TiB_2
	№3	8	24	58	10	Mo_2FeB_2
3.2.2.3 г	№4	0	99	1	0	Твердий розчин на основі Fe
	№5	1	89	1	9	Fe_2B
	№6	6	25	59	10	Mo_2FeB_2



a – загальний вигляд; *б, в* – зона формування боридів Mo_2FeB_2 ;

г – зона формування складних боридних фаз

Рисунок 3.2.2.4 – Структура композиційного матеріалу системи TiB_2 –80%(Fe–13%Mo) з розміром частинок TiB_2 600–700 нм

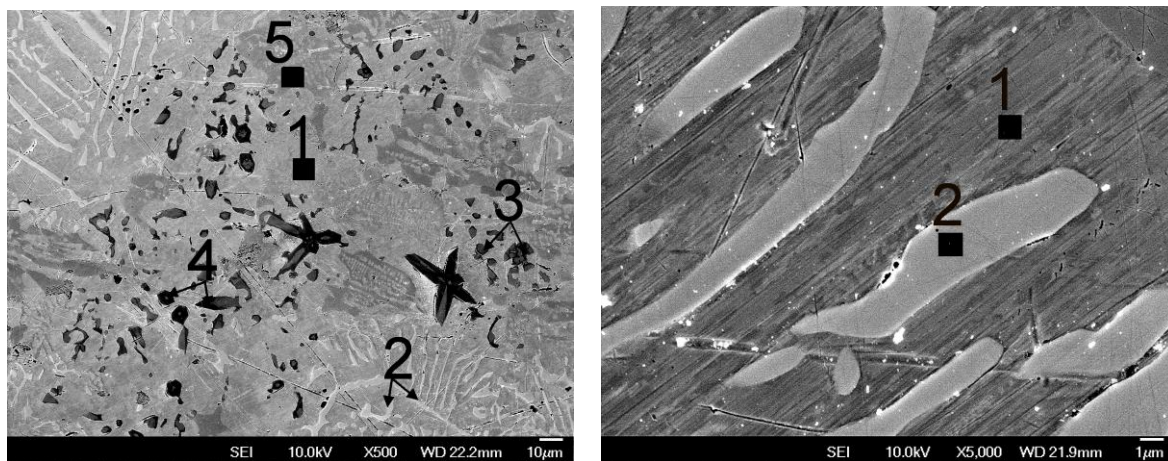
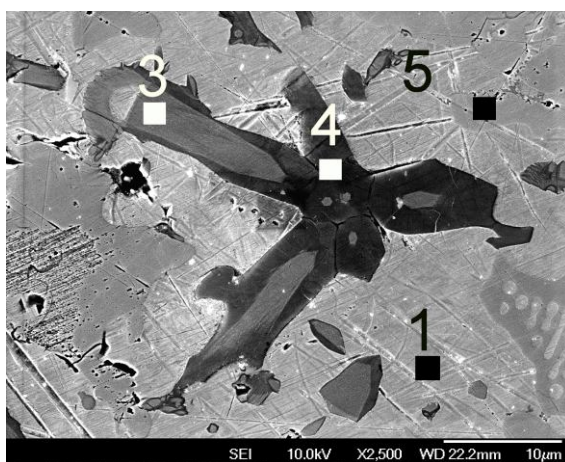
Таблиця 3.2.2.3 – Хімічний склад фаз в системі TiB_2 –(Fe–13%Mo) з вихідним розміром частинок TiB_2 600–700 нм

Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.2.2.4	№1	0	99	1	0	твердий розчин на основі Fe
	№2	10	25	55	10	Mo_2FeB_2
	№3	27	41	13	19	складний борид
	№4	46	6	19	29	TiB_2

Можна припустити, що фаза сірого кольору являє собою борид заліза, легований титаном, а фаза чорного кольору є диборидом титану, легованим молібденом та залізом. Зі збільшенням вмісту чорної фази (TiB_2) по периферії такі включення набувають правильної гексагональної форми, характерної для зерен дибориду титану. Слід зазначити, що методом МРСА не вдалося виявити в структурі композиційного матеріалу частинок TiB_2 розміром менше 1 мкм. Особливістю структури композиційного матеріалу $TiB_2-80\%(Fe-13\%Mo)$ при використанні нано-розмірних частинок дибориду титану також є інтенсивне формування евтектик: $Fe-Mo_2FeB_2$ (рис. 3.2.2.5, табл. 3.2.2.7, спектри 1, 2), $Fe-Fe_2B$ (рис. 3.2.2.5, табл. 3.2.2.7, спектри 1, 5).

Отже, введення до складу композиційного матеріалу системи $TiB_2-80\%(Fe-13\%Mo)$ частинок дибориду титану розміром менше 1 мкм (600–700 нм) призводить до інтенсифікації процесів хімічної взаємодії [295].

На основі результатів ДТА аналізу та проведених мікроструктурних досліджень зразків композиційних матеріалів $TiB_2-80\%(Fe-13\%Mo)$ з різним вихідним розміром частинок дибориду титану можна зробити наступні висновки. В умовах рідкофазного спікання зразків композиційних матеріалів $TiB_2-80\%(Fe-13\%Mo)$ з вихідним розміром частинок дибориду титану 9–10 мкм (зразок №1), 2–3 мкм (зразок №2) відбувається часткове розчинення зерен дибориду титану в сплав на основі заліза, при цьому бор та титан з боридної фази частково переходить в рідкий сплав. При досягненні межі насичення твердого розчину бором відбувається утворення складних боридів. Так як бор має високу спорідненість до молібдену, утворюються *in-situ* бориди Mo_2FeB_2 . Як було зазначено вище, цьому процесу відповідає екзотермічний ефект на ДТА кривих нагріву композиційних матеріалів в інтервалі температур 1215–1550 °С. Одночасно титан, що перейшов у сплав з дибориду титану, розчиняється в складному бориді Mo_2FeB_2 . При охолодженні композиційного матеріалу розчинність елементів (Mo, Ti, B) в залізі зменшується і призводить до утворення евтектик $Fe-Fe_2B$ і $Fe-Mo_2FeB_2$, що на ДТА кривих охолодження цих матеріалів відповідає двом екзотермічним ефектам при 1160–1122 °С та 1122–1060 °С.

*a**б**в*

a - загальній вигляд; *б* - зона евтектики Fe–Mo₂FeB₂;

з - зона формування евтектики Fe–Fe₂B та складних боридних фаз

Рисунок 3.2.2.5 – Зона формування евтектичної структури композиційного матеріалу системи TiB₂–80%(Fe–13%Mo) з розміром частинок TiB₂ 600–700 нм

Таблиця 3.2.2.3 – Хімічний склад фаз в системі TiB₂–(Fe–13%Mo)

з вихідним розміром частинок TiB₂ 2–3 мкм

Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.2.2.4	№1	0	98	2	0	твердий розчин на основі Fe
	№2	10	26	54	10	Mo ₂ FeB ₂
	№3	28	42	12	18	складний борид
	№4	47	5	19	29	TiB ₂
	№5	0	87	2	11	Fe ₂ B

За рахунок утворення боридів Mo_2FeB_2 та евтектик відбувається збіднення сплаву молібденом, титаном та бором – сумарний вміст цих компонентів в матриці на основі заліза не перевищує 2%.

Ефект від введення нанорозмірних частинок дибориду титану виражається в тому, що в системі з'являється велика активна площа розділу фаз, що суттєво впливає на формування структури композиційного матеріалу системи TiB_2 –80%(Fe–13%Mo). Внаслідок нанорозмірного фактору відбувається інтенсивне розчинення частинок дибориду титану в сплаві на основі заліза, внаслідок чого сплав на основі заліза швидко насичується бором та титаном. Саме тому процеси розчинення зерен дибориду титану та утворення *in-situ* складних боридів Mo_2FeB_2 розпочинаються вже при температурі 1175 °C, що на 40 °C нижче в порівнянні зі зразками №1 (TiB_2 2–3 мкм) №2 та (TiB_2 9–10 мкм). Слід також відзначити, що в даному випадку Mo_2FeB_2 містить 10% Ti (рис. 3.2.2.4, спектр 4), в той час як в структурі композиційних матеріалів TiB_2 –(Fe–13%Mo) з вихідним розміром частинок дибориду титану 9–10 і 2–3 мкм вміст титану в складному бориді Mo_2FeB_2 становив 6–8% (рис. 3.2.2.2, спектр 3; рис. 3.2.2.3, спектр 3). Можна припустити, що в даному випадку одночасно з утворенням *in-situ* складних боридів Mo_2FeB_2 відбувається формування боридів Fe_2B , в яких також розчиняється титан. В результаті інтенсифікації процесів розчинення-осадження по межах фази Fe_2B утворюється диборид титану, легований молібденом та залізом.

Отже, зі зменшенням розміру частинок дибориду титану в композиційному матеріалі TiB_2 –80%(Fe–13%Mo) відбувається інтенсифікація процесів міжфазної взаємодії. При цьому зменшення розмірів дибориду титану до 2–3 мкм не впливає суттєво на процеси формування структурно-фазового складу композиційного матеріалу. Введення до складу композиційного матеріалу TiB_2 –80%(Fe–13%Mo) частинок дибориду титану розміром менше 1 мкм є недоцільним, оскільки призводить до інтенсифікації процесів розчинення-осадження дибориду титану, в результаті чого формується евтектична структура та велика кількість боридів Mo_2FeB_2 та Fe_2B , що призведе до

крихкості матеріалу. Таким чином для створення композиційних матеріалів обрано систему $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$ з розміром частинок дибориду титану 9-10 мкм. Система $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$ характеризується хімічною взаємодією між компонентами тугоплавкої сполуки та металевого сплаву, що призводить до утворення додаткових боридних фаз Mo_2FeB_2 . При цьому, незважаючи на хімічну взаємодію та утворення нових сполук, в композиційному матеріалі системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$ вдається реалізувати таку структуру, в якій тверді зерна боридів розміщені в пластичній металевій матриці.

3.3. Відпрацювання технологічних параметрів отримання компактних та порошкових композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-Mo)}$

В рамках роботи отримували композиційні матеріали системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$ з вмістом металевої фази 20, 40, 60, 80 мас.% (ТБФМ20, ТБФМ40, ТБФМ60, ТБФМ80 відповідно) [292, 296]. Методами порошкової металургії отримували композиційні матеріали ТБФМ в вигляді компактних електродів для нанесення ЕІЛ-покриттів та у вигляді порошків для напилення детонаційних та плазмових покриттів.

На рис. 3.3.1. представлено технологічну схему виготовлення компактних та порошкових композиційних матеріалів. Вихідні порошки дибориду титану (9–10 мкм), заліза і молібдену змішували в відповідних пропорціях (табл. 3.3.1) та подрібнювали в планетарному млині протягом чотирьох годин в середовищі ацетону. В якості розмольних тіл використовували сталеві кульки діаметром 5–10 мм, співвідношення маси шихти до маси кульок – 1:3. Отриману суміш висушували в сушильній шафі, а потім просіювали через сито. За результатами гранулометричного аналізу середня величина частинок шихти після 4 годин розмолу становила 5–7 мкм.

Компактні зразки композиційних матеріалів одержували методом спікання вакуумі попередньо спресованої шихти. Для цього певну кількість шихти засипали в сталеву прес-форму і брикетували на пресі. Отримані брикети поміщали в алунові тиглі і спікали в печі СШВЛ в вакуумі.

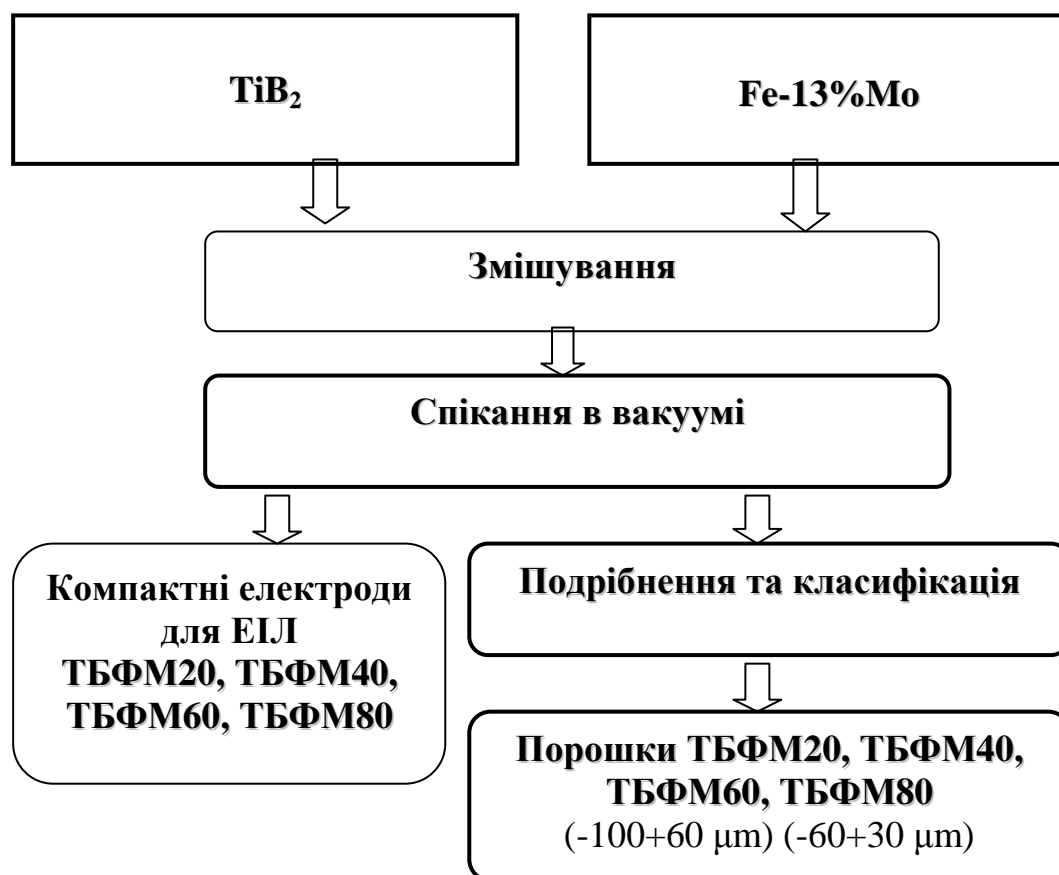


Рисунок 3.3.1 – Технологічна схема виготовлення компактних та порошкових композиційних матеріалів системи TiB_2 –(Fe–13%Mo)

Таблиця 3.3.1 – Співвідношення компонентів в композиційних матеріалах системи TiB_2 –(Fe–13%Mo)

Композиційний матеріал	Вміст елементів, мас.%		
	TiB_2	Fe	Mo
ТБФМ20 TiB_2 –20%(Fe–13%Mo)	80	17,4	2,6
ТБФМ40 TiB_2 –40%(Fe–13%Mo)	60	34,8	5,2
ТБФМ60 TiB_2 –60%(Fe–13%Mo)	40	52,2	7,8
ТБФМ80 TiB_2 –80%(Fe–13%Mo)	20	69,6	10,4

В роботі досліджували кінетику ущільнення композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$ з вмістом металевої фази 20, 40, 60, 80% при температурах спікання 1450, 1500, 1550 °C шляхом визначення лінійної усадки матеріалів:

$$\Delta h = \frac{h_i - h_e}{h_i} 100\% \quad (3.3.1)$$

де h_n – початкові лінійні розміри;

h_k – лінійні розміри зразка після спікання;

Δh – лінійна усадка матеріалу.

При температурі спікання 1450 °C усадка відбувається за 30–35 хв і становить 5,2–5,7 %, пористість зразків в цьому випадку сягає 25 %. З підвищенням температури спікання до 1500 °C спостерігається збільшення лінійної усадки. При цьому усадка композиційних матеріалів ТБФМ20, ТБФМ40 та ТБФМ60 становить 6,5–8,3 %, в той час як усадка композиційного матеріалу ТБФМ80 за даної температури сягає 11%. В цьому випадку, ймовірно, утворюється незначна кількість рідкої фази в мікрооб'ємах за рахунок контактного плавлення і відбувається часткова активація процесів ущільнення композиційних матеріалів ТБФМ з вмістом металевої фази 20–60%. За рахунок великого вмісту металевої фази (80%) в композиційному матеріалі ТБФМ80 відбувається інтенсифікація процесів ущільнення вже за температури 1500 °C. Найбільш інтенсивно процес усадки композиційних матеріалів протікає при температурі 1550 °C внаслідок плавлення металевої зв'язки, яка проникає між частинки тугоплавкої фази, ущільнюючи їх шляхом впливу капілярних сил. При цьому в об'ємі матеріалу відбуваються процеси міжфазної взаємодії, які визначають структурно-фазовий склад композиційних матеріалів. Для матеріалу ТБФМ20 усадка становить 10,2 %, пористість 12 % (рис. 3.3.2); для ТБФМ40 – усадка 11,5 %, пористість 5,2 % (рис. 3.3.3); для ТБФМ60 – усадка 12,5 %, пористість 4,8 % (рис. 3.3.4); для ТБФМ80 – усадка 12,5 %, пористість 4,5 % (рис. 3.3.5).

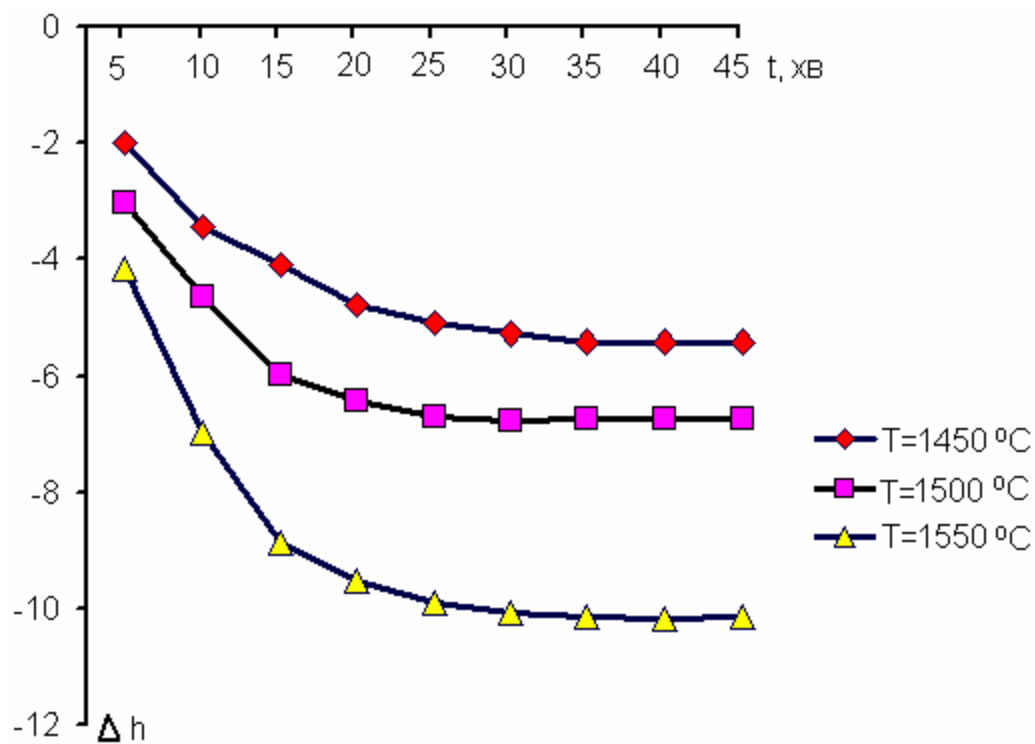


Рисунок 3.3.2 – Кінетика ущільнення композиційного матеріалу $\text{TiB}_2\text{-}20\%(\text{Fe-}13\%\text{Mo})$

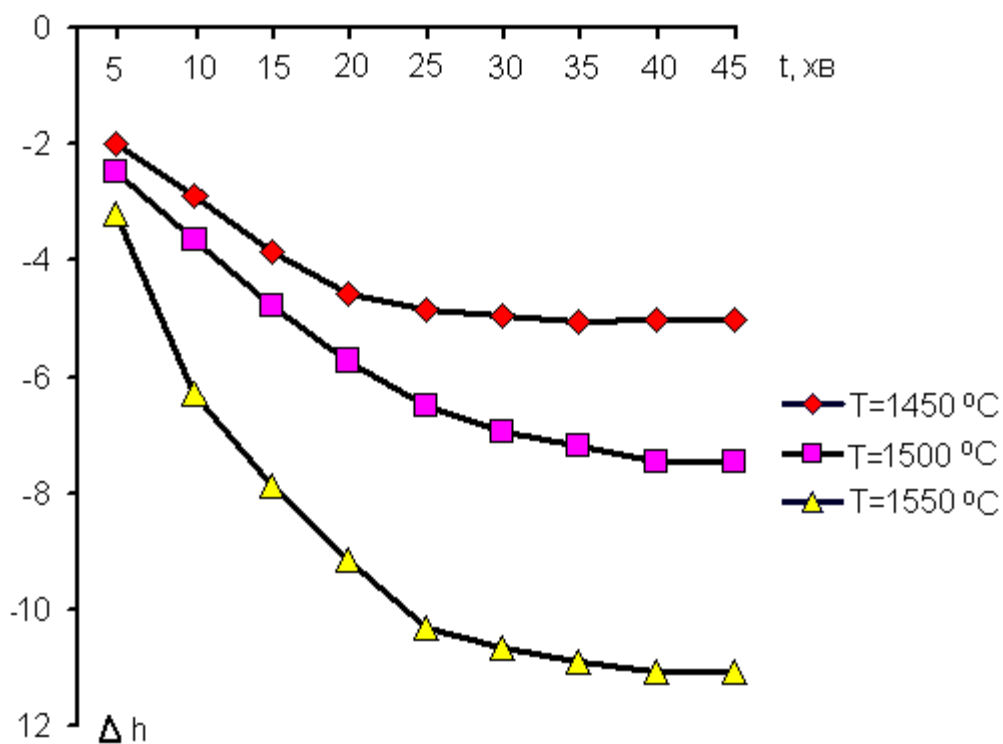


Рисунок 3.3.3 – Кінетика ущільнення композиційного матеріалу $\text{TiB}_2\text{-}40\%(\text{Fe-}13\%\text{Mo})$

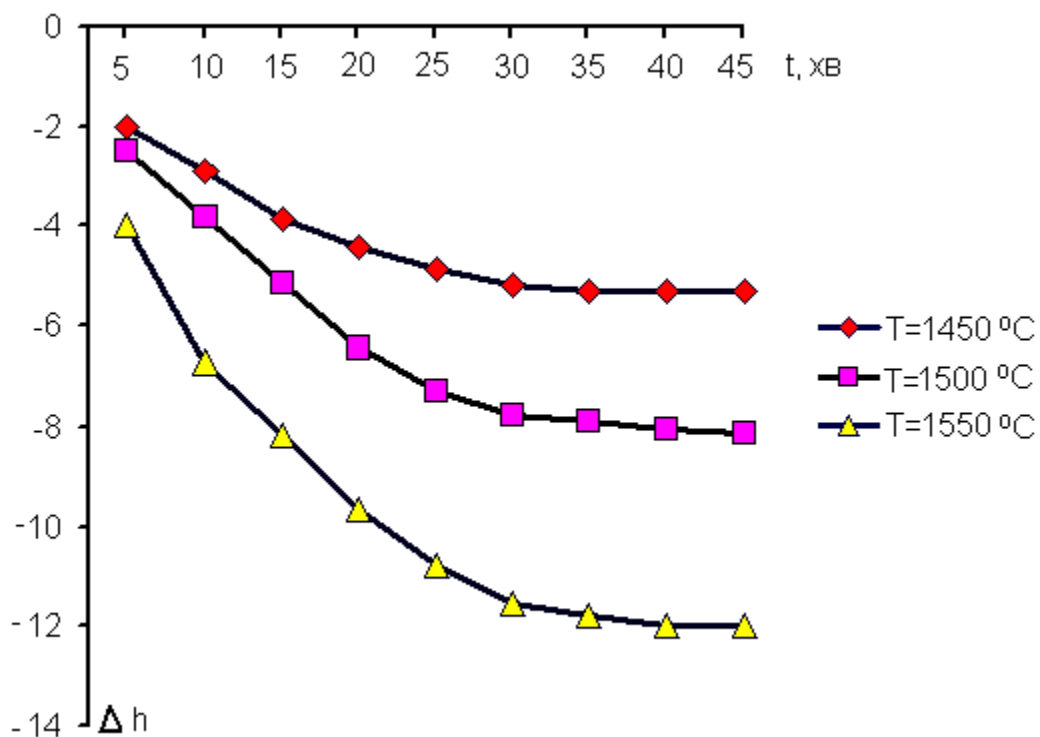


Рисунок 3.3.4 – Кінетика ущільнення композиційного матеріалу $\text{TiB}_2\text{-60\%(Fe-13\%Mo)}$

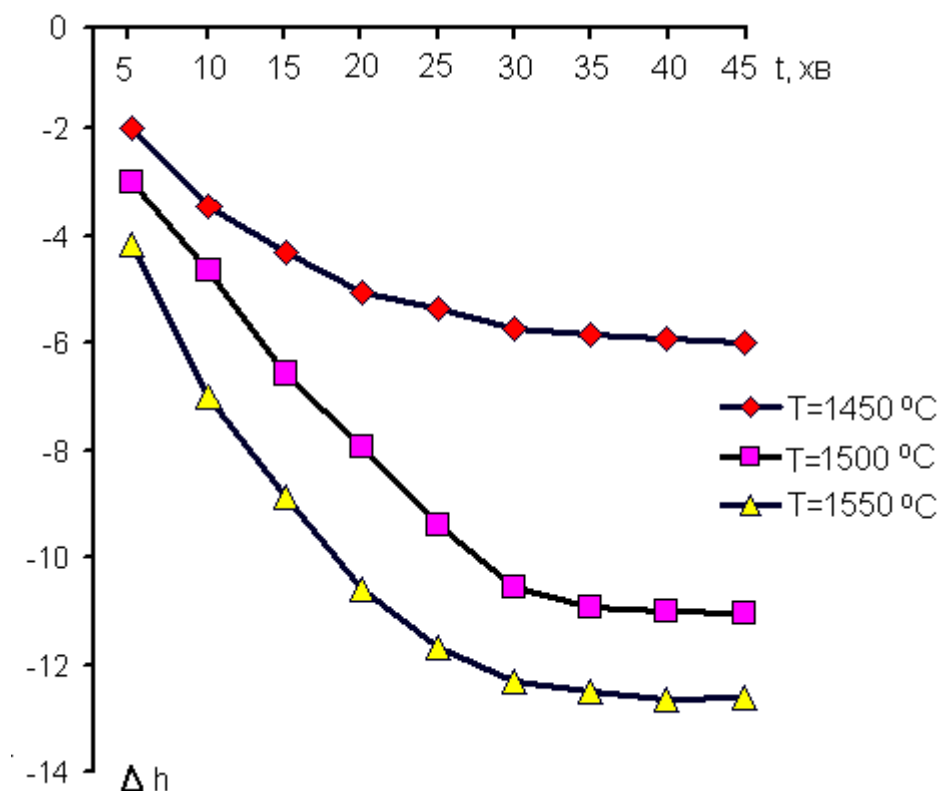


Рисунок 3.3.5 – Кінетика ущільнення композиційного матеріалу $\text{TiB}_2\text{-80\%(Fe-13\%Mo)}$

Слід відмітити, що зі збільшенням кількості металевої фази в композиційному матеріалі процеси ущільнення відбуваються більш інтенсивно.

Залишкова пористість спечених при 1550 °С компактних зразків ТБФМ40, ТБФМ60 та ТБФМ80 становить до 5%. Для композиційного матеріалу ТБФМ20 з вмістом металевої фази 20% залишкова пористість становила близько 8–10%. Можна припустити, що в даному випадку кількості металевої фази недостатньо для отримання композиційних матеріалів з рівномірним розподілом металевої та тугоплавкої складових.

Таким чином, композиційні матеріали ТБФМ20, ТБФМ40 та ТБФМ60 методом спікання в вакуумі доцільно отримувати при температурі 1550 °С з витримкою 40 хв. Для запобігання розтікання металевої фази композиційний матеріал ТБФМ80 спікали при температурі 1500–1520 °С протягом 30 хв.

Компактні матеріали використовували в якості електродів для електроіскрового легування. Для нанесення покриттів методами газотермічного напилення спечені композиційні матеріали дробили механічним способом і просівали через сито. Для нанесення детонаційних покриттів відбирали фракцію порошку (–63 + 40) мкм; для плазмового напилення – (–100 + 63) мкм.

3.4 Композиційні матеріали системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$

3.4.1 Склад і структура розроблених композиційних матеріалів

системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$

Дослідження спечених композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$ на електронному мікроскопі виявили гетерофазну структуру, яка складається з металевого сплаву на основі Fe, частинок дибориду титану та включень складних боридів Mo_2FeB_2 , які формуються *in-situ* в процесі спікання в результаті хімічної взаємодії між TiB_2 та сплавом Fe-Mo (рис. 3.4.1.1 – 3.4.1.4) [286, 292, 296].

Композиційний матеріал ТБФМ20 з 20% зв'язки (Fe-13%Mo) характеризується гетерофазною структурою каркасного типу, яка складається з чорних зерен дибориду титану і складних боридів Mo_2FeB_2 білого кольору, між

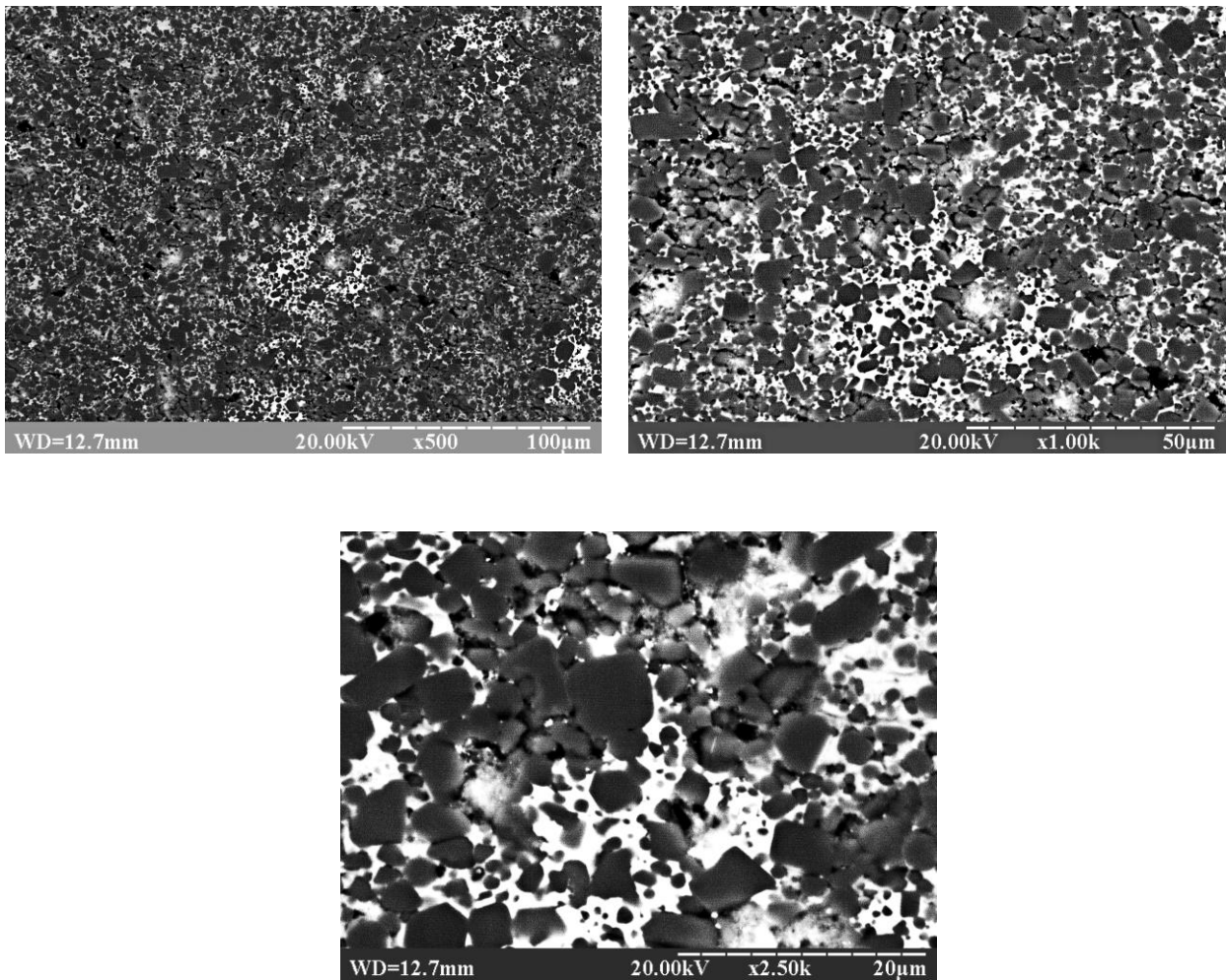


Рисунок 3.4.1.1 – Структура композиційного матеріалу ТБФМ20
 TiB_2 -20%(Fe-13%Mo)

якими розподілено зв'язка, що представляє собою твердий розчин молібдену в залозі (рис. 3.4.1.1). Розмір частинок дибориду титану становить 6–7 мкм, а розмір складних боридів Mo_2FeB_2 сягає 20–40 мкм. Слід відмітити, що за рахунок локального утворення складних боридів зменшується вміст металеві фази в композиційному матеріалі. В структурі матеріалу ТБФМ20 наявні окремі конгломерати частинок дибориду титану між якими відсутня металева зв'язка, що призводить до значної пористості композиту (8–10%).

Структура композитів ТБФМ40 та ТБФМ60 з 40 і 60 мас.% сплаву Fe-13мас%Mo подібна структурі композиційного матеріалу ТБФМ20, однак характеризується рівномірним розподілом тугоплавких фаз в металевому сплаві на основі заліза (рис. 3.4.1.2, 3.4.1.3).

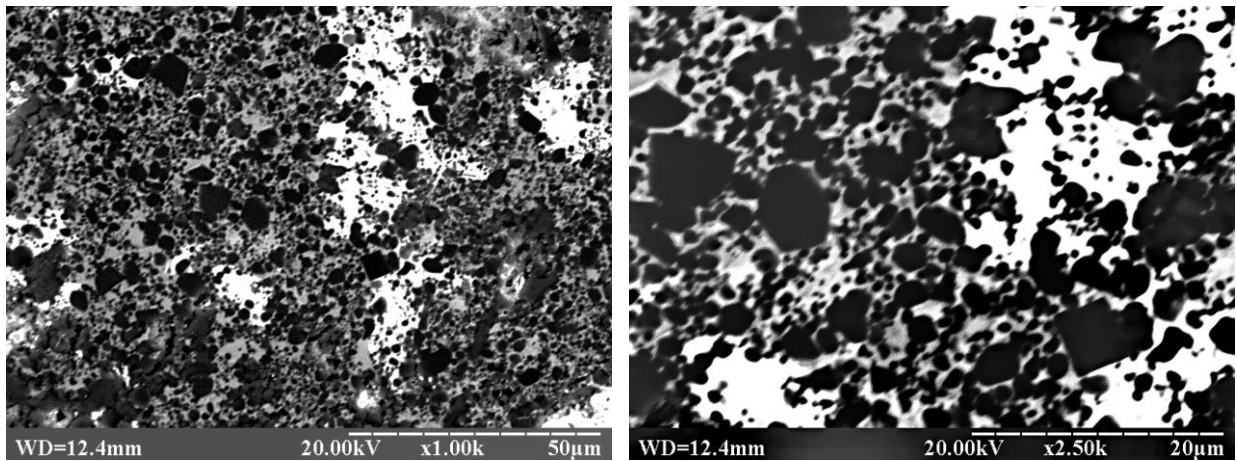


Рисунок 3.4.1.2 – Структура композиційного матеріалу ТБФМ40
 TiB_2 -40%(Fe-13%Mo)

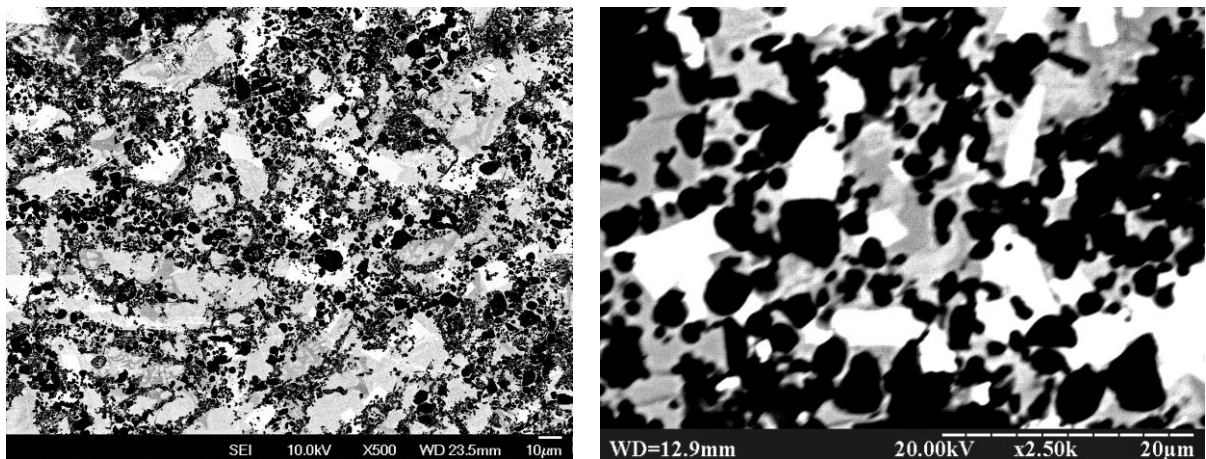


Рисунок 3.4.1.3 – Структура композиційного матеріалу ТБФМ60
 TiB_2 -60%(Fe-13%Mo)

Структура композитів ТБФМ40 та ТБФМ60 з 40 і 60 мас.% сплаву Fe-13мас%Mo подібна структурі композиційного матеріалу ТБФМ20, однак характеризується рівномірним розподілом тугоплавких фаз в металевому сплаві на основі заліза (рис. 3.4.1.2, 3.4.1.3).

Композит ТБФМ80 має структуру матричного типу: в металевій матриці на основі заліза з мікротвердістю 5–6 ГПа (рис.3.4.1.4, табл. 3.4.1.1, спектр 1) рівномірно розподілено частинки дибориду титану (рис.3.4.1.4, табл. 3.4.1.1, спектр 2) і включення складних боридів Mo_2FeB_2 (рис.3.4.1.4, табл. 3.4.1.1, спектр 3).

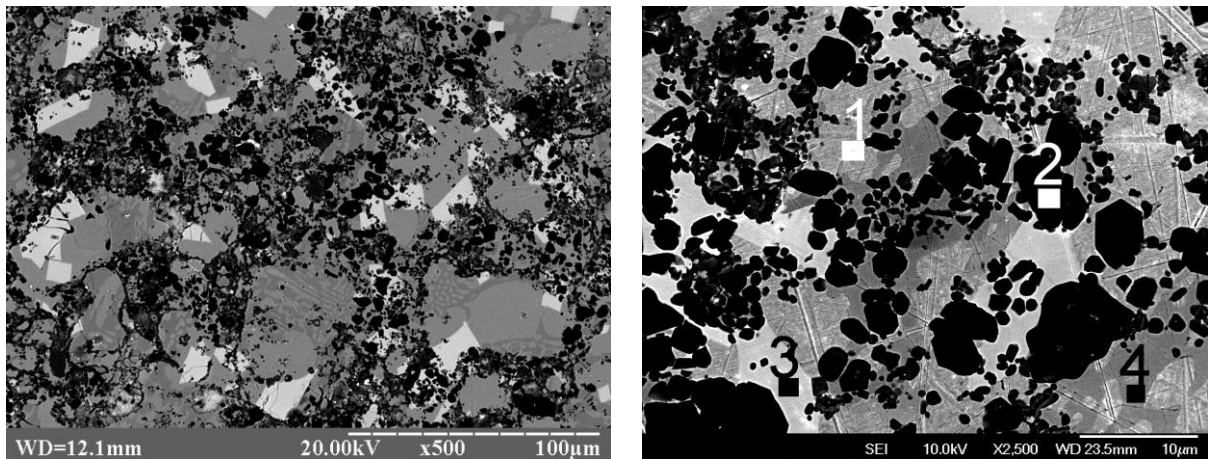


Рисунок 3.4.1.4 – Структура композиційного матеріалу ТБФМ80
 TiB_2 -80%(Fe-13%Mo)

Таблиця 3.4.1.1 – Хімічний склад фаз в структурі композиційного матеріалу TiB_2 -80%(Fe-13%Mo)

Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.2.2.4	№1	1	97	2	0	твердий розчин на основі Fe
	№2	64	1	-	35	TiB_2
	№3	9	27	54	10	Mo_2FeB_2
	№4	0	88	1	11	Fe_2B

Подібно структурі композиційних матеріалів ТБФМ20, ТБФМ40 і ТБФМ60 розмір частинок TiB_2 в структурі композиційного матеріалу ТБФМ80 становить 6–7 мкм, а розмір складних боридів Mo_2FeB_2 – 20–40 мкм. Методом МРСА також виявлено формування в металевій матриці боридів Fe_2B (рис. 3.4.1.4, табл. 3.4.1.1, спектр 4).

Таким чином, в результаті хімічної взаємодії між компонентами дибориду титану і металевого сплаву в процесі рідкофазного спікання композиційних матеріалів TiB_2 -80%(Fe-13%Mo) відбувається утворення додаткових боридних фаз Mo_2FeB_2 , що призводить до зменшення вмісту металевого сплаву в структурі матеріалів.

3.4.2 Механічні властивості композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$

В роботі визначали механічні властивості розроблених композиційних матеріалів ТБФМ, а саме: твердість, міцність на згин та коефіцієнт тріщиностійкості, в співставленні із властивостями стандартного твердого сплаву ВК-6 (табл. 3.4.2.1).

Слід зазначити, що рівень механічних властивостей КМ ТБФМ варіюється в залежності від співвідношення тугоплавкої та металевої складової в структурі. Зокрема, зі збільшенням вмісту TiB_2 в структурі матеріалу від 20 до 60% твердість композитів ТБФМ збільшується від 68 до 90 НРА, а міцність на згин та коефіцієнт тріщиностійкості зменшуються.

Виключення становить композиційний матеріал ТБФМ20. Можна припустити, що саме недостатня кількість металевої фази і, як наслідок, утворення конгломератів з частинок дибориду титану та висока пористість (до 8–10%) є причиною досить низької міцності на згин ($\sigma_{зг} = 860$ МПа) та коефіцієнту тріщиностійкості ($K_{Ic} = 6,3 \text{ МН}\cdot\text{м}^{-3/2}$) матеріалу ТБФМ20.

Таблиця 3.4.2.1 – Механічні властивості композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$

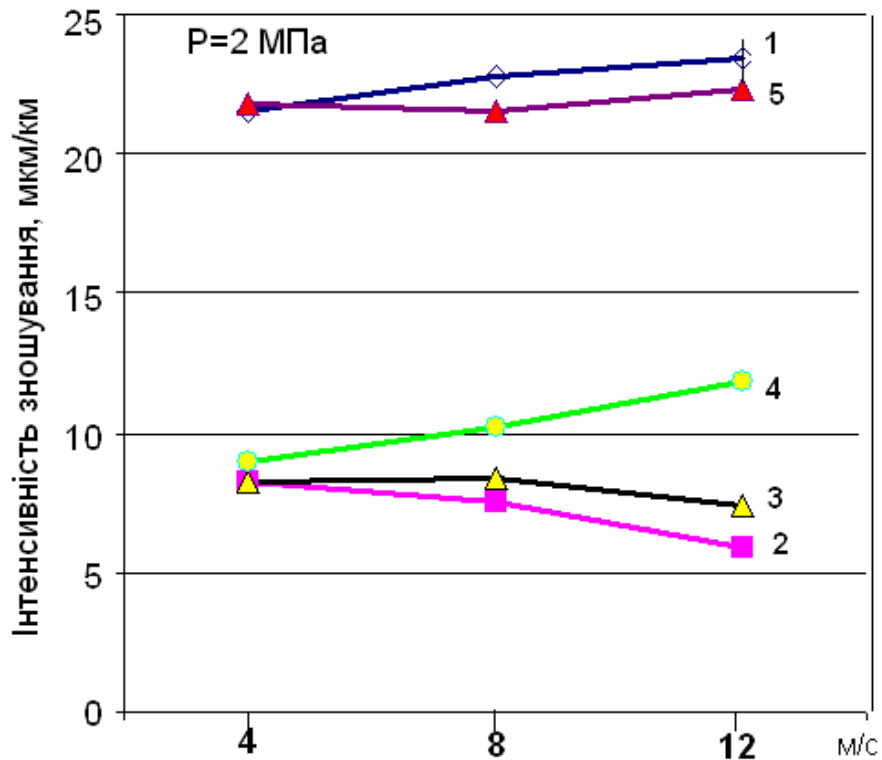
Матеріал	Властивості розроблених матеріалів		
	Твердість НРА	Міцність на згин $\sigma_{зг}$, МПа	Коефіцієнт тріщиностійкості K_{Ic} , $\text{МН}\cdot\text{м}^{-3/2}$
ТБФМ20 $\text{TiB}_2\text{-20\%(Fe-13\%Mo)}$	86,2	860	6,3
ТБФМ40 $\text{TiB}_2\text{-40\%(Fe-13\%Mo)}$	84	1220	9,7
ТБФМ60 $\text{TiB}_2\text{-60\%(Fe-13\%Mo)}$	78	1280	10,2
ТБФМ80 $\text{TiB}_2\text{-80\%(Fe-13\%Mo)}$	68	1370	10,8
ВК-6	88,5	1520	12,1

3.4.3 Триботехнічні властивості композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$ в умовах тертя ковзання без мастила

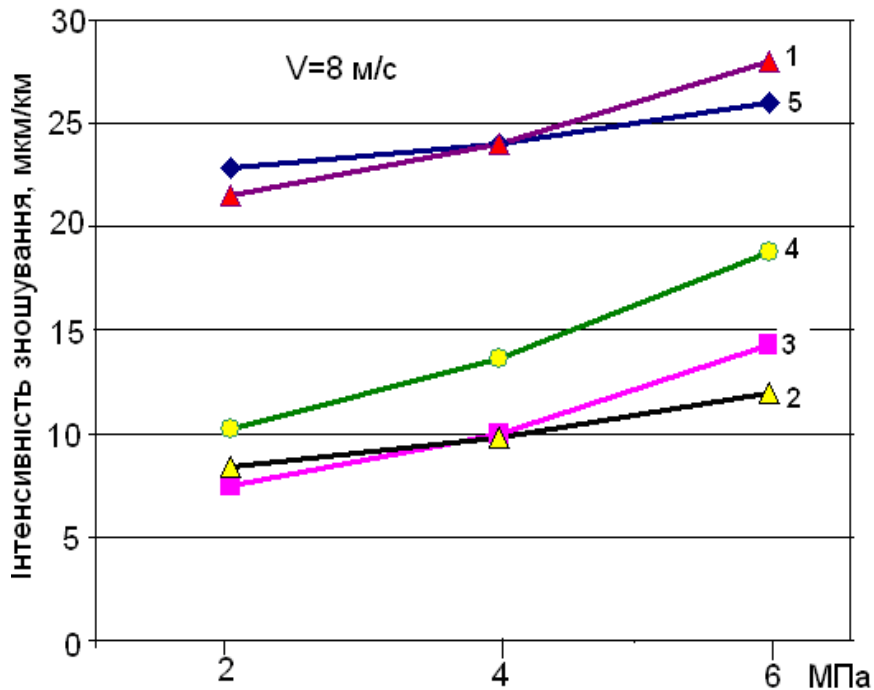
Для дослідження впливу структурно-фазового складу розроблених композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$ на зносостійкість проводили триботехнічні випробування в умовах тертя ковзання без мастила на машині тертя МТ-68 [281] в парі зі сталлю 65Г. Результати триботехнічних випробувань пар тертя ТБФМ/сталь представлено на рис. 3.4.3.1 [292].

Як видно з отриманих даних у всьому діапазоні досліджуваних швидкостей та навантажень найбільшою інтенсивністю зношування характеризуються пари тертя ТБФМ20/сталь і сталь 30ХГСА/сталь. Для цих пар тертя характерним є збільшення інтенсивності зношування зі збільшенням швидкості та навантаження. Встановлено, що такі високі значення інтенсивності зношування пари тертя ТБФМ20/сталь обумовлені в першу чергу катастрофічним зносом сталевого контртіла (рис. 3.4.3.2). При цьому коефіцієнт тертя пари ТБФМ20/сталь становив 0,58–0,6.

При дослідженні поверхонь тертя композиційного матеріалу ТБФМ20 було виявлено числені ділянки, покриті шаром сталі (рис. 3.4.3.3, область 1), та ділянки крихкого руйнування композиційного матеріалу (рис. 3.4.3.3, область 2). Таким чином, механізм зношування пари тертя ТБФМ20/сталь полягає в реалізації наступних процесів: по-перше, під дією навантаження відбувається локальне викришування частинок дибориду титану з об'єму матеріалу ТБФМ20. Як було показано вище, в структурі композиційного матеріалу ТБФМ20 недостатня кількість металевої зв'язки призводить до утворення окремих конгломератів частинок TiB_2 (рис. 3.4.1.1), що й обумовлює високу крихкість матеріалу. Частинки дибориду титану, які попали в зону тертя, за рахунок високої твердості діють як абразив по відношенню до матеріалу сталевого контртіла і призводять до його інтенсивного пошкодження. По-друге, композиційний матеріал ТБФМ20 характеризується досить високим рівнем твердості по відношенню до сталевого контртіла. Це призводить до перенесення в процесі тертя більш пластичного матеріалу сталі на поверхню зразка ТБФМ20.

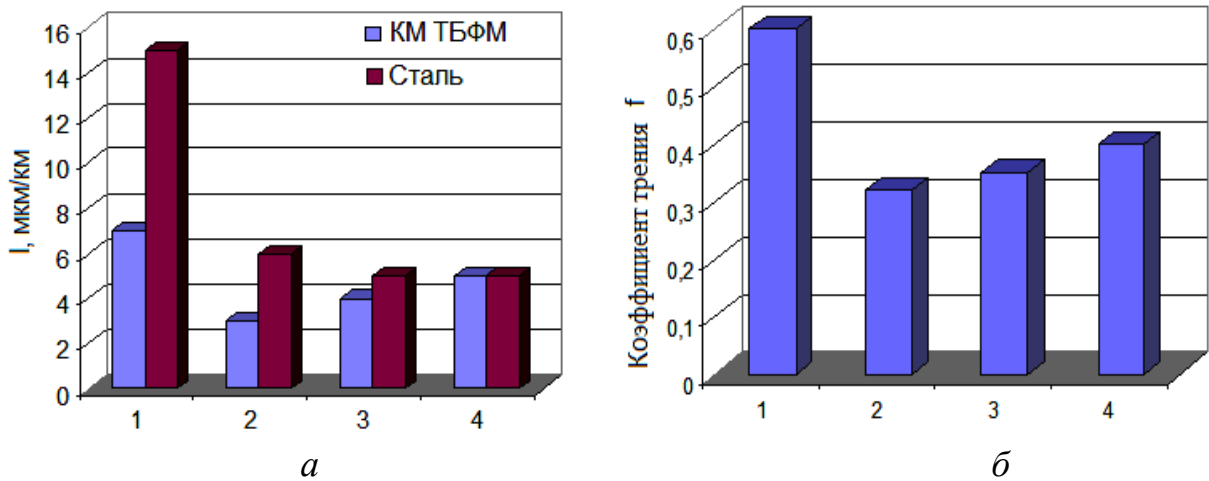


a



b

1 – ТБФМ20; 2 – ТБФМ40; 3 – ТБФМ60; 4 – ТБФМ80; 5 – Сталь 30ХГСА
 Рисунок 3.4.3.1 – Вплив швидкості (*a*) та навантаження (*b*) на інтенсивність зношування пар тертя ТБФМ/сталь в умовах тертя ковзання без мастила:



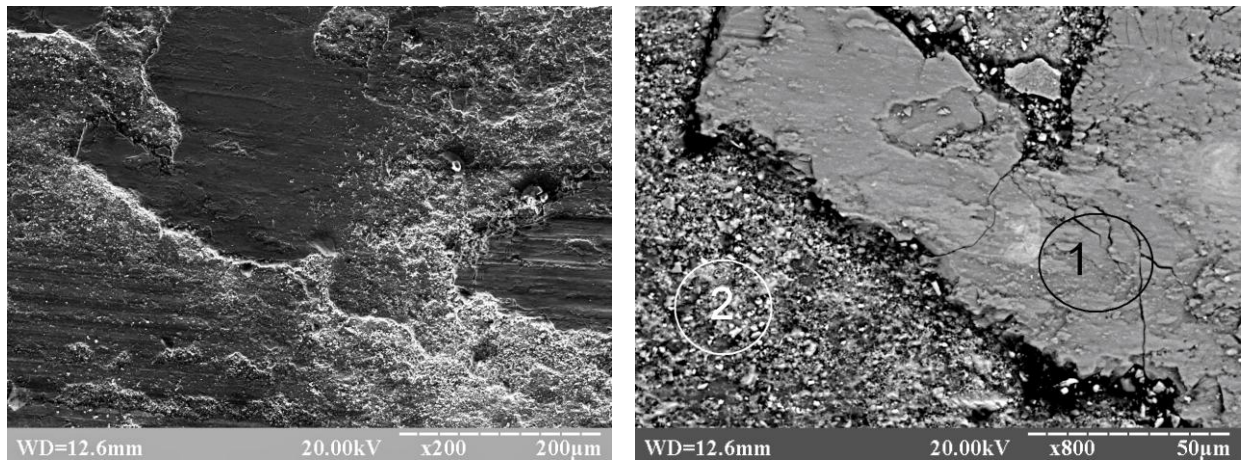
a – інтенсивність зношування; b – коефіцієнт тертя

1- ТБФМ20; 2 – ТБФМ40; 3 – ТБФМ60; 4 – ТБФМ80

Рисунок 3.4.3.2 – Триботехнічні властивості пар тертя ТБФМ/сталь в умовах тертя ковзання без мастила ($v=4$ м/с; $P=2$ МПа)

Зі збільшенням швидкості та навантаження в зоні тертя зростає температура, що призводить до інтенсифікації процесів пластичної деформації та перенесення сталі на поверхню композиційного матеріалу ТБФМ20, а отже і збільшення інтенсивності зношування пари тертя.

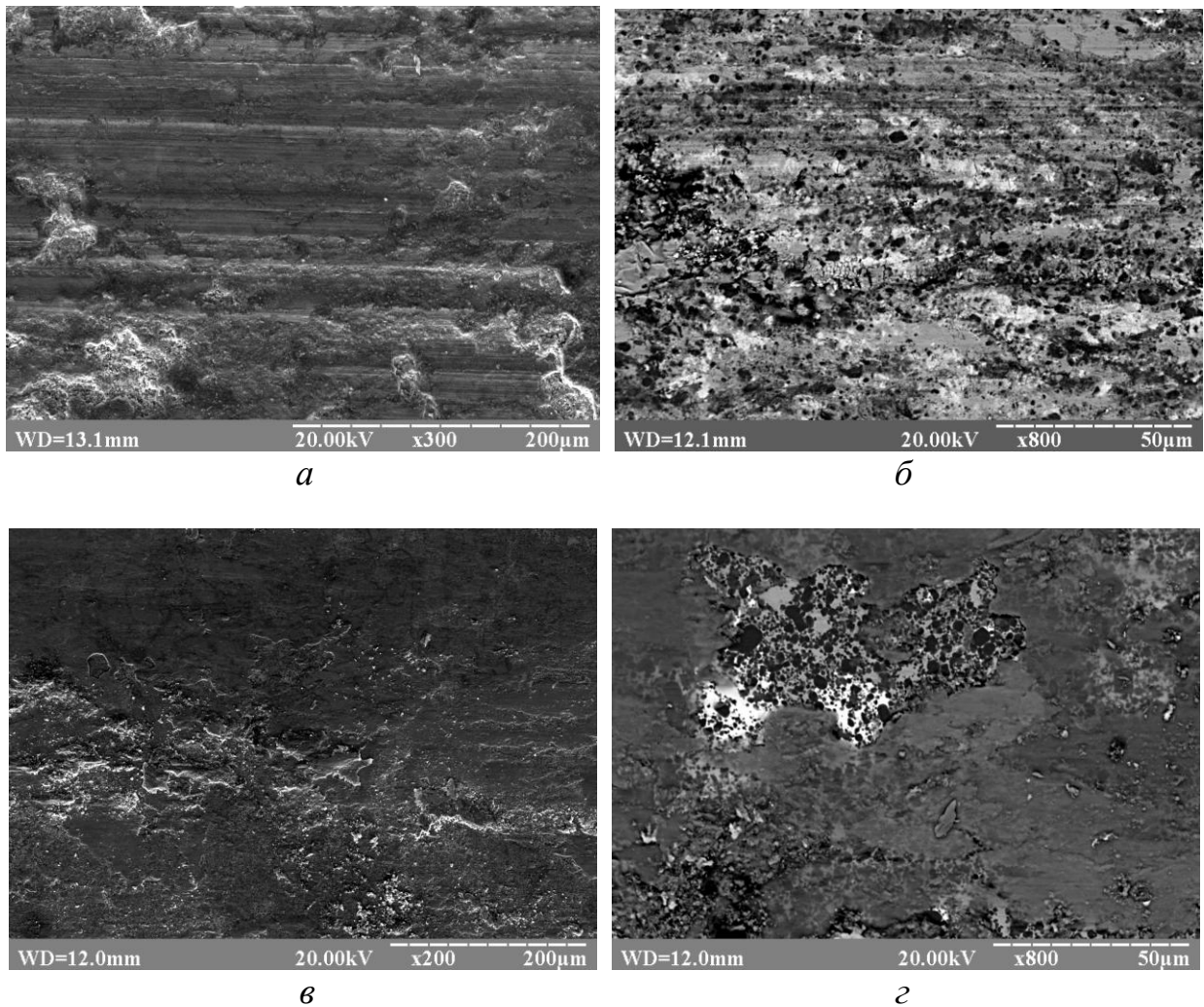
Найбільшою зносостійкістю характеризуються пари тертя ТБФМ40/сталь і ТБФМ60/сталь, причому зі збільшенням швидкості інтенсивність зношування пар тертя зменшується, а зі збільшенням навантаження зростає (рис. 3.4.3.1). Встановлено, що в парі тертя зі сталлю композиційний матеріал ТБФМ40 має найменшу інтенсивність зношування серед розроблених матеріалів, при цьому не відбувається катастрофічного зносу сталевого контртіла (рис. 3.4.3.2). Пара тертя ТБФМ40/сталь характеризується найнижчим коефіцієнтом тертя серед розроблених матеріалів – 0,3 (рис. 3.4.3.1). Композиційний матеріал ТБФМ60 характеризується дещо більшим значенням зносу ($I = 3,8$ мкм/км) порівняно з композитом ТБФМ40 ($I = 2,6$ мкм/км). Однак, інтенсивність зносу сталевого контртіла, що працює в парі з ТБФМ40 вище ($I = 5,7$ мкм/км) порівняно зі зносом контртіла в парі з ТБФМ60 ($I = 4,5$ мкм/км). Тому сумарний знос пари тертя ТБФМ40/сталь і ТБФМ60/сталь фактично однаковий.

*a**б*

a – загальний вигляд; *б* – зона пошкоджень

Рисунок 3.4.3.3 – Поверхня тертя композиційного матеріалу ТБФМ20 після триботехнічних випробувань при $v=4\text{м/с}$ і $P=2\text{МПа}$

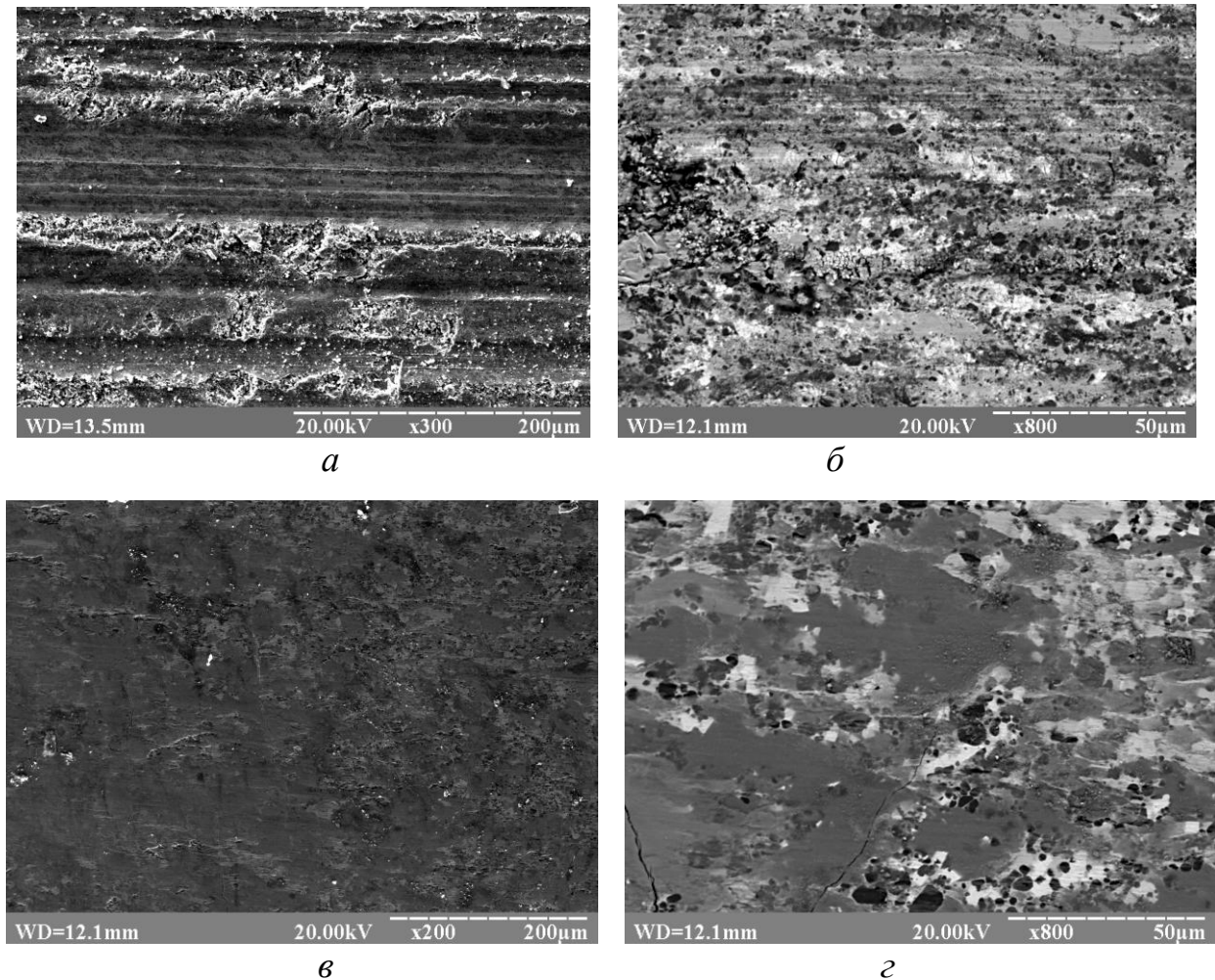
Після триботехнічних випробувань при навантаженні 2 МПа поверхні тертя ТБФМ40 і ТБФМ60 характеризуються рівномірною структурою без помітних ознак адгезійного взаємодії, крихкого і абразивного руйнування, спостерігаються лише лінії спрямованої пластичної деформації (рис. 3.4.3.4 *a, б* та рис. 3.4.3.5 *a, б*). Методом МРСА виявлено формування на поверхнях тертя композиційних матеріалів ТБФМ40 і ТБФМ60 складних оксидних плівок на основі оксидів титану, заліза, молібдену. Приймаючи до уваги отримані результати можна припустити, що формування таких оксидних плівок запобігає адгезійній взаємодії поверхонь тертя. У порівнянні з ТБФМ60 в структурі композиційного матеріалу ТБФМ40 більше включень твердих боридів, які, з одного боку сприймають навантаження в процесі тертя, а з іншого – сприяють утворенню оксидних плівок, що і забезпечує більш високу зносостійкість композиту ТБФМ40. Однак, за рахунок більшої різниці в твердості відбувається більш інтенсивний знос сталевого контртіла в парі з ТБФМ40 порівнянні з ТБФМ60. При підвищенні швидкості відбувається більш інтенсивне формування оксидних плівок за рахунок підвищення температури в зоні контакту, що сприяє зменшенню інтенсивності зношування.



а, б – після триботехнічних випробувань при $v=4\text{ м/с}$ і $P=2\text{ МПа}$;
в, г – після триботехнічних випробувань при $v=4\text{ м/с}$ і $P=4\text{ МПа}$
 Рисунок 3.4.3.4 – Поверхні тертя композиційного матеріалу ТБФМ40

При підвищенні навантаження до 4–8 МПа в парах тертя ТБФМ40/сталь і ТБФМ60/сталь відбувається часткове перенесення матеріалу сталевого контр тіла на поверхню композиційних матеріалів ТБФМ40 та ТБФМ60 (рис. 3.4.3.4 *в, г* та 3.4.3.5 *в, г*), що обумовлює підвищення інтенсивності зношування пар тертя.

Зі збільшенням кількості металевої фази в композитах ТБФМ до 80 мас.% інтенсивність зношування композиційного матеріалу і контртіла зростає. При цьому композиційний матеріал та сталеве контртіло зношуються з однаковою інтенсивністю. Так, наприклад, інтенсивність зношування композиту ТБФМ80 і контртіла при швидкості 4 м/с і навантаженні $P=2\text{ МПа}$ становить $I = 4,5\text{ мкм/км}$.

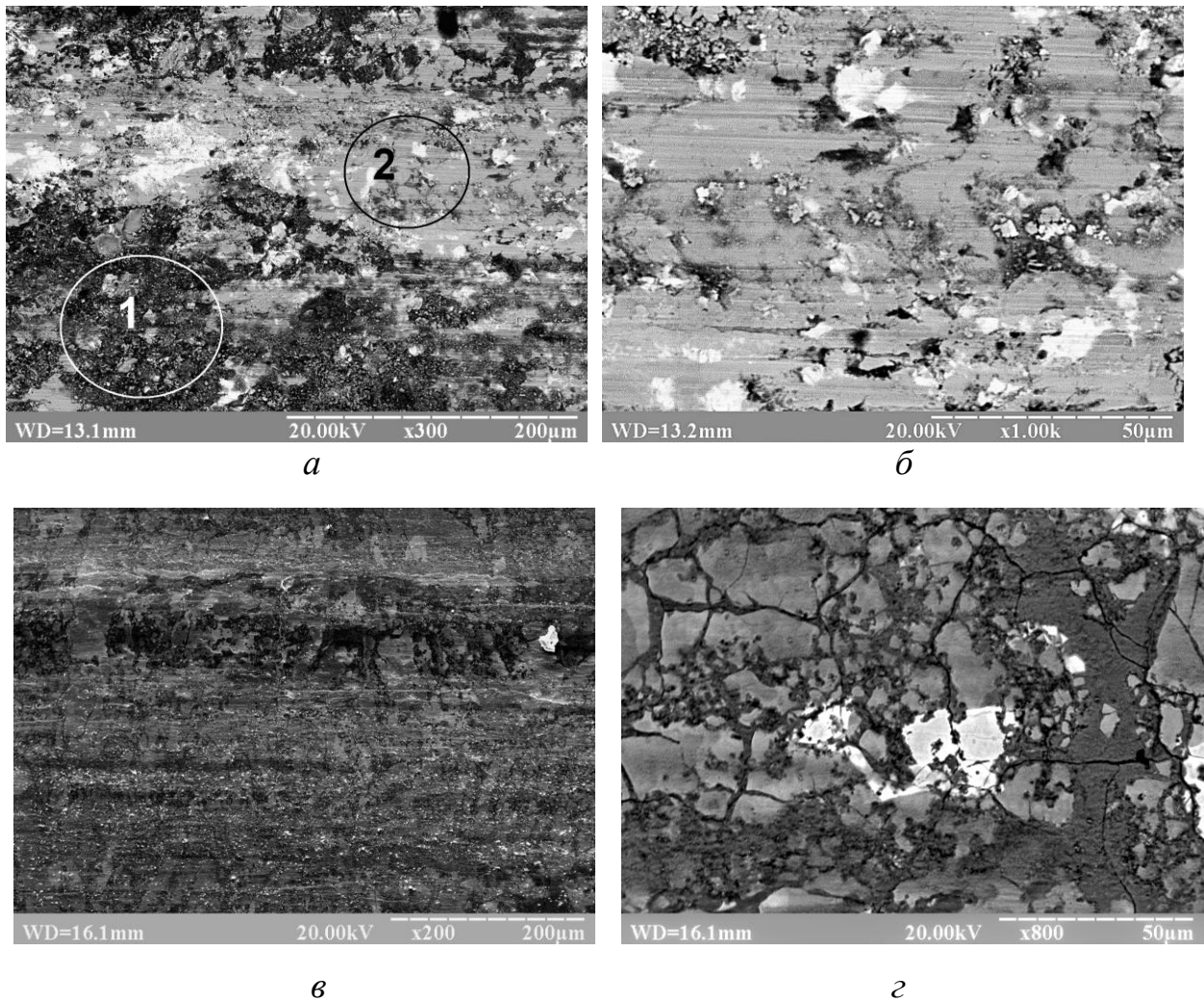


а, б – після триботехнічних випробувань при $v=4\text{м/с}$ і $P=2\text{МПа}$;

в, г – після триботехнічних випробувань при $v=4\text{м/с}$ і $P=4\text{МПа}$

Рисунок 3.4.3.5 – Поверхні тертя композиційного матеріалу ТБФМ60

На доріжках тертя композиційного матеріалу ТБФМ80 після триботехнічних випробувань в парі тертя зі сталлю при $v=4\text{м/с}$ і $P=2\text{МПа}$ можна виділити два типи ділянок (рис. 3.4.3.6 а). Перший тип – це зона пошкоджуваності, яка утворюється за рахунок адгезійної взаємодії металевої матриці на основі заліза з матеріалом сталевого контртіла, що призводить до виривів матеріалу і значного пошкодження поверхні тертя (рис. 3.4.3.6 а, ділянка 1). Друга зона характеризується формуванням на поверхні складних плівок з оксидів титану, заліза і молібдену (рис. 3.4.3.6 а, ділянка 1; рис. 3.4.3.6 б). Зі збільшенням швидкості та навантаження в зоні тертя підвищується температура, що призводить, з одного боку, до більш інтенсивного формування



а, б – після триботехнічних випробувань при $v=4\text{м/с}$ і $P=2\text{МПа}$;

в, г – після триботехнічних випробувань при $v=4\text{м/с}$ і $P=4\text{МПа}$

Рисунок 3.4.3.6 – Поверхня тертя композиційного матеріалу ТБФМ80

оксидних плівок, а з іншого боку – до інтенсифікації процесів пластичного деформування поверхневих шарів композиційного матеріалу ТБФМ80 та сталевго контртіла, що призводить до посилення адгезійної взаємодії та численних виривів мікрооб'ємів матеріалу в процесі тертя. Отже, для пари тертя ТБФМ80/сталь при високих швидкостях та навантаженнях характерним є адгезійний механізм зношування, який є недопустимим, оскільки призводить до значного ушкодження робочих поверхонь та інтенсивного зносу.

Таким чином, найвищою зносостійкістю в умовах тертя ковзання без мастила в парі зі сталлю характеризуються композиційні матеріали ТБФМ40 та ТБФМ60 внаслідок реалізації окиснювального механізму тертя. В процесі тертя частинки

дибориду титану та складних боридів Mo_2FeB_2 сприймають основне навантаження та сприяють формуванню захисних оксидних плівок на поверхнях тертя. Композиційні матеріали ТБФМ20 та ТБФМ80 мають недостатню зносостійкість в умовах тертя ковзання без мастила. В складі композиційного матеріалу ТБФМ20 недостатня кількість металевої фази, що призводить до крихкості матеріалу та реалізації абразивного механізму зношування в парі зі сталлю. В складі композиційного матеріалу ТБФМ80, навпаки, недостатня кількість тугоплавких сполук призводить до адгезійної взаємодії зі сталевим контртілом.

3.4.4 Триботехнічні властивості композиційних матеріалів системи TiB_2 –(Fe–13%Mo) в умовах абразивного зношування

В роботі визначали зносостійкість розроблених композиційних матеріалів системи TiB_2 –(Fe–13%Mo) в умовах абразивного зношування на машині тертя Х4-Б при навантаженні 1 МПа. Для порівняння отриманих результатів в якості еталону випробовували стандартний твердий сплав ВК-6. В процесі триботехнічних випробувань фіксували масовий знос зразків, який перераховували в лінійний знос. При цьому враховували питому вагу композиційних матеріалів та площу поперечного перерізу зразків (табл. 3.4.4.1). Результати триботехнічних випробувань композиційних матеріалів ТБФМ з різним співвідношенням тугоплавкої та металевої складової, а також сплаву ВК-6 представлено на рис. 3.4.4.1.

Як видно з наведених даних, в умовах абразивного зношування зносостійкість композиційних матеріалів збільшується в ряду ТБФМ80 → ТБФМ60 → ТБФМ20 → ВК-6 → ТБФМ40. Зносостійкість збільшується зі зменшенням кількості металевої фази та збільшенням кількості вмісту тугоплавких сполук. Винятком є композиційний матеріал ТБФМ20, зносостійкість якого менша за зносостійкість композиційного матеріалу ТБФМ40. Імовірно, це пов'язано з недостатньою кількістю пластичної металевої фази (20%) в матеріалі ТБФМ20, що призводить до формування

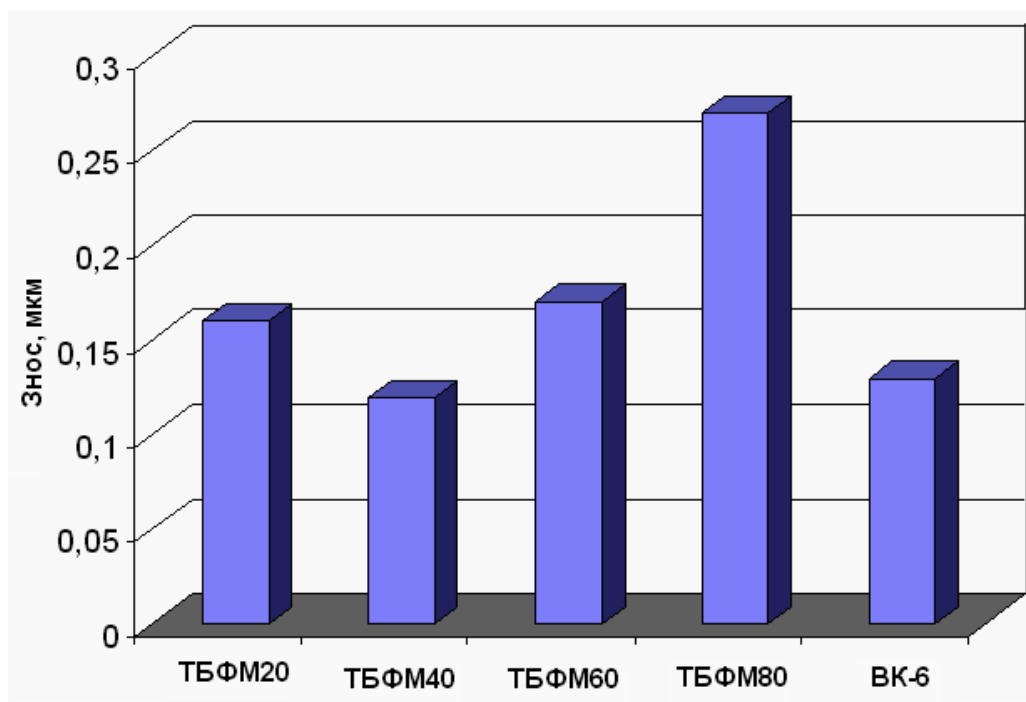


Рисунок 3.4.4.1 – Лінійний знос композиційних матеріалів ТБФМ та стандартного твердого сплаву ВК-6 за результатами абразивних випробувань на машині тертя Х4-Б

Таблиця 3.4.4.1 – Результати триботехнічних випробувань композиційних матеріалів ТБФМ та стандартного твердого сплаву ВК-6 за результатами випробувань на машині тертя Х4-Б

Матеріал	Питома вага	Масовий знос, мг	Лінійний знос, мм	M_3/M_1
ТБФМ20	7,0	6	0,27	0,5
ТБФМ40	3,5	2,7	0,12	1,1
ТБФМ60	5,45	2,1	0,18	0,7
ТБФМ80	4,96	2,5	0,16	0,8
ВК-6	15	5,5	0,13	1

конгломератів частинок дибориду в структурі композиту та до його високої пористості (8–10 %) (рис.3.4.1.1). Можна припустити, що в процесі випробувань композиційного матеріалу ТБФМ20 відбувається викришування окремих частинок дибориду титану під дією абразиву.

Для пояснення механізмів зношування розроблених композиційних матеріалів ТБФМ застосовували метод склерометрії. На рис. 3.4.4.2 наведено загальний вигляд треку після проходження індентора по поверхні композиційного матеріалу ТБФМ80.

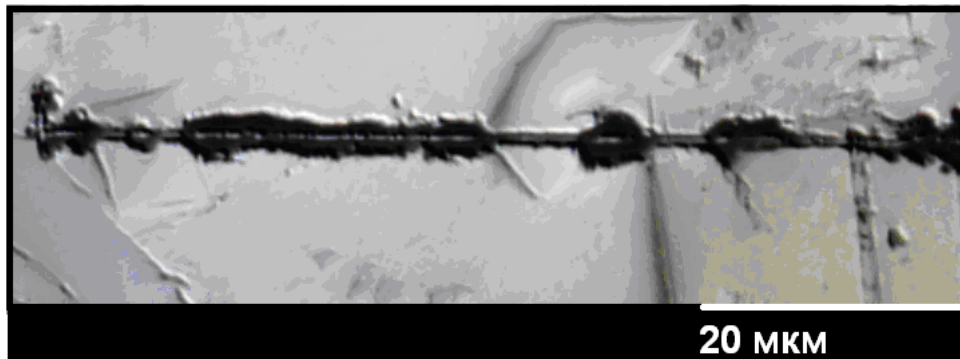


Рисунок 3.4.4.2 – Загальний вигляд треку індентора на поверхні композиційного матеріалу ТБФМ80

Як видно, під дією одиничного абразиву, роль якого в даному випадку виконує індентор, найбільш інтенсивно зношується металева матриця на основі заліза. Включення складних боридів Mo_2FeB_2 за рахунок високої твердості (21–22 ГПа) та значних розмірів (20–40 мкм) ефективно протидіють ріжучій дії індентора, про що свідчить зменшення ширини треку індентора по поверхні зерен складних боридів (рис.3.4.4.3). Частинки дибориду титану за рахунок високої твердості (34 ГПа) також характеризуються високою стійкістю до дії індентора. Але дослідження поверхні композиційного матеріалу ТБФМ80 методом МРСА виявили локальне виривання частинок дибориду титану з об'єму матеріалу (рис. 3.4.4.4). В структурі матеріалу частинки дибориду титану мають розміри 6–7 мкм, тому при проходженні індентора під дією прикладеного навантаження вони вириваються з металевої матриці.

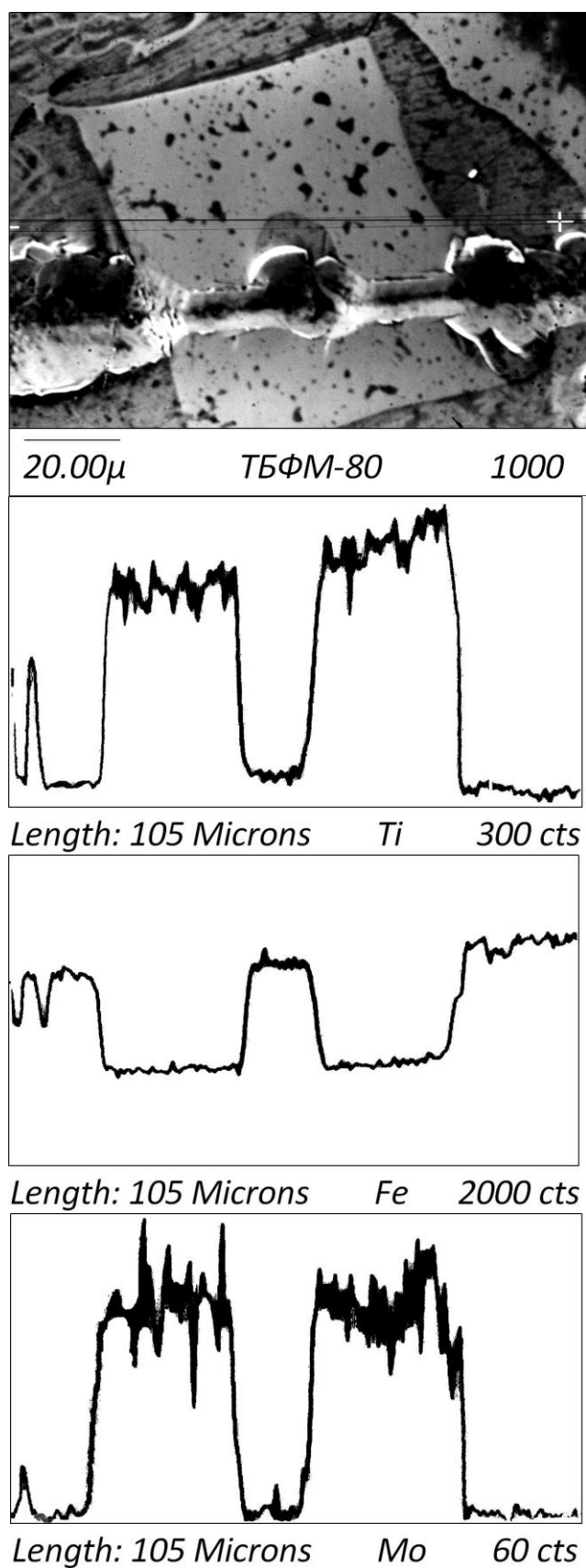


Рисунок 3.4.4.2 – Зона проходження індентора по поверхні складних бориді Mo_2FeB_2 в структурі композиційного матеріалу ТБФМ80

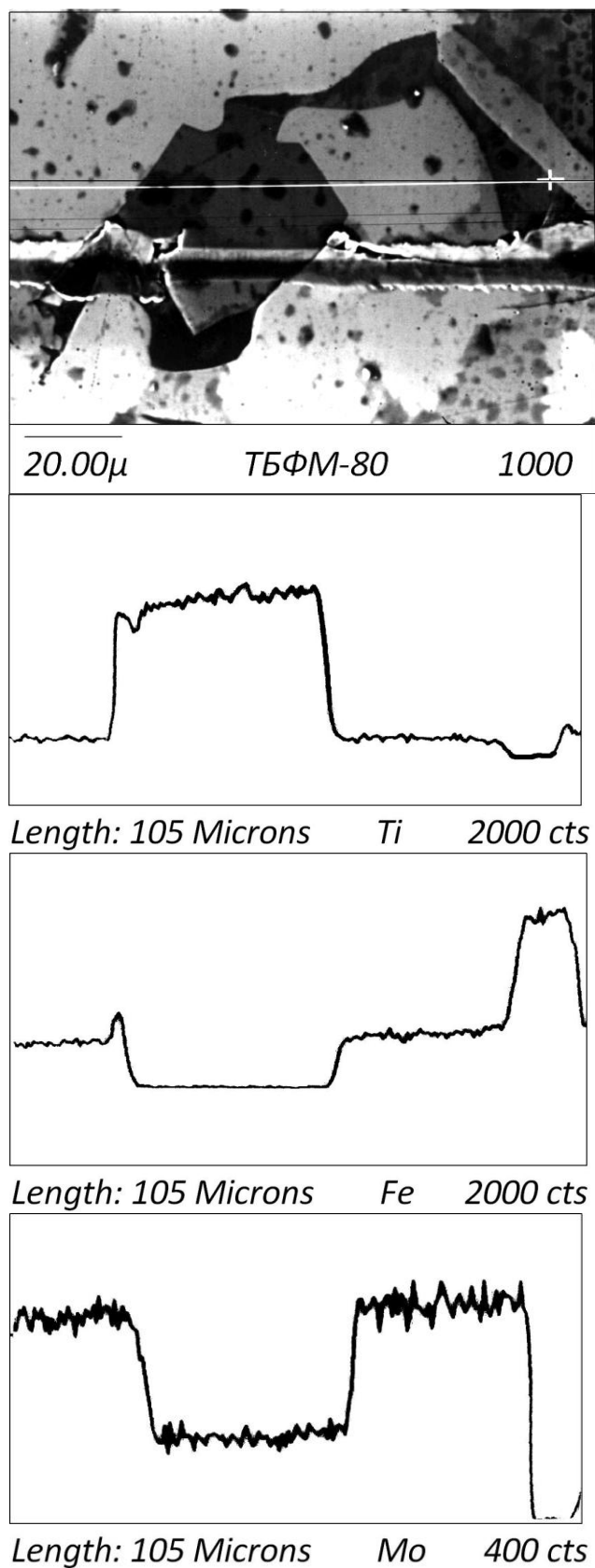


Рисунок 3.4.4.2 – Зона проходження індентора через частинки дибориду титану в структурі композиційного матеріалу ТБФМ80

Проведені дослідження дозволили змодельовати механізм зношування покриттів в абразивному середовищі В першу чергу відбувається знос металевої матриці. При цьому частинки дибориду титану за рахунок малих розмірів вириваються з об'єму матеріалу разом з металевою матрицею. Утворені в процесі спікання in-situ зерна складних боридів Mo_2FeB_2 за рахунок великих розмірів та твердості ефективно протидіють дії абразиву.

3.5 Композиційні порошки системи TiB_2 -(Fe-13%Mo)

для напилення газотермічних покриттів

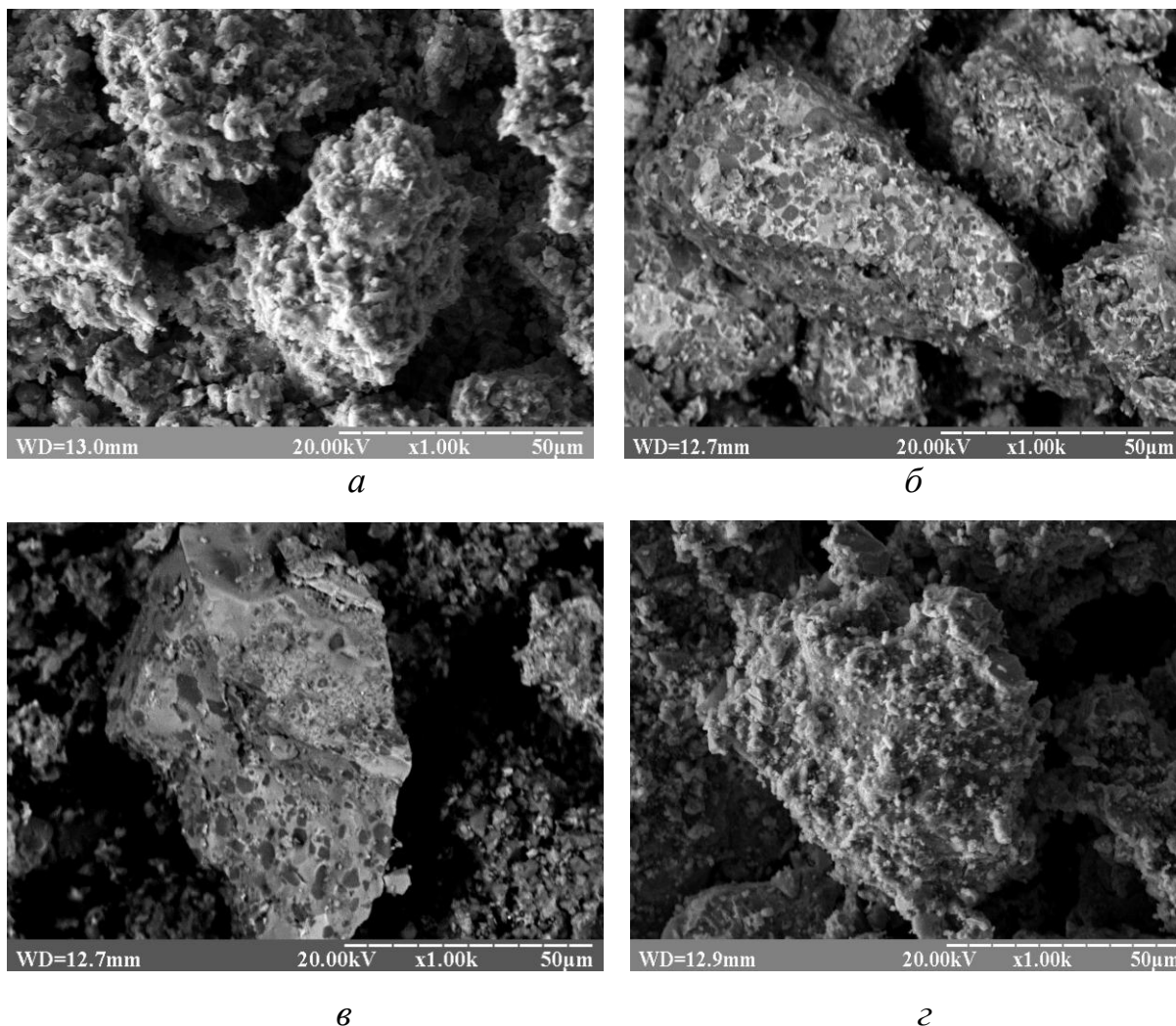
Для нанесення покриттів методами газотермічного напилення в роботі отримували порошки з розроблених композиційних матеріалів системи (TiB_2 -(Fe-13%Mo) [297]. Порошки одержували методом механічного подрібнення спечених у вакуумі композиційних матеріалів ТБФМ. Для напилення детонаційних та плазмових покриттів порошки класифікували на фракції (-63 + 40) мкм і (-100 + 63) мкм відповідно.

Незважаючи на трудомісткість, така технологія отримання порошків має ряд переваг в порівнянні з іншими відомими технологіями, такими як механічне змішування, конгломерування порошків на органічному зв'язці або СВС-технологія [297, 298]. Зокрема, завдяки технології отримання порошків, що включає в себе рідкофазне спікання композитів в вакуумі, вдається реалізувати особливості міжфазної взаємодії компонентів. Це особливо важливо для отримання композиційних матеріалів системи TiB_2 -(Fe-13%Mo), в процесі рідкофазного спікання яких відбувається хімічна взаємодія між компонентами тугоплавкої сполуки та металевого сплаву, що призводить до формування додаткових боридних фаз Mo_2FeB , які сприяють підвищенню зносостійкості розроблених композиційних матеріалів.

Крім того, при одержанні композиційних порошків методом рідко фазного спікання в вакуумі вдається забезпечити високий адгезійний зв'язок між частинками тугоплавкої сполуки та металевим сплавом за рахунок міжфазної взаємодії, що дозволяє уникнути сегрегації компонентів в процесі

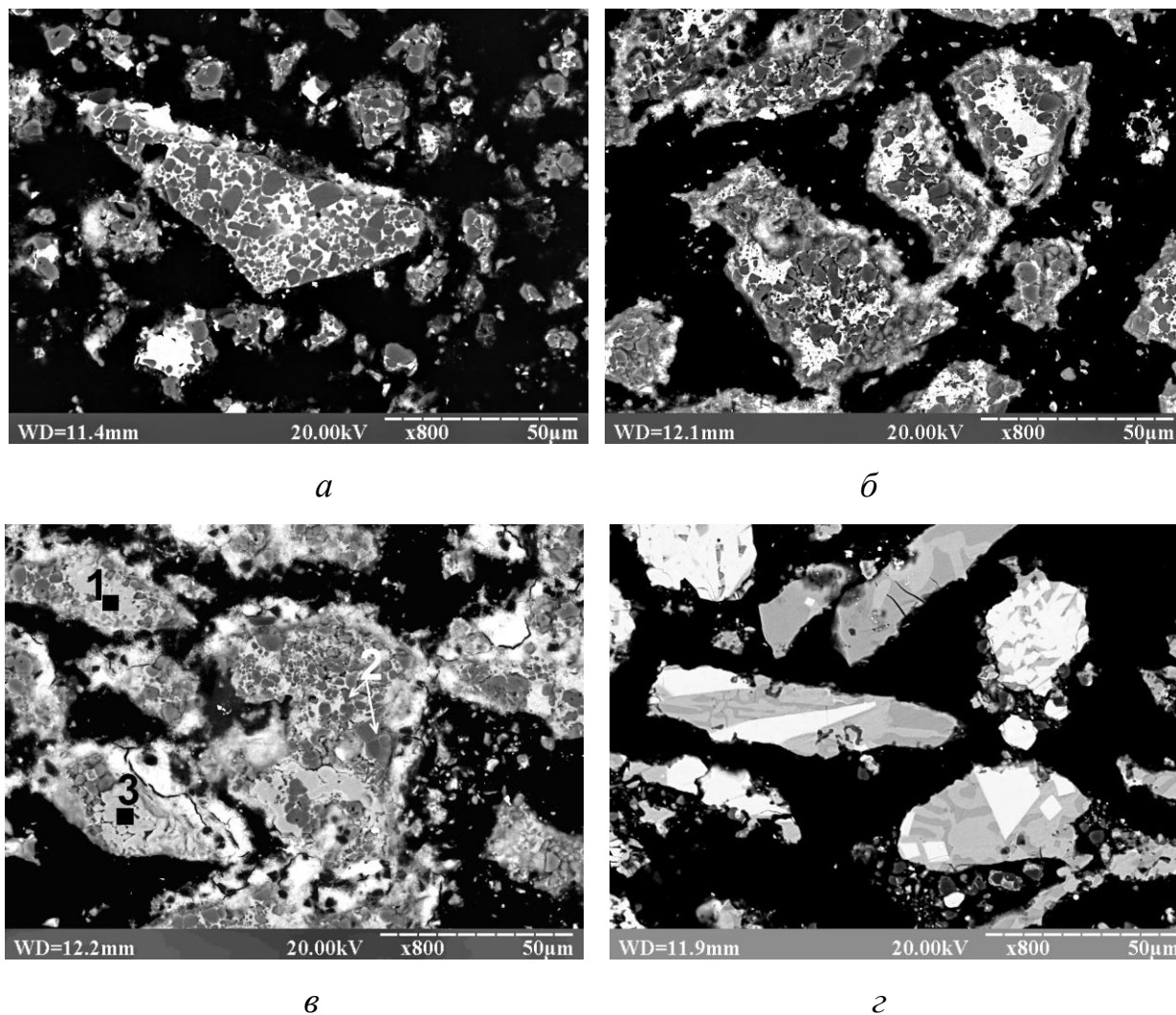
газотермічного напилення і завдяки цьому реалізувати в покриттях структуру композиційного матеріалу.

Розроблені композиційні порошкові матеріали ТБФМ з вмістом металевої фази 20, 40, 60, та 80% є конгломератами неправильної форми, що містять одночасно тугоплавку і металеву фази (рис. 3.5.1). За даними МРСА структура порошків ТБФМ складається з металевої фази на основі заліза (рис. 3.5.2, табл.3.5.1, спектр 1), зерен дибориду титану (рис. 3.5.2, табл.3.5.1, спектр 2), а також включень складних боридів Mo_2FeB_2 (рис. 3.5.2, табл.3.5.1, спектр 1), які утворилися в процесі спікання композиційного матеріалу.



a – ТБФМ20; *б* – ТБФМ40; *в* – ТБФМ60; *г* – ТБФМ80

Рисунок 3.5.1 – Загальний вигляд композиційних порошків ТБФМ (–63 + 40) мкм



а – ТБФМ20; *б* – ТБФМ40; *в* – ТБФМ60; *г* – ТБФМ80

Рисунок 3.5.2 – Структура композиційних порошків ТБФМ

Таблиця 3.5.1 – Хімічний склад фаз в структурі композиційних порошків системи $TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$

Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.5.2	№1	1,4	97,4	1,2	0	твердий розчин на основі Fe
	№2	64	1	-	35	TiB_2
	№3	9	27	54	10	Mo_2FeB_2

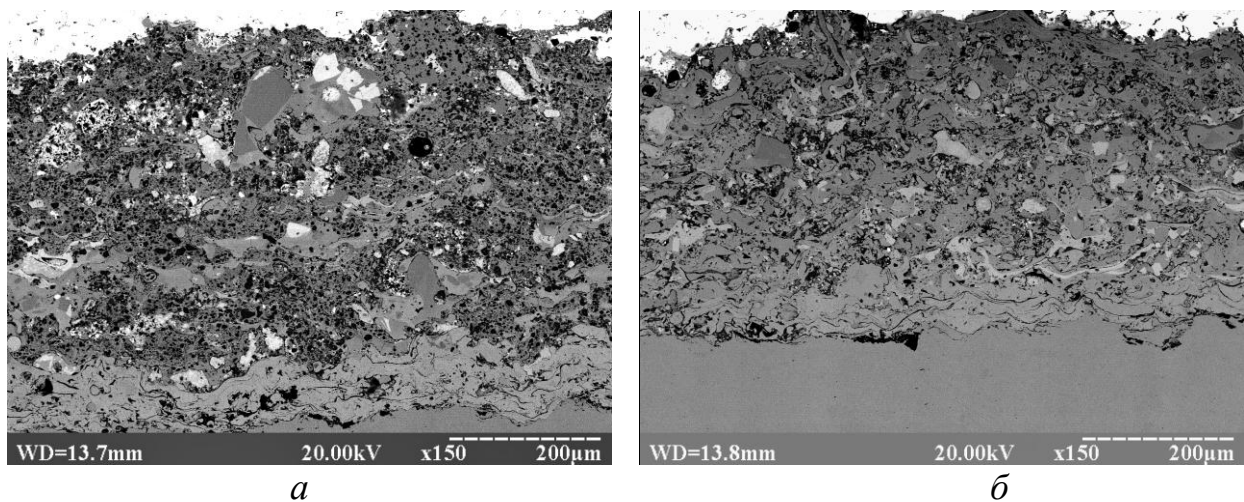
3.6 Плазмові покриття системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$

3.6.1 Структурно-фазовий склад та морфологія плазмових покриттів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$

З метою вивчення структурно-фазового складу покриттів з розроблених композиційних порошків ТБФМ20, ТБФМ40, ТБФМ60 та ТБФМ80 були приготовані поперечні шліфи зразків покриттів, на яких проводили металографічні, мікродюрOMETричні дослідження та МРСА.

На рис. 3.6.1.1 наведено загальний вигляд поперечного перерізу плазмових покриттів ТБФМ60 та ТБФМ80. Як видно, плазмові покриття із розроблених матеріалів характеризуються суцільністю і низькою пористістю (5–7 %). Товщина отриманих покриттів лежить в діапазоні $h=300\text{--}600$ мкм.

Покриття являють собою гетерофазний матеріал з рівномірним розподілом фаз (рис. 3.6.1.2 – 3.6.1.3), що свідчить про відсутність сегрегації компонентів композиційних порошкових матеріалів при нанесенні покриттів методом плазмового напилення.

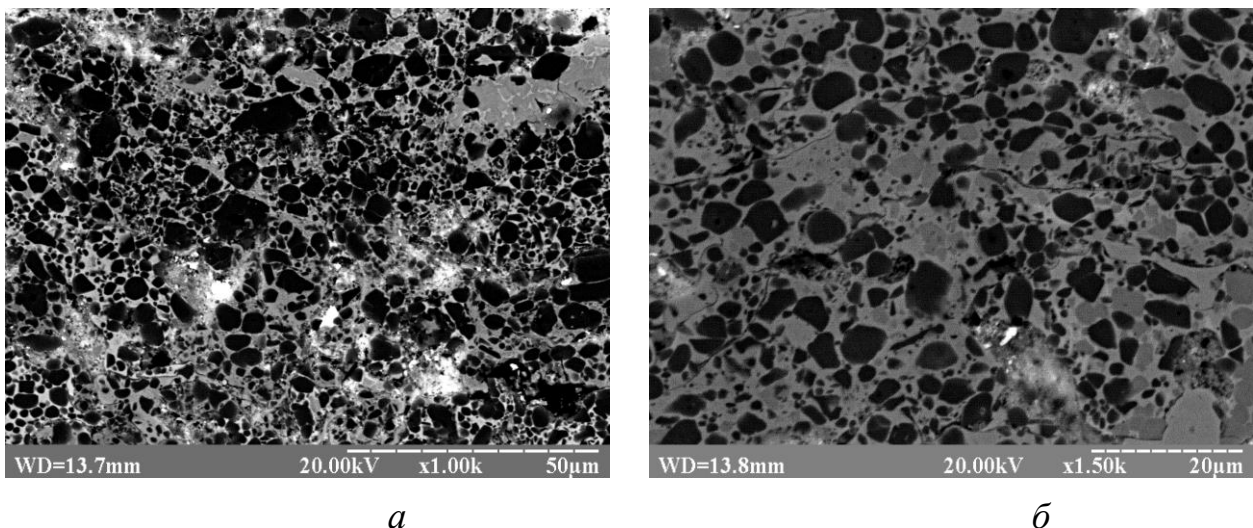


a – ТБФМ60; *б* – ТБФМ80

Рисунок 3.6.1.1 – Загальний вигляд плазмових покриттів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$

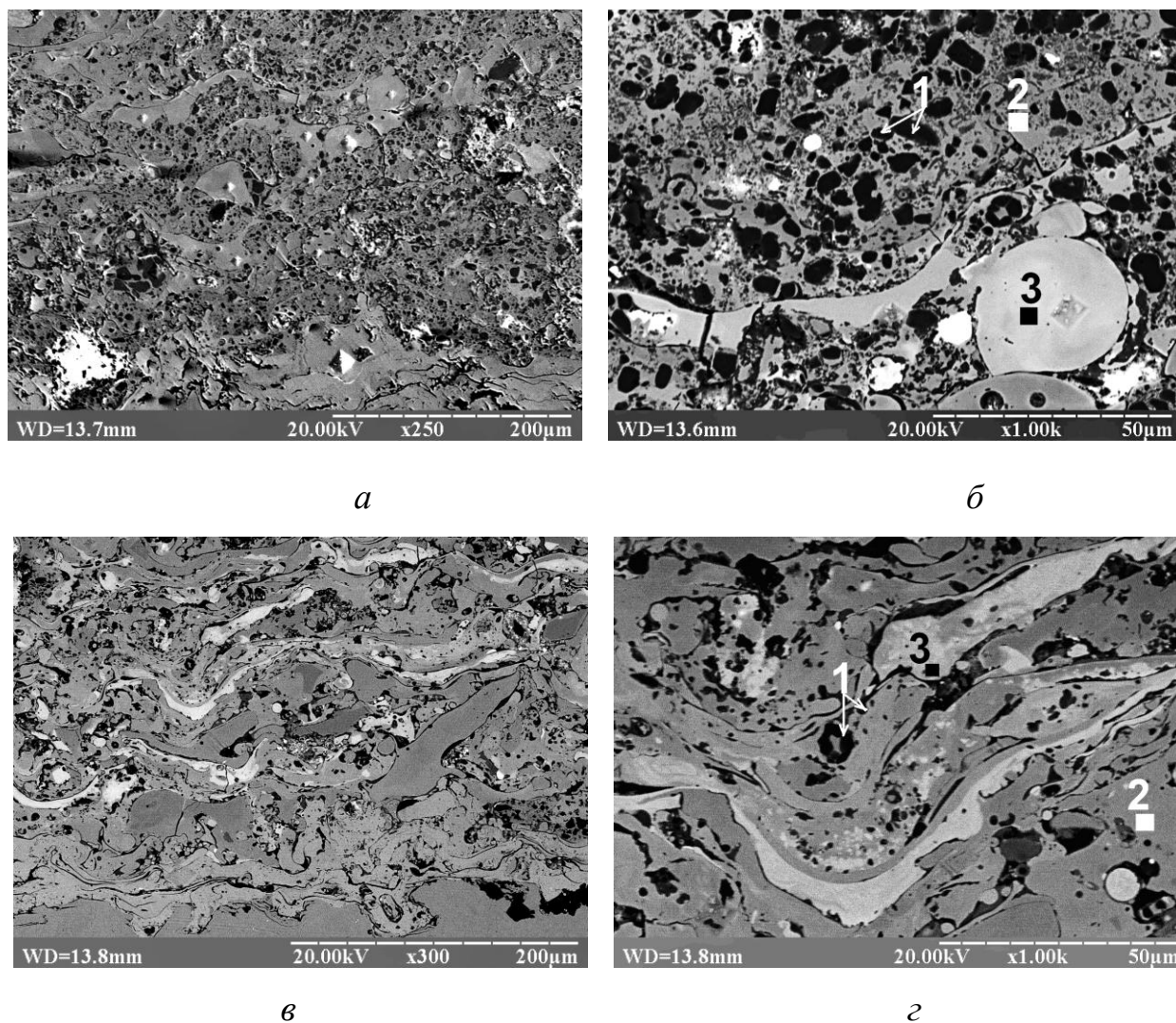
За даними мікрорентгеноспектрального аналізу структура отриманих плазмових покриттів ТБФМ складається з частинок дибориду титану розміром 6–7 мкм (рис. 3.6.1.2, рис. 3.6.1.3, табл. 3.6.1.1, спектр 1) і металевої фази, яка представляє собою твердий розчин молібдену в залізі (рис. 3.6.1.2, рис. 3.6.1.3, табл. 3.6.1.1, спектр 1) [299, 300].

В структурі плазмових покриттів ТБФМ також виявлено включення складних боридних фаз Mo_2FeV_2 (рис. 3.6.1.2, рис. 3.6.1.3, табл. 3.6.1.1, спектр 3). Однак слід відмітити, що кількість складних боридів Mo_2FeV_2 та їх розмір в структурі плазмових покриттів ТБФМ дещо менші в порівнянні з структурою компактних композиційних матеріалів. Імовірно, це пов'язано з особливістю технології отримання композиційних порошків для напилення покриття, яка включає в себе рідкофазне спікання та механічне подрібнення. Висока твердість та значні розміри боридів Mo_2FeV_2 призводять до їх крихкості при подрібненні компактних матеріалів. Саме тому лінія злому при подрібненні компактних матеріалів проходить переважно по включеннях складних боридів. Тому при подрібненні композитів ТБФМ відбувається руйнування боридів Mo_2FeV_2 з утворенням частинок розміром меншим 20–40 мкм.



a – ТБФМ20; *б* – ТБФМ40

Рисунок 3.6.1.2 – Структура плазмових покриттів ТБФМ



a, б – ТБФМ60; *в, г* – ТБФМ80

Рисунок 3.6.1.3 – Структура плазових покриттів ТБФМ

Таблиця 3.6.1.1 – Хімічний склад фаз в структурі плазових покриттів системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$

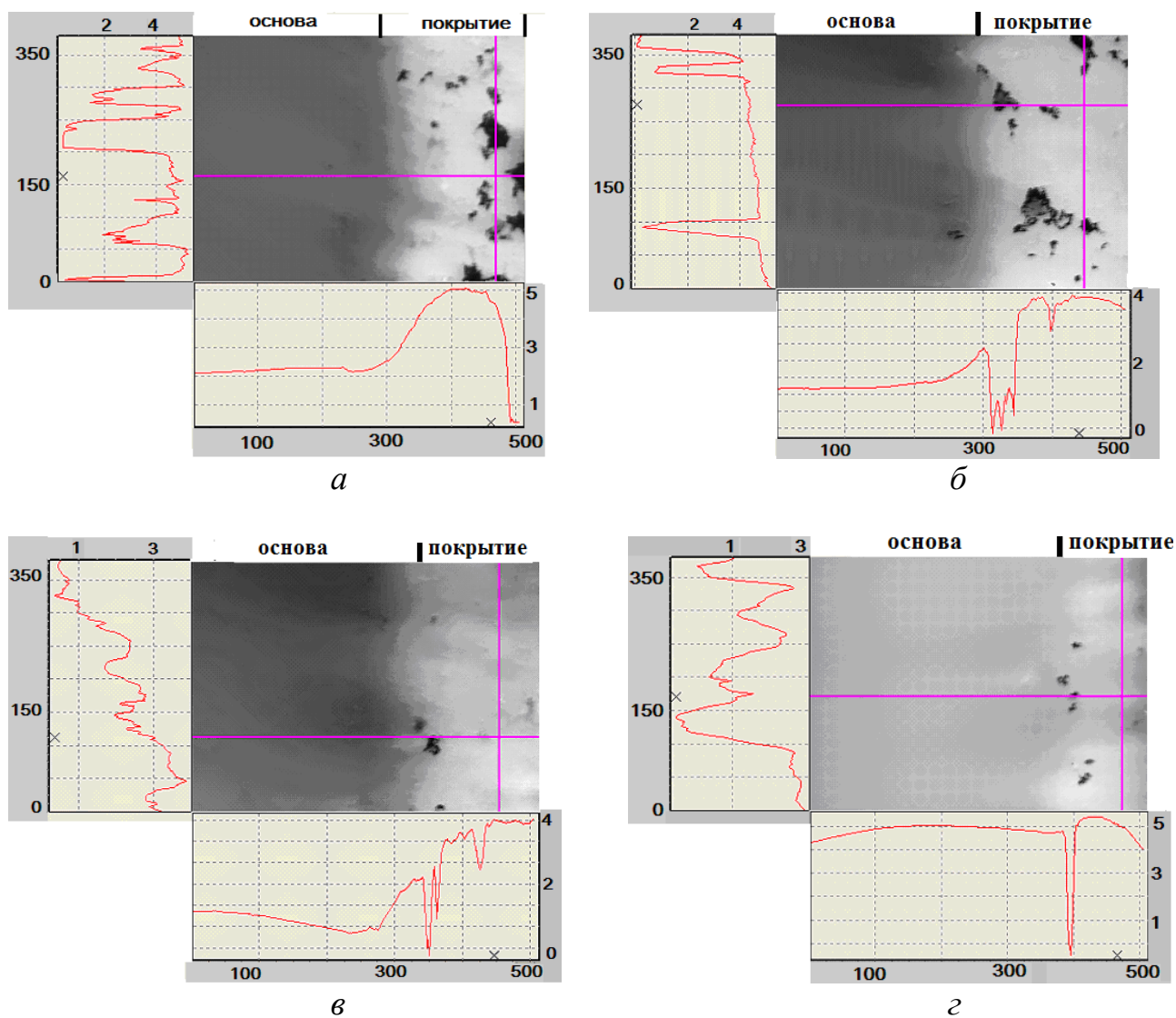
Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.6.1.3	№1	2	97	1	0	твердий розчин на основі Fe
	№2	64	2	-	34	TiB_2
	№3	8	28	54	10	Mo_2FeB_2

Зі збільшенням вмісту металевого сплаву у вихідному композиційному порошковому матеріалі ТБФМ в структурі покриттів більш чітко видно ламелі, що, імовірно, пов'язано з більш інтенсивними процесами деформації порошоків в процесі наплення композиційних порошоків.

На загальну якість покриттів впливає профіль поверхні: висота профілю (вимірюється як відстань від піків до впадин) є визначальною для таких характеристик покриттів, як адгезія і загальний об'єм покриття. Для вивчення топографії плазмових покриттів ТБФМ використовували інтерференційний 3D профілограф «Micron-alpha», який дає можливість будувати 2D і 3D профілі поверхні. На отриманих зразках отримували профілограми поверхонь переходу сталеві основи на покриття і безпосередньо поверхонь покриття (рис. 3.6.1.4) [300].

На профілографах всіх розроблених покриттів ТБФМ спостерігається перепад висоти профілю поверхні при переході зі сталеві основи до покриття. Слід зазначити, що висота цієї "сходинки" корелює з вмістом боридних фаз структурі покриттів: чим вищий вміст твердих боридів, тим більший перепад висоти між основою і покриттям. Так, для покриттів ТБФМ20 і ТБФМ40 перепад висоти основи і напиленого шару складає 3 мкм, для ТБФМ60 – 2 мкм, а для ТБФМ80 – 1 мкм.

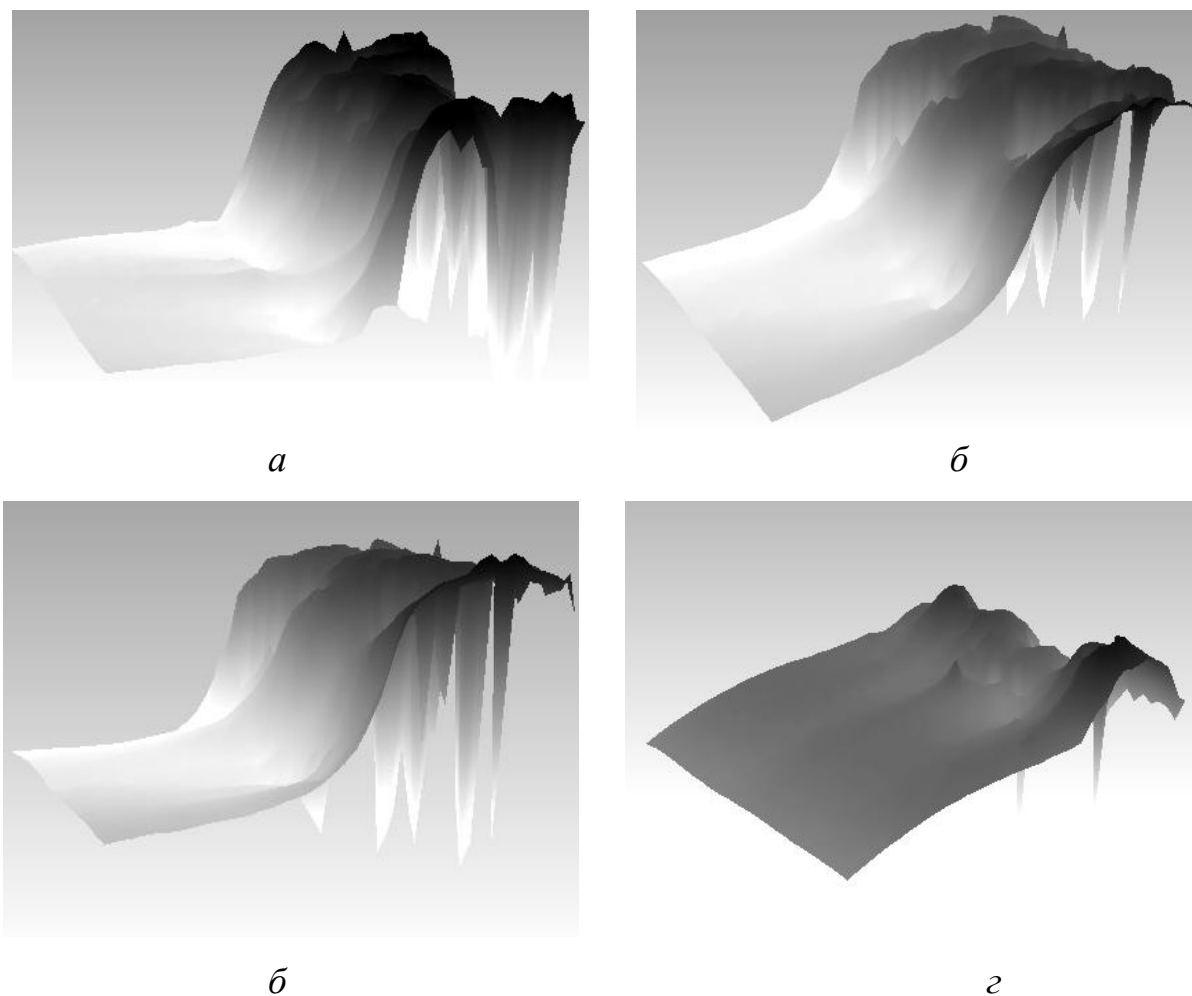
Профілограма поверхні покриття ТБФМ20 утворена численними виступами і впадинами значних розмірів. Аналіз отриманих профілограм із зображенням поверхні, а також структури покриття ТБФМ20 дозволяє зробити висновок, що основою максимальних впадин в даному випадку є пори. На профілограмі покриття ТБФМ40 також виявлені пори, але в значно меншій кількості. Профілограма покриттів ТБФМ60 і ТБФМ 80 складається з виступів висотою 2–3 мкм, що відповідає розмірам найбільш великих зерен диборида титану, які пройшли потік плазми без розплавлення, і впадин, які відповідають металевому сплаву. В покриттях ТБФМ60 і ТБФМ80 також виявлено одиничні пори невеликого розміру в проміжному шарі між основою і покриттям.



a – ТБФМ20; *б* – ТБФМ40; *в* – ТБФМ60; *г* – ТБФМ80

Рисунок 3.6.1.4 – Зображення і профілограми поверхонь поперечного перерізу плазмових покриттів ТБФМ

На рис. 3.6.1.5 представлені зображення 3D рельєфу поперечного перерізу композиційних покриттів ТБФМ, які наочно ілюструють отримані профілограми. Плазмове покриття ТБФМ20 характеризується яскраво вираженим рельєфом з багатьма виступами і впадинами. В покриттях ТБФМ40 і ТБФМ60 спостерігається зменшення кількості виступів і впадин, а рельєф покриття ТБФМ80 згладжений. Крім цього, на рис. 3.6.1.5. також можна відмітити зменшення перепаду висоти основи та покриття зі збільшенням вмісту металевої фази в складі композиційного матеріалу ТБФМ.

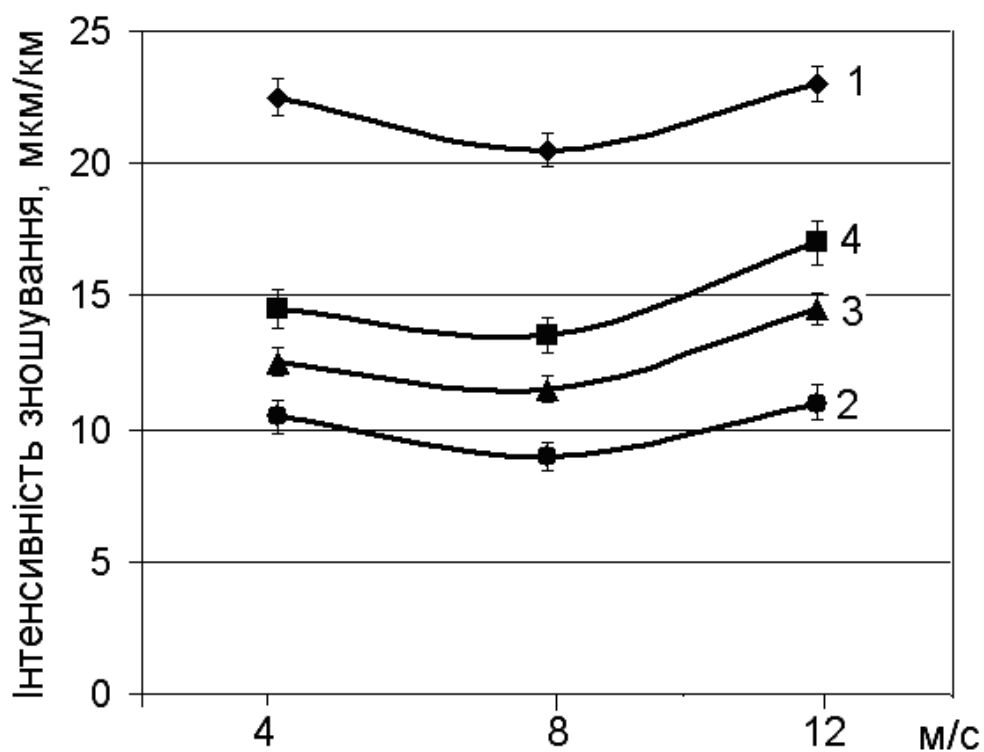


a – ТБФМ20; $б$ – ТБФМ40; $в$ – ТБФМ60; $г$ – ТБФМ80
Рисунок 3.6.1.5 – 3D профіль плазмових покриттів ТБФМ

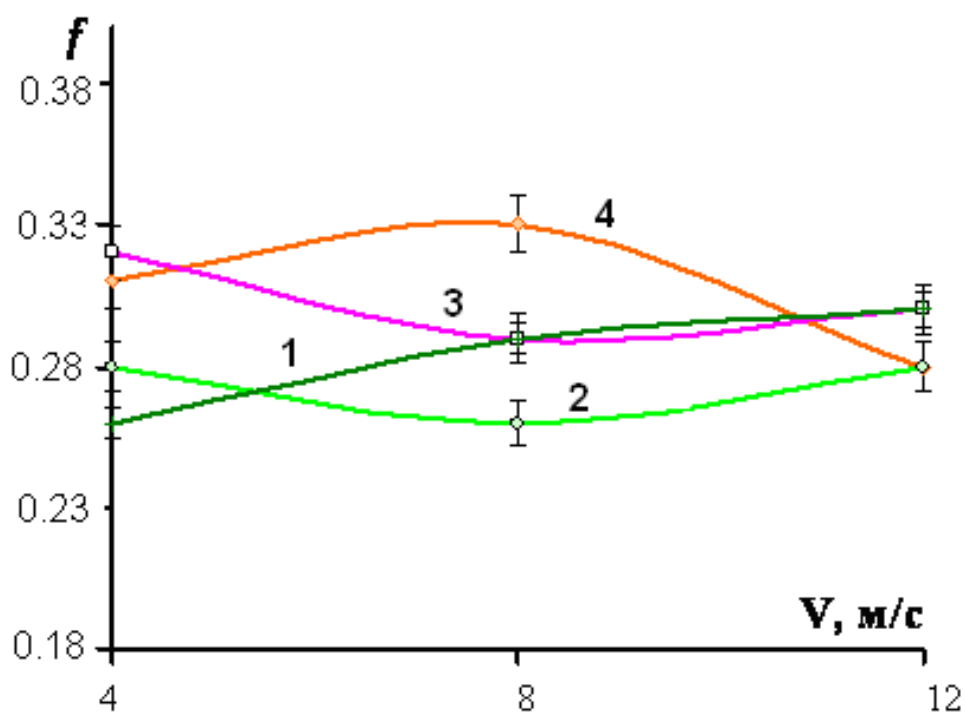
3.6.2 Дослідження триботехнічних властивостей плазмових покриттів системи TiB_2 –(Fe–13%Mo)

В роботі досліджували вплив співвідношення тугоплавкої та металевої фаз на зносостійкість плазмових покриттів системи TiB_2 –(Fe–13%Mo) в умовах тертя ковзання без мастила і абразивного зношування.

Триботехнічні дослідження в умовах тертя ковзання без мастила проводили на установці МТ-68 [281] при навантаженні 2 МПа та швидкостях 4, 8, 12 м/с. В якості контртіла використовували сталь 65Г. Встановлено, що зносостійкість отриманих плазмових покриттів ТБФМ в умовах тертя ковзання без мастила визначається співвідношенням тугоплавкої та металевої фаз в їх структурі (рис. 3.6.2.1).



a



б

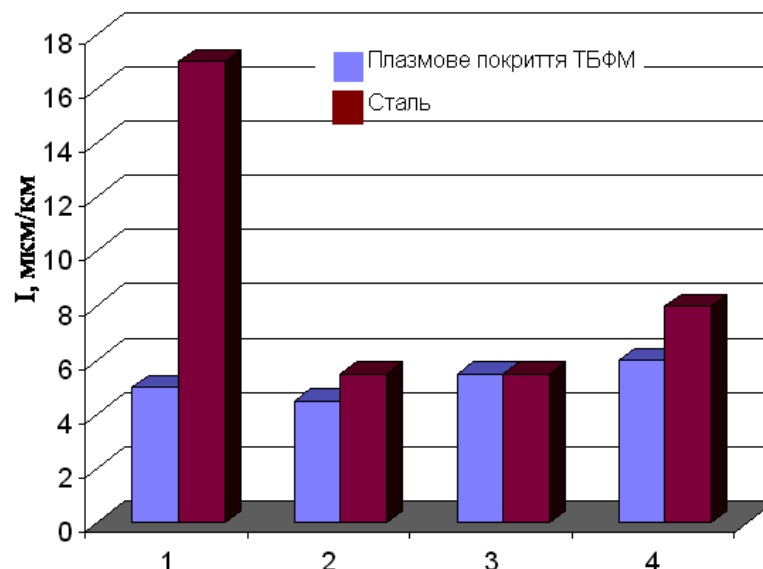
a – інтенсивність зношування; *б* – коефіцієнт тертя

1 – ТБФМ20; 2 – ТБФМ40; 3 – ТБФМ60; 4 – ТБФМ80

Рисунок 3.6.2.1 – Результати триботехнічних досліджень зношування пар тертя плазмового покриття ТБФМ/сталь в умовах тертя ковзання без мастила

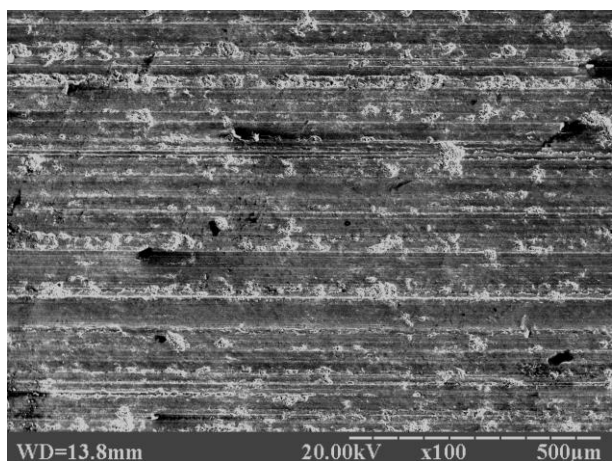
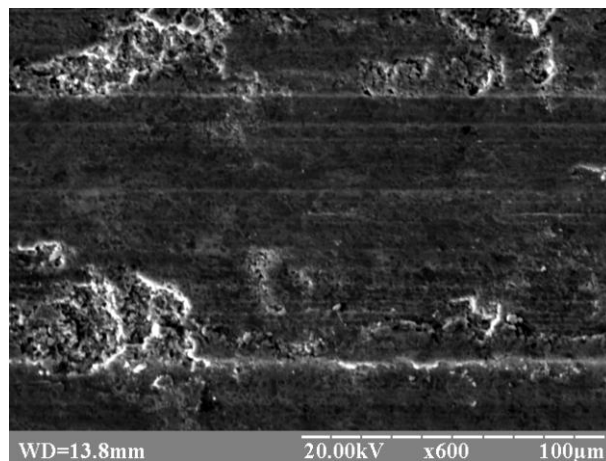
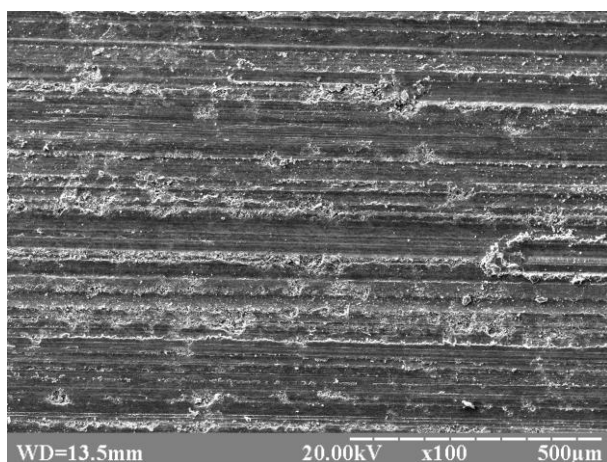
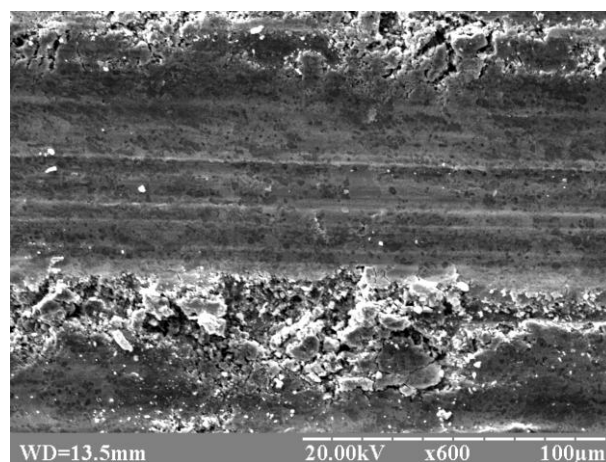
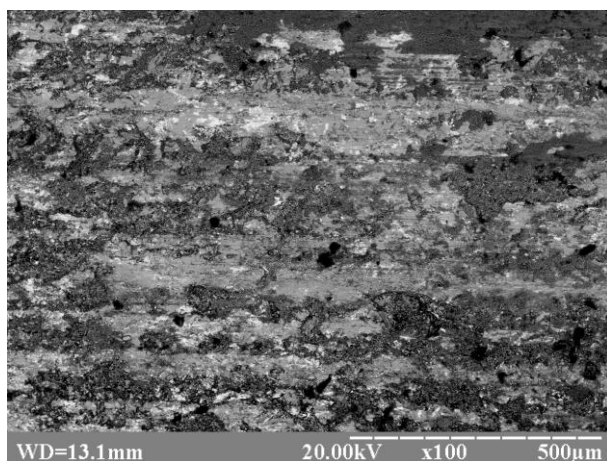
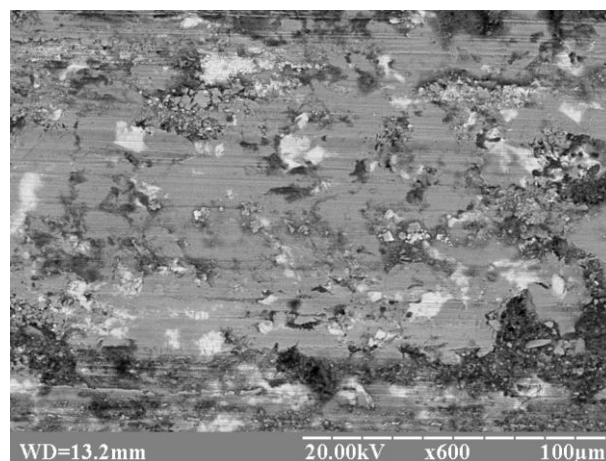
В умовах тертя ковзання без мастила найбільшою зносостійкістю характеризується пара тертя покриття ТБФМ40/сталь. При терті плазмового покриття ТБФМ40 по сталі інтенсивність зношування становила 9–10 мкм/км, а коефіцієнт тертя – 0,26–0,28 у всьому діапазоні досліджуваних швидкостей. При цьому не відбувається катастрофічного зносу сталевого контртіла (рис. 3.6.2.2). Поверхні тертя покриття ТБФМ40 рівні, гладкі, без видимих слідів адгезійної взаємодії з матеріалом сталевого контртіла або крихкого руйнування (рис.3.6.2.3). Методами МРСА та РФА на поверхні тертя покриття ТБФМ40 виявлено оксидну плівку складного компонентного складу. Так як на поверхнях тертя покриття ТБФМ40 не виявлено слідів адгезійної взаємодії з матеріалом контртіла, то можна припустити, що така оксидна плівка ефективно запобігає схопленню робочих поверхонь.

Таким чином, в плазмовому покритті ТБФМ40 реалізується така структура, в якій пластична матриця ефективно запобігає крихкому руйнуванню, а тверді частинки дибориду титану сприймають основне навантаження при терті ковзання і сприяють формуванню захисних оксидних плівок на поверхні тертя і, таким чином, ефективно підвищують зносостійкість.



1 – ТБФМ20; 2 – ТБФМ40; 3 – ТБФМ60; 4 – ТБФМ80

Рисунок 3.6.2.2 – Інтенсивність зношування пари тертя плазмове покриття ТБФМ/сталь при $v=8\text{ м/с}$ і $P=2\text{ МПа}$

*a**б**в**г**д**е*

a, б – ТБФМ 40; *в, г* – ТБФМ 60; *д, е* – ТБФМ 80

Рисунок 3.6.2.3 – Поверхні тертя плазмових покриттів ТБФМ після триботехнічних випробувань в парі зі сталлю в умовах тертя ковзання без мастила при $v=4\text{м/с}$ і $P=2\text{МПа}$

При подальшому збільшенні вмісту металевого сплаву в структурі плазових покриттів ТБФМ спостерігається збільшення значень зносу: ТБФМ60 – $I=12-14$ мкм/км ТБФМ80 – $I=14-17$ мкм/км. В парі тертя з плазовим покриттям ТБФМ80 спостерігається збільшення інтенсивності зносу сталевого контртіла. На поверхнях тертя покриттів ТБФМ60 і ТБФМ80 видно численні сліди адгезійної взаємодії зі сталевим контртілом (рис.3.6.2.3 *в-е*). У процесі тертя на поверхнях покриттів ТБФМ60 і ТБФМ80 також утворюються оксидні плівки, що підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального аналізу, але в результаті інтенсивної пластичної деформації поверхневих шарів ці плівки руйнуються і не виконують захисну функцію. Отже в даному випадку кількості частинок твердих боридів недостатньо для ефективного запобігання адгезійної взаємодії поверхонь тертя.

Механізм зношування плазового покриття ТБФМ20 в парі зі сталевим контр тілом подібний до механізму зношування компактного композиційного матеріалу ТБФМ20 і полягає в зрізанні мікрооб'ємів сталевого контртіла в процесі тертя під дією прикладеного навантаження, що призводить до його катастрофічного пошкодження і зносу (рис. 3.6.2.4, зона 1). Це підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального дослідження поверхонь тертя плазового покриття ТБФМ20 (рис. 3.6.2.4).

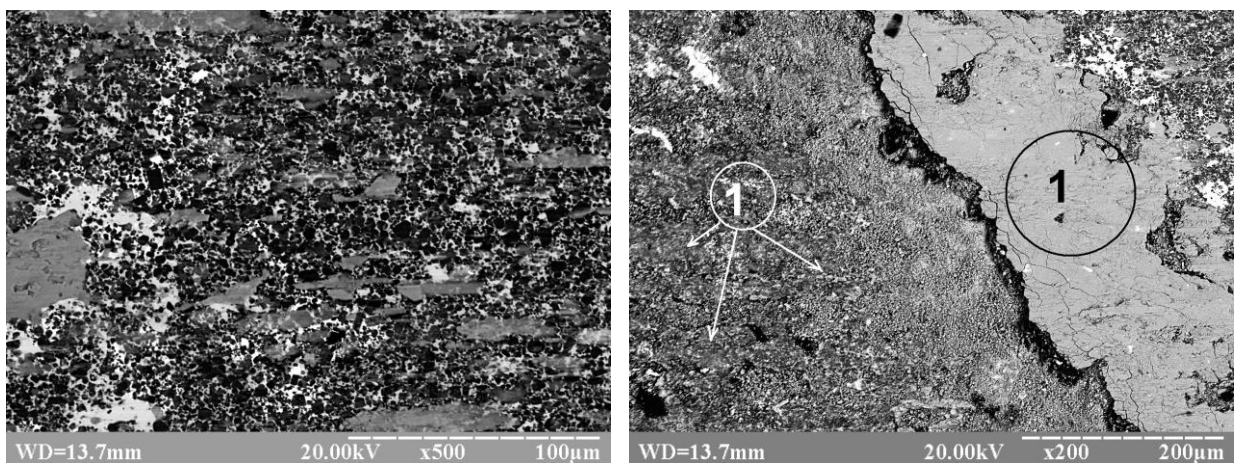
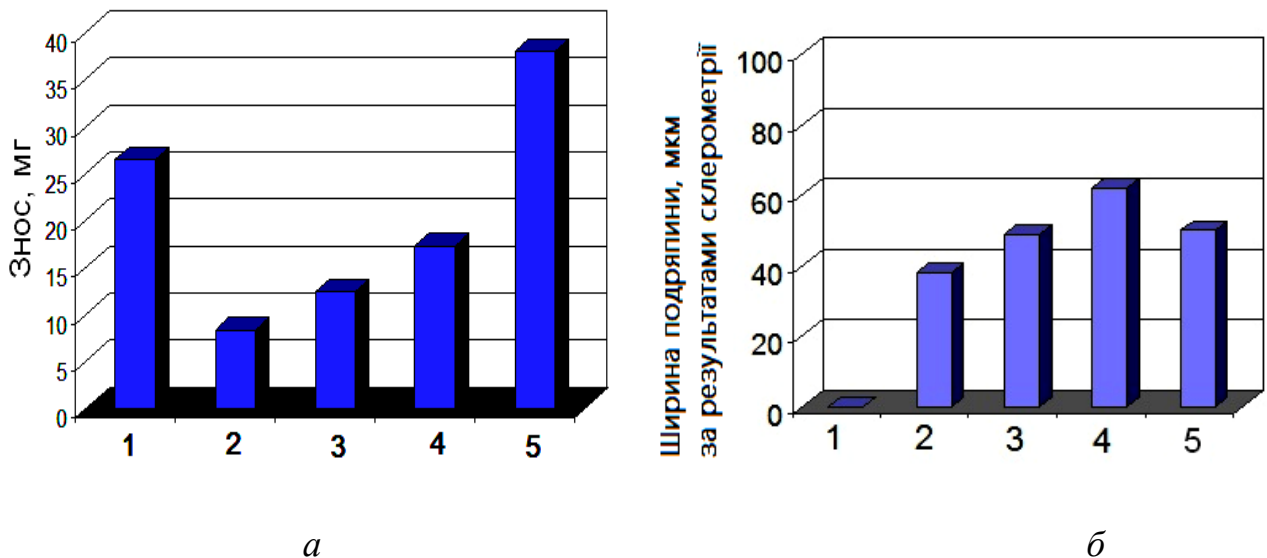


Рисунок 3.6.2.4 – Поверхні тертя плазових покриттів ТБФМ20 після триботехнічних випробувань в парі зі сталлю в умовах тертя ковзання без мастила при $v=4$ м/с і $P=2$ МПа

Триботехнічні випробування плазмових покриттів системи TiB_2 -(Fe-13%Mo) також проводили на лабораторній установці в середовищі абразиву (карбід кремнію), результати яких представлено на рис. 3.6.2.5 а. Найбільшими значеннями зносу в умовах абразивного зношування характеризуються плазмові покриття з композиційного матеріалу ТБФМ20. Покриття ТБФМ40, що містять 40% металевої фази, мають найменші значення зносу в умовах абразивного зношування серед розроблених покриттів та не поступаються покриттю з стандартного твердого сплаву ВК-6. Зі збільшенням кількості металевої фази в структурі плазмових покриттів ТБФМ до 60–80 % зносостійкість в умовах абразивного зношування зменшується.

Для виявлення особливостей зношування плазмових покриттів ТБФМ в умовах абразивного зношування було проведено дослідження стійкості покриттів до мікрозання алмазним індентором на приладі «Микрон-гамма» (рис. 3.6.2.5 б).



а – знос покриттів в умовах тертя в абразивному середовищі;

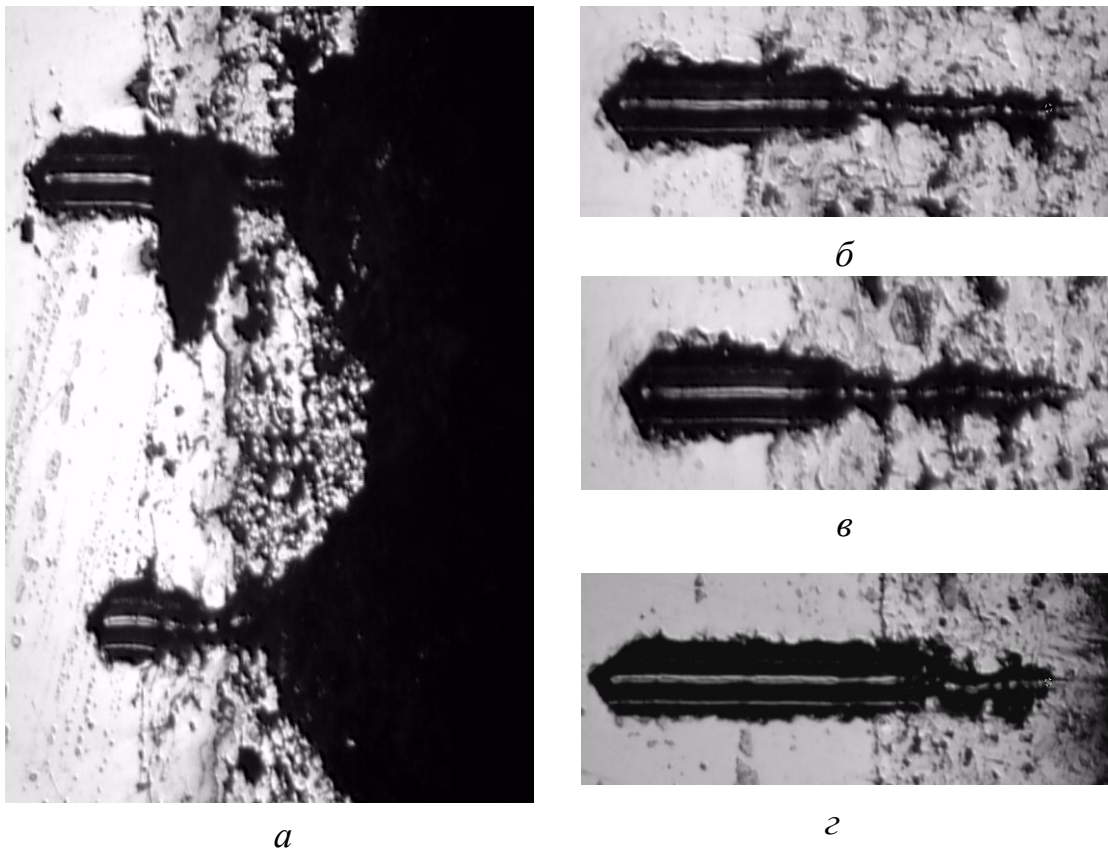
б – середня ширина подряпини за результатами склерометрії

1 – ТБФМ20; 2 – ТБФМ40; 3 – ТБФМ60; 4 – ТБФМ80; 5 – Сталь

Рисунок 3.6.2.5 – Результати триботехнічних випробувань плазмових покриттів TiB_2 -(Fe-13%Mo) в умовах абразивного зношування:

На рис. 3.6.2.6 представлено загальний вигляд подряпин при переході від сталеві підкладки до покриття. В області сталеві основи ширина подряпини однакова на всіх зразках і становить 90 мкм. При переході від сталеві основи до покриття ширина подряпини зменшується пропорційно твердості покриттів. Слід зазначити, що в області покриттів ширина подряпини також варіюється, що пов'язано з гетерофазною структурою композиційних покриттів: при проході індентора через металевий сплав ширина подряпини збільшується (70–80 мкм), а при проході через тверді боридні зерна – зменшується (30 мкм).

Тобто, зі збільшенням вмісту зерен диборида титану в структурі покриттів ТБФМ спостерігається зменшення середньої ширини подряпини: ТБФМ40 – 40 мкм, ТБФМ60 – 50 мкм, ТБФМ80 – 60 мкм.



a – ТБФМ 20; *б* – ТБФМ 40; *в* – ТБФМ 60; *г* – ТБФМ 80

Рисунок 3.6.2.6 – Результати склерометрії плазмових покриттів ТБФМ системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$

Результати склерометрії корелюють з результатами триботехнічних випробувань плазмових покриттів в умовах абразивного зношування (рис. 3.6.2.5). Зокрема, покриття ТБФМ40 характеризується найменшими значеннями зносу в умовах абразивного зношування (7 мг) і найменшою шириною подряпини (40 мкм) за результатами склерометрії. З одного боку, покриття ТБФМ40 містить значну кількість частинок твердих боридів, які ефективно протистоять дії абразивних частинок, а з іншого боку - кількості металевої фази достатньо для того, щоб утримувати зерна тугоплавкої фази в структурі покриття. У структурі покриттів ТБФМ80 спостерігаються значні ділянки металевого сплаву без міцних боридних зерен, тому дане покриття зазнає більшого зносу порівняно з покриттям ТБФМ40.

Максимальний знос в умовах абразивного зношування показало покриття ТБФМ20, яке за рахунок високого вмісту дибориду титану характеризується високими значеннями (3.6.2.5). Однак в процесі проведення склерометричних випробувань відбувалося неодноразове сколювання покриття ТБФМ20, що свідчить про крихкість і поганий адгезійний зв'язок з основою. Беручи до уваги результати склерометрії, можна зробити висновок, що в структурі покриття ТБФМ20 недостатньо металевої зв'язки, що призводить до поганої адгезії, крихкості і, як результат, інтенсивного руйнування покриття при зіткненні з абразивними частинками в умовах абразивного зношування або під впливом навантаження в умовах тертя ковзання без мастила.

Проведені дослідження дозволили змодельовати механізм зношування покриттів в абразивному середовищі. В процесі трибовипробувань частинки абразиву впливають в основному на пластичну матрицю, обумовлюючи її інтенсивний знос. При цьому частинки дибориду титану за рахунок малих розмірів вириваються з об'єму матеріалу разом з металевою матрицею. Включення складних боридів Mo_2FeB_2 за рахунок великих розмірів та твердості, ефективно екранують дію абразивних частинок при кутах атаки менших 90° і тим самим запобігають контакту абразивних частинок з матрицею і таким чином підвищують зносостійкість матеріалу.

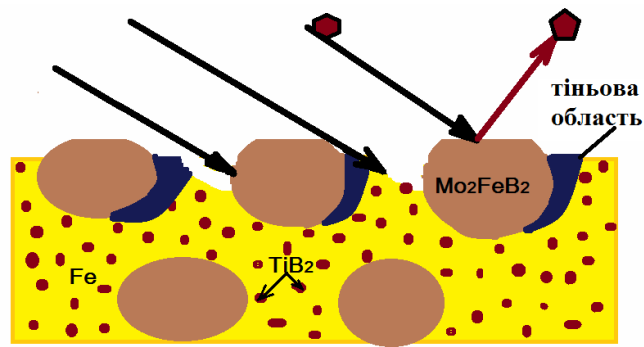


Рисунок 3.6.3.7 – Схема процесу зношування плазмових покриттів ТБФМ в абразивному середовищі

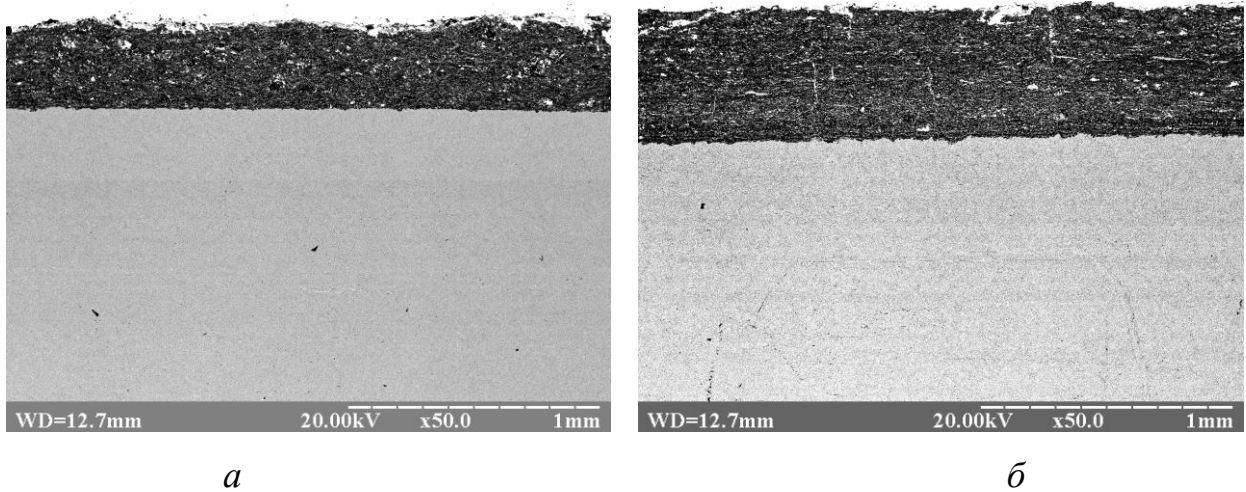
За результатами проведених в рамках дисертаційної роботи досліджень плазмове покриття ТБФМ40 може бути рекомендоване для зміцнення деталей машин і механізмів, які зазнають значного зносу в умовах абразивного зношування, та тертя ковзання без мастила.

3.7. Детонаційні покриття системи $TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$

3.7.1. Структурно-фазовий склад детонаційних покриттів системи $TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$

Для детонаційного напилення покриттів використовували розроблені композиційні порошкові матеріали системи $TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$ з розміром фракції $(-60 +40)$ мкм [301, 302]. Напилення покриттів здійснювали за допомогою детонаційно-газової установки «Дніпро-5 МА». В процесі напилення було оптимізовано режими напилення покриттів з різним співвідношенням тугоплавкої та металеві фаз в складі композиційних порошоків ТБФМ. Візуально оцінювали якість отриманих покриттів на наявність тріщин, відшарувань та інших дефектів. При відсутності дефектів вивчали мікроструктуру покриттів методами мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопах РЕМ-106 та Camebax.

На рис. 3.7.1.1 представлено загальний вигляд детонаційних покриттів з розроблених композиційних порошкових матеріалів ТБФМ системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$. Детонаційні покриття ТБФМ, отримані на оптимальних режимах напилення, мають товщину від 350 до 600 мкм. Всі отримані покриття ТБФМ мають високу щільність – кількість пор в покриттях не перевищує 3%.

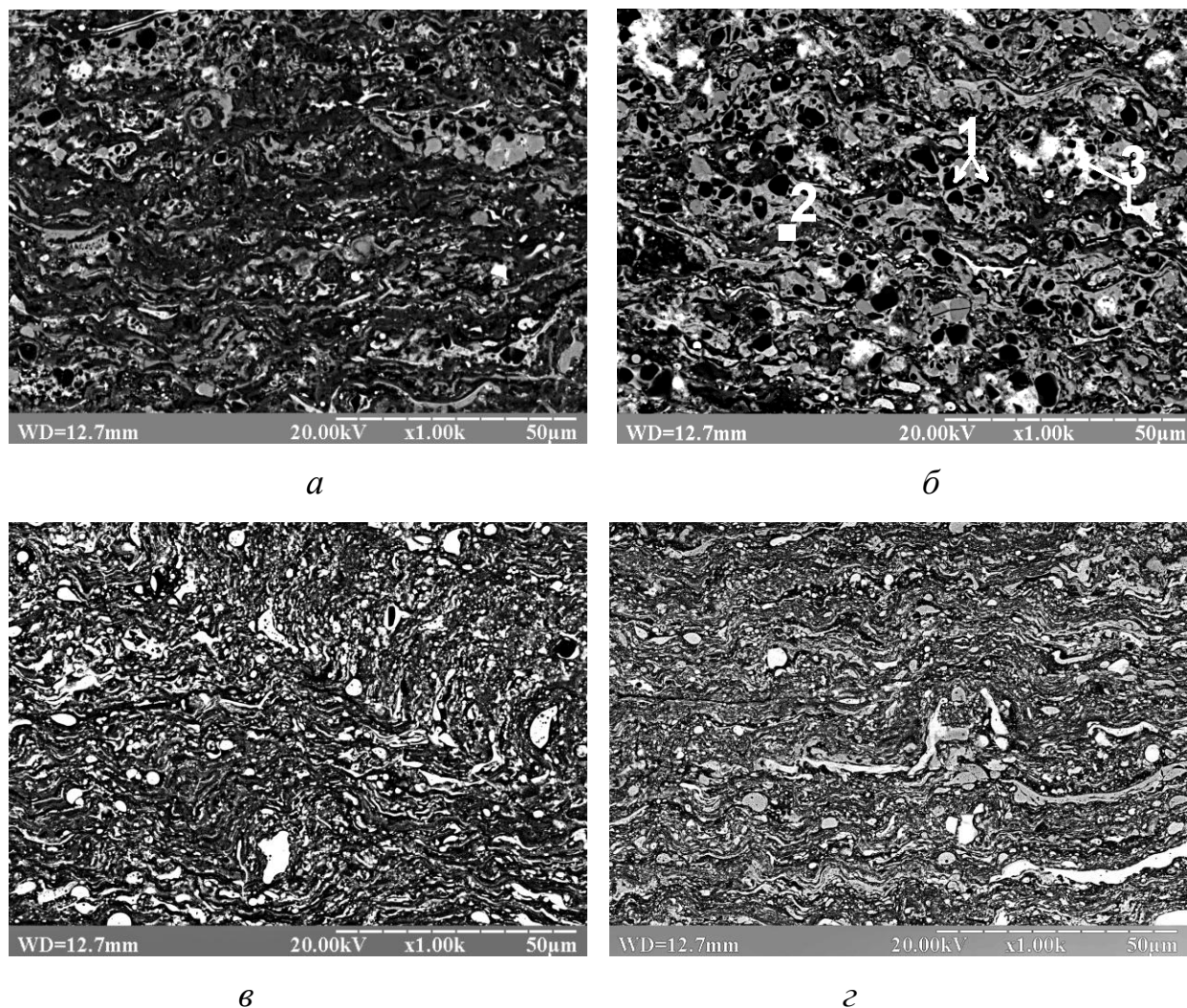


а – ТБФМ40; б – ТБФМ80

Рисунок 3.7.1.1 – Загальний вигляд плазових покриттів системи
 $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$

В процесі детонаційного напилювання композиційних порошків ТБФМ не відбувається сегрегації компонентів внаслідок різної питомої ваги і швидкості, що сприяє отриманню гетерофазної структури газотермічних покриттів з рівномірним розподілом фаз (рис. 3.7.1.2). Структура детонаційних покриттів ТБФМ складається з частинок дибориду титану з мікротвердістю $H_{\mu} = 30\text{--}32$ ГПа (рис. 3.7.1.2, табл. 3.7.1.1, спектр 1), складних боридів Mo_2FeB_2 з $H_{\mu} = 21\text{--}22$ ГПа (рис. 3.7.1.2, табл. 3.7.1.1, спектр 2) і металевої фази, яка представляє собою твердий розчин молібдену в залізі (рис. 3.7.1.2, табл. 3.7.1.1, спектр 3).

Слід відмітити, що в порівнянні з компактними композиційними матеріалами та плазовими покриттями структура детонаційних покриттів ТБФМ більш дрібнодисперсна. Зокрема, розмір складних боридів Mo_2FeB_2 в структурі компактних матеріалів ТБФМ становить 20–40 мкм, а в структурі детонаційних покриттів ТБФМ їх розмір не перевищує 10 мкм. Крім того, структура детонаційних покриттів ТБФМ характеризується більш рівномірним розподілом частинок тугоплавких боридів (TiB_2 і Mo_2FeB_2) в порівнянні з композитами та плазовими покриттями ТБФМ, що обумовлено особливостями технології отримання порошків і технології детонаційного напилення. Як було зазначено вище, при подрібненні компактних композиційних матеріалів ТБФМ руйнування відбувається переважно по боридах Mo_2FeB_2 .



a – ТБФМ 20; *б* – ТБФМ 40; *в* – ТБФМ 60; *г* – ТБФМ 80

Рисунок 3.7.1.2 – Структура детонаційних покриттів ТБФМ

Таблиця 3.7.1.1 – Хімічний склад фаз в структурі детонаційних покриттів
ТБФМ системи TiB_2 –(Fe–13%Mo)

Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.7.1.2	№1	2	97	1	0	твердий розчин на основі Fe
	№2	62	4	-	34	TiB_2
	№3	8	30	52	10	Mo_2FeB_2

При цьому утворюється велика кількість маленьких частинок боридів (до 10 мкм). При класифікації порошоків на фракції частинки порошку розміром менше 40 мкм відсіюються. Саме тому в складі композиційних порошоків та в структурі детонаційних покриттів ТБФМ вміст та розміри складних боридів Mo_2FeV_2 менші в порівнянні з компактними матеріалами ТБФМ.

Частинки TiV_2 в структурі детонаційних покриттів мають розмір 6–7 мкм, що відповідає їх розміру у вихідному композиційному порошоків. Але в структурі детонаційних покриттів частинки дибориду титану розміщені більш рівномірно в порівнянні з компактними матеріалами ТБФМ. Зокрема, в структурі детонаційного покриття ТБФМ20 відсутні конгломерати частинок дибориду титану на відміну від компактних матеріалів ТБФМ20. При цьому детонаційні покриття ТБФМ20 характеризуються меншою пористістю (до 3%) в порівнянні з компактними матеріалами ТБФМ20 (до 12%).

Структура детонаційних покриттів системи $\text{TiV}_2-(\text{Fe}-13\%\text{Mo})$ визначається співвідношенням тугоплавкої та металеві складових в композиційному порошковому матеріалі ТБФМ. Зокрема, структура детонаційного покриття ТБФМ20 ($\text{TiV}_2-20\%(\text{Fe}-13\%\text{Mo})$) складається з частинок дибориду титану та складних боридів Mo_2FeV_2 між якими розподілено металевий сплав на основі заліза (рис. 3.7.1.2 а, 3.7.1.3). Детонаційне покриття ТБФМ40 характеризується рівномірним розподілом зерен дибориду титану та складних боридів Mo_2FeV_2 в металевому сплаві (рис. 3.7.1.2 б, 3.7.1.4). В структурі покриття ТБФМ60 з 60% $(\text{Fe}-13\%\text{Mo})$ переважає металева фаза на основі заліза, в якій розподілено частинки твердих боридів (рис. 3.7.1.2 в, 3.7.1.5). Гетерофазна структура покриття ТБФМ80 являє собою металеву матрицю на основі заліза, в якій рівномірно розподілено частинки TiV_2 та Mo_2FeV_2 . Покриття ТБФМ60 та ТБФМ80 мають виражену ламельну структуру. Можна припустити, що частинки порошоків ТБФМ60 та ТБФМ80 через високий вміст металеві фази (60 та 80 мас.% відповідно) більш схильні до пластичної деформації та окислення в процесі нанесення покриттів методом детонаційного напилення.

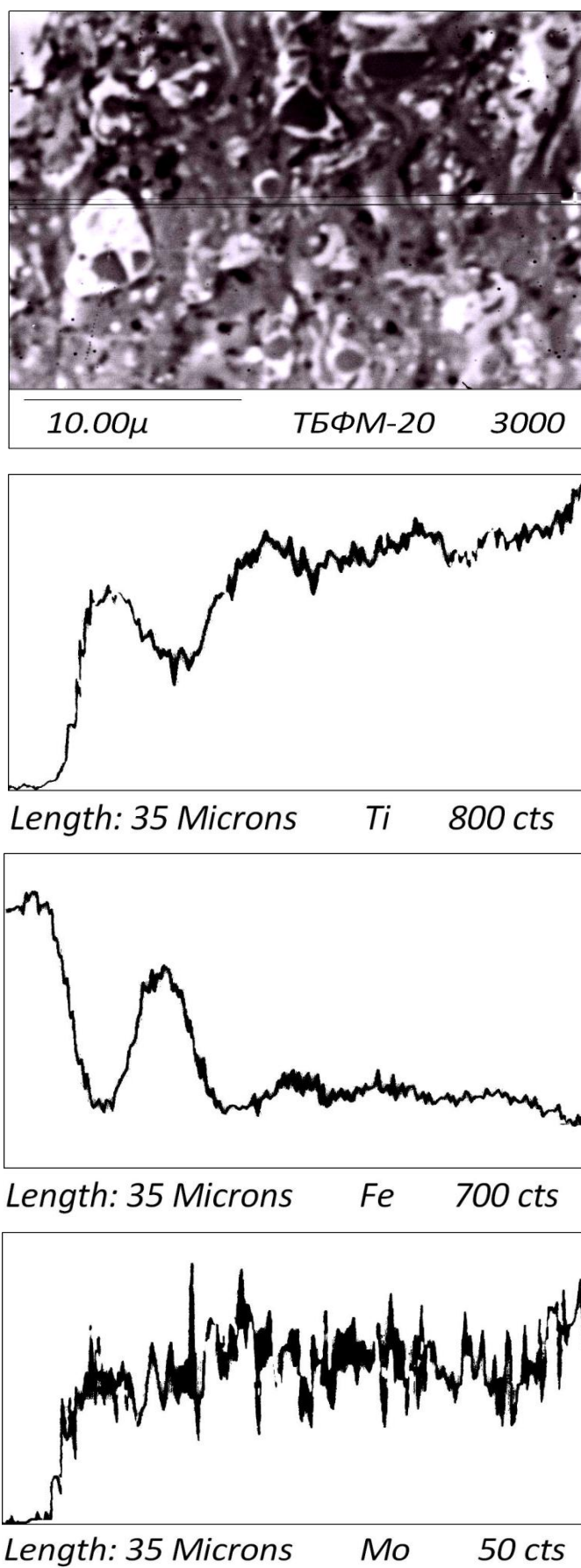


Рисунок 3.7.1.3 – Структура детонаційного покриття ТБФМ20

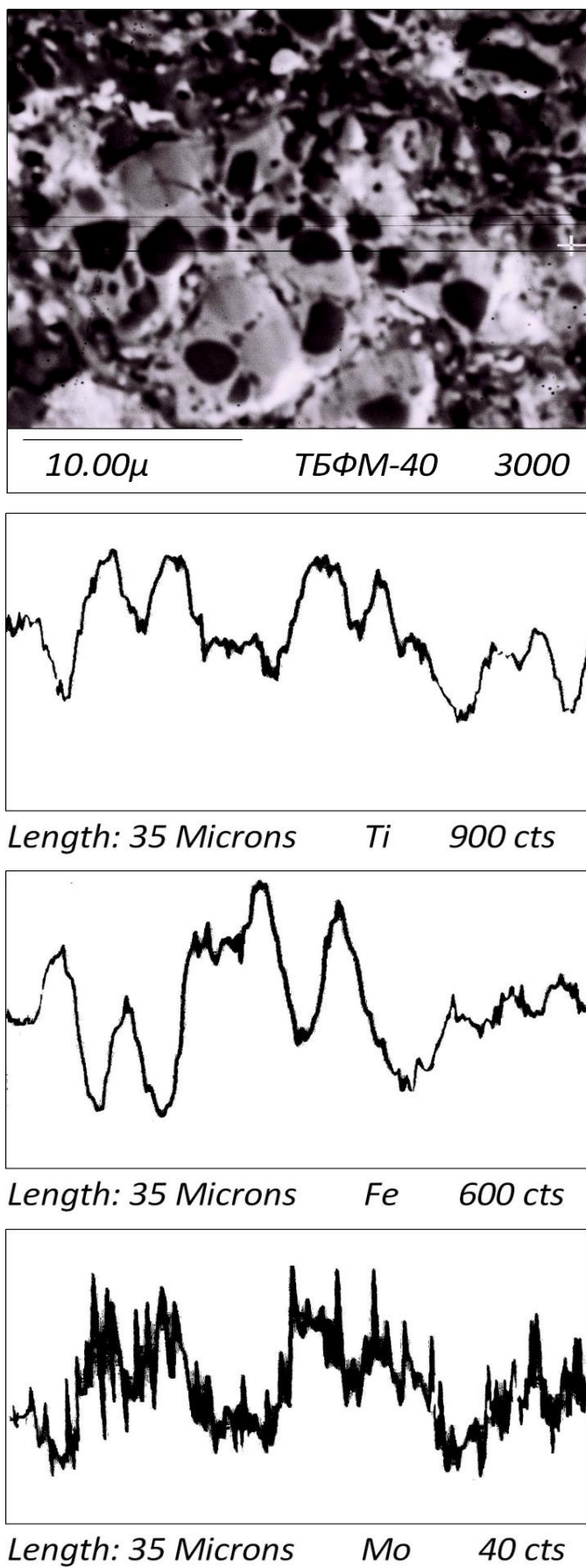


Рисунок 3.7.1.4 – Структура детонаційного покриття ТБФМ40

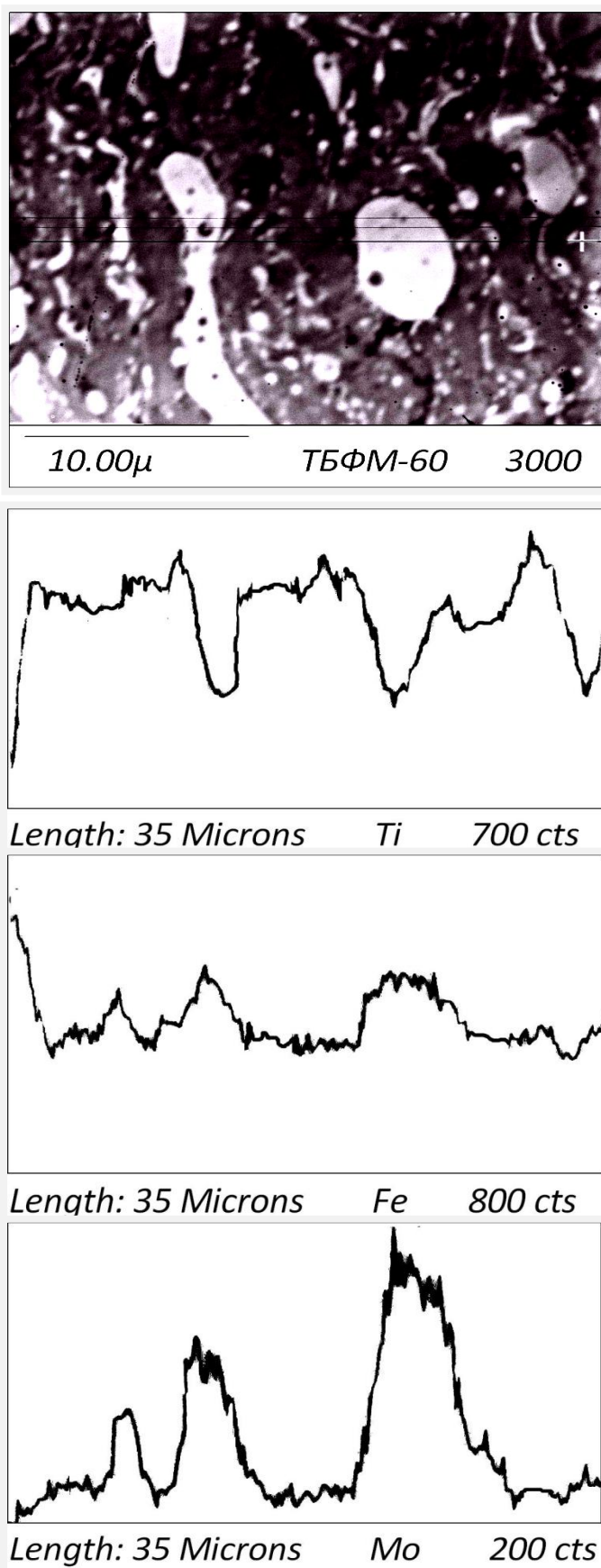


Рисунок 3.7.1.5 – Структура детонаційного покриття ТБФМ60

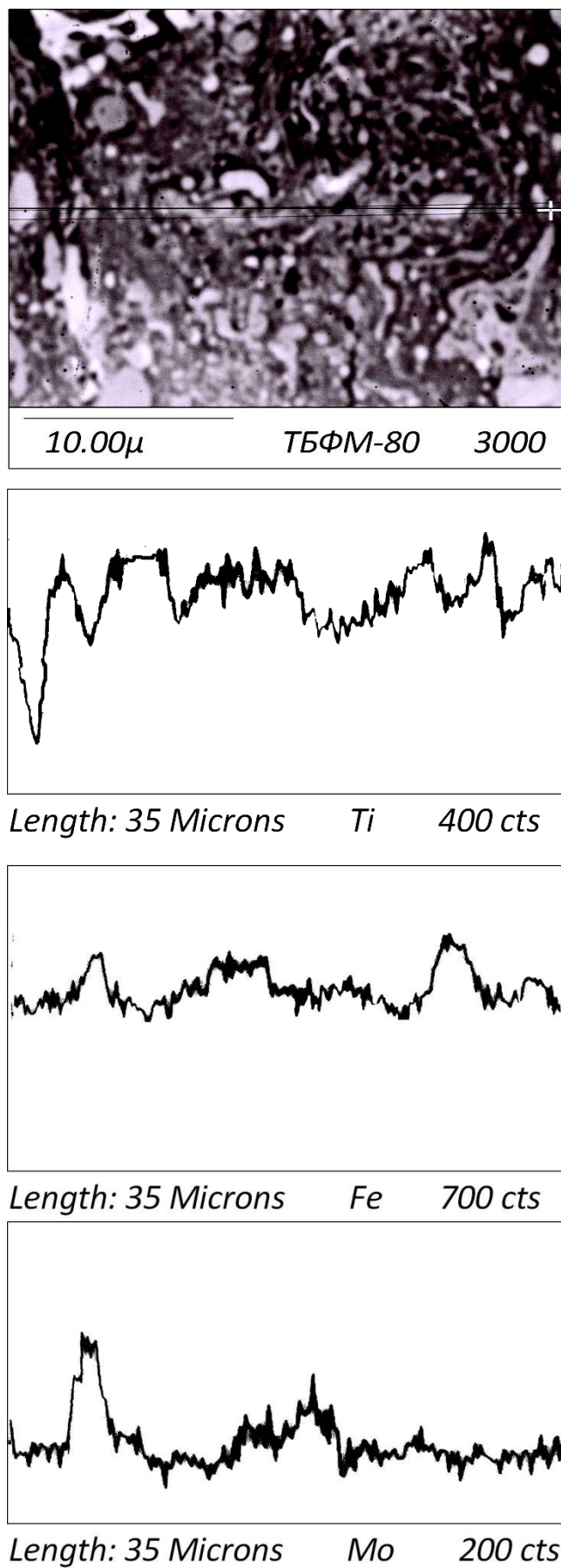


Рисунок 3.7.1.6 – Структура детонаційного покриття ТБФМ80

3.7.2 Триботехнічні властивості детонаційних покриттів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13мас.\%Mo)}$

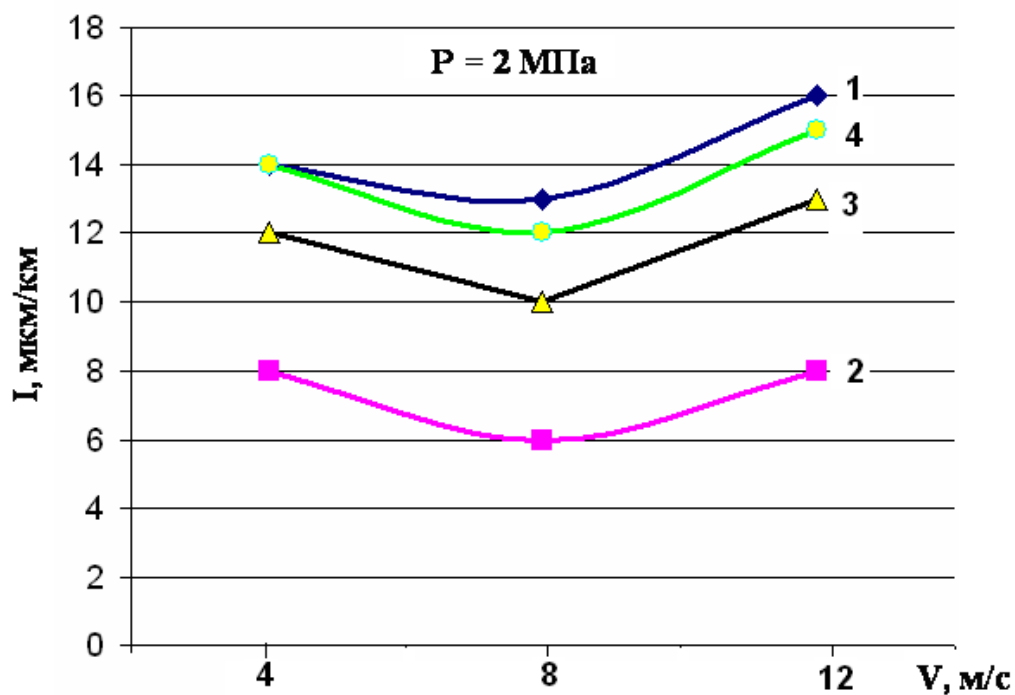
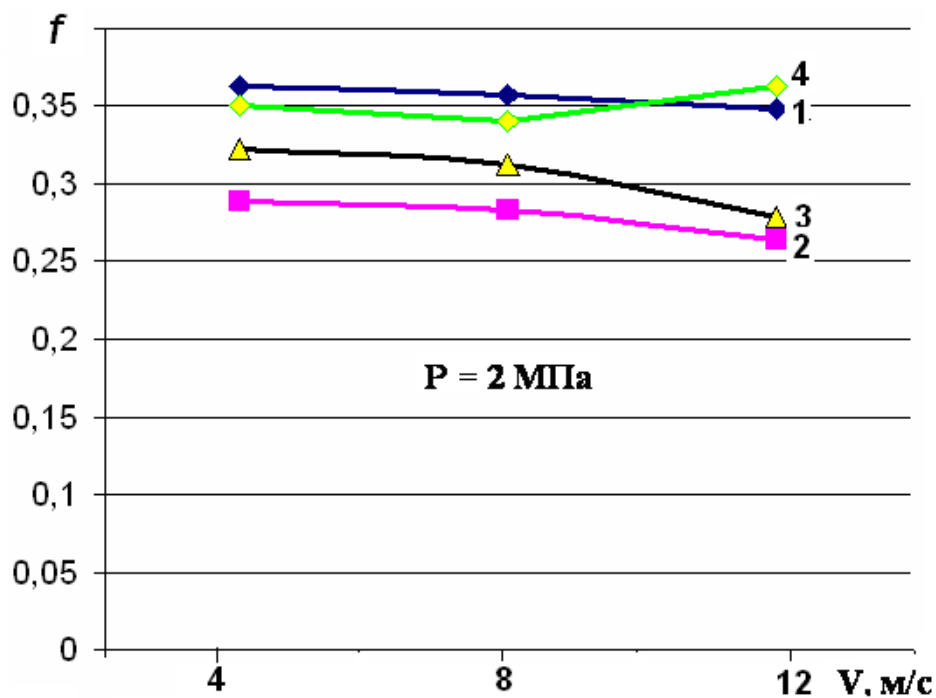
В роботі досліджували зносостійкість плазмових покриттів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$ з різним співвідношенням тугоплавкої та металевої складових в умовах тертя ковзання без мастила і абразивного зношування [301].

Триботехнічні дослідження в умовах тертя ковзання без мастила проводили на установці МТ-68 [281] при навантаженні 2 МПа та швидкостях 4, 8, 12 м/с. В якості контртіла використовували сталь 65Г.

Результати триботехнічних досліджень в умовах тертя ковзання представлено на рис. 3.7.2.1. та 3.7.2.2. Як видно з отриманих даних, найменшою інтенсивністю зношування в парі зі сталлю характеризується покриття ТБФМ40. Слід відзначити, що покриття ТБФМ40 зношується в однаковій мірі зі сталевим контртілом (рис.3.7.2.2). Поверхні тертя детонаційного покриття ТБФМ40 не містять слідів адгезійного чи абразивного пошкодження. Методом МРСА на мікроскопі РЕМ було виявлено формування на поверхні детонаційного покриття ТБФМ40 оксидних плівок. Отже, можна зробити висновок, що в процесі тертя детонаційного покриття ТБФМ40 в парі зі сталлю реалізується окиснювальний механізм зношування.

Зі збільшенням кількості металевої фази в структурі покриття до 60 та 80 % спостерігається збільшення інтенсивності зношування як покриттів ТБФМ60 та ТБФМ80, так і сталевого контртіла (рис. 3.7.2.1, 3.7.2.2). Механізм зношування детонаційних покриттів ТБФМ60 та ТБФМ80 подібний до компактних матеріалів та плазмових покриттів ТБФМ60 та ТБФМ80. На поверхнях тертя детонаційних покриттів було виявлено вириви, обумовлені адгезійною взаємодією поверхонь зі сталевим контртілом в процесі тертя.

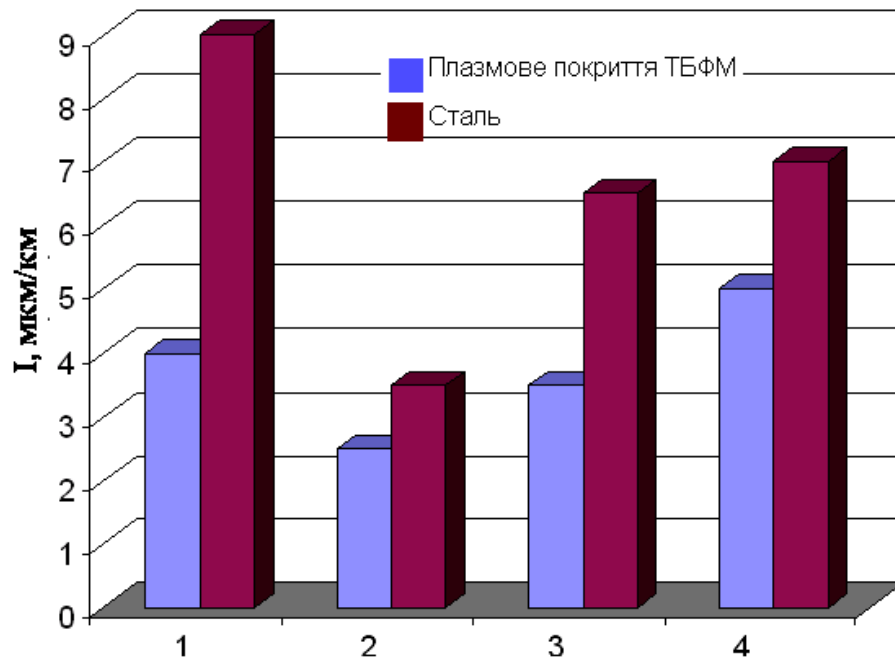
Як і у випадку з компактними композиційними матеріалами та плазмовими покриттями ТБФМ20 найбільшою інтенсивністю зношування характеризується детонаційне покриття ТБФМ20. Але в порівнянні з плазмовим покриттям ТБФМ20, коефіцієнт тертя та знос сталевого контртіла в парі з детонаційним покриттям ТБФМ20 значно менший (рис. 3.7.2.1 б, 3.7.2.2).

*a**б*

a – інтенсивність зношування; *б* – коефіцієнт тертя

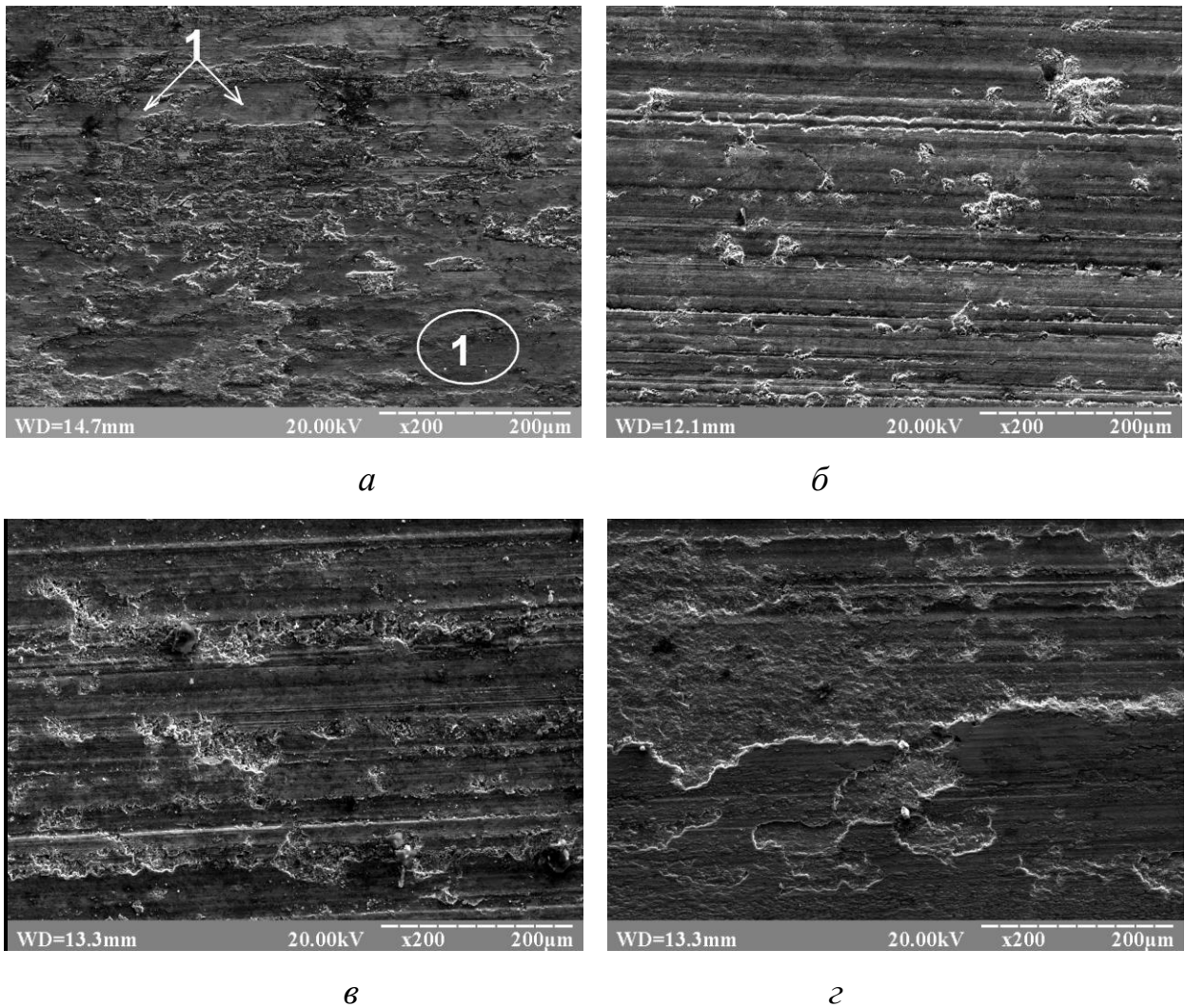
1 – ТБФМ20; 2 – ТБФМ40; 3 – ТБФМ60; 4 – ТБФМ80

Рисунок 3.7.2.1 – Результати триботехнічних досліджень зношування пар тертя детонаційне покриття ТБФМ/сталь в умовах тертя ковзання без мастила



1 – ТБФМ20; 2 – ТБФМ40; 3 – ТБФМ60; 4 – ТБФМ80
 Рисунок 3.7.2.2 – Інтенсивність зношування пари тертя детонаційні покриття ТБФМ/сталь ($v=8\text{ м/с}$, $P=2\text{ МПа}$)

При дослідженні методом МРСА поверхонь тертя детонаційного покриття ТБФМ20 після триботехнічних випробувань в парі зі сталлю при $v=8\text{ м/с}$ і $P=2\text{ МПа}$ було виявлено перенесення матеріалу сталевого контртіла на поверхню більш твердого матеріалу ТБФМ20 (рис. 3.7.2.3). Можна відмітити, що процес перенесення матеріалу сталевого контртіла на поверхню детонаційних покриттів ТБФМ20 менш виражений в порівнянні з компактними композиційними матеріалами та плазмовими покриттями, що, імовірно, обумовлено більш рівномірною та дрібнодисперсною структурою детонаційних покриттів. Зокрема, як показано вище, в структурі детонаційних покриттів ТБФМ20 відсутні конгломерати частинки дибориду титану, а їх пористість становить менше 3 %. Тому можна припустити, що в процесі тертя детонаційних покриттів ТБФМ20 по сталі не відбувається крихкого руйнування матеріалу покриття ТБФМ20, а отже в зоні тертя утворюється менше абразивних частинок, які пошкоджують поверхні тертя, в порівнянні з компактними матеріалами і плазмовими покриттями.



a – ТБФМ 20; *б* – ТБФМ 40; *в* – ТБФМ 60; *г* – ТБФМ 80

Рисунок 3.7.2.3 – Поверхні детонаційних покриттів ТБФМ після триботехнічних випробувань в умовах тертя ковзання без мастила при $v=4\text{м/с}$ і $P=2\text{МПа}$:

З метою встановлення впливу структурно-фазового складу детонаційних покриттів ТБФМ на їх стійкість до дії абразиву в роботі було змодельовано натурні випробування в абразивному середовищі на експериментальній установці. В якості абразивного середовища використовували порошок карбиду кремнію розміром 0,5–1 мм. Випробування з реєстрацією часу і маси зразків починали після періоду припрацювання. В даному експерименті знос поверхні покриттів відбувається за рахунок обертання зразків в середовищі абразиву. В якості еталону використовували сталь 65Г.

Результати проведених триботехнічних випробувань детонаційних покриттів представлено в табл. 3.7.2.1 та на рис.3.7.2.4. Отримані експериментальні дані наведено в відносних одиницях (знос еталона до зносу покриття).

Для виявлення механізмів зношування детонаційних покриттів ТБФМ додаково проведено склерометричні випробування на установці "Мікрон-гамма" алмазним індентором Віккерса. Для порівняння отриманих результатів за шириною та довжиною треку від індентора обчислювали масу видаленого матеріалу при проходженні індентора. Результати склерометричних досліджень наведено в табл. 3.7.2.2. та на рис. 3.7.2.4.

Таблиця 3.7.2.1 – Результати триботехнічних випробувань детонаційних покриттів ТБФМ в умовах абразивного зношування

Матеріал покриття	Маса видаленого матеріалу M , мг	M_e/M_i
ТБФМ20	25.8	1.43
ТБФМ40	3.85	9.53
ТБФМ60	8.45	4.34
ТБФМ80	13.1	2.80
Еталон	63.8.	1

Таблиця 3.7.2.2 – Результати склерометричних випробувань детонаційних покриттів ТБФМ

Матеріал покриття	Густина покриття ρ , г/см ³	Ширина треку B , мкм	Маса видаленого матеріалу $M \cdot 10^{-4}$, мг	M_e/M_i
ТБФМ20	5.0	47	44	1.45
ТБФМ40	5.5	17	6.4	9.9
ТБФМ60	6.5	22.5	13.3	4.8
ТБФМ80	7.01	27	20.7	3.08
Еталон	7.82	45	63.8.	1

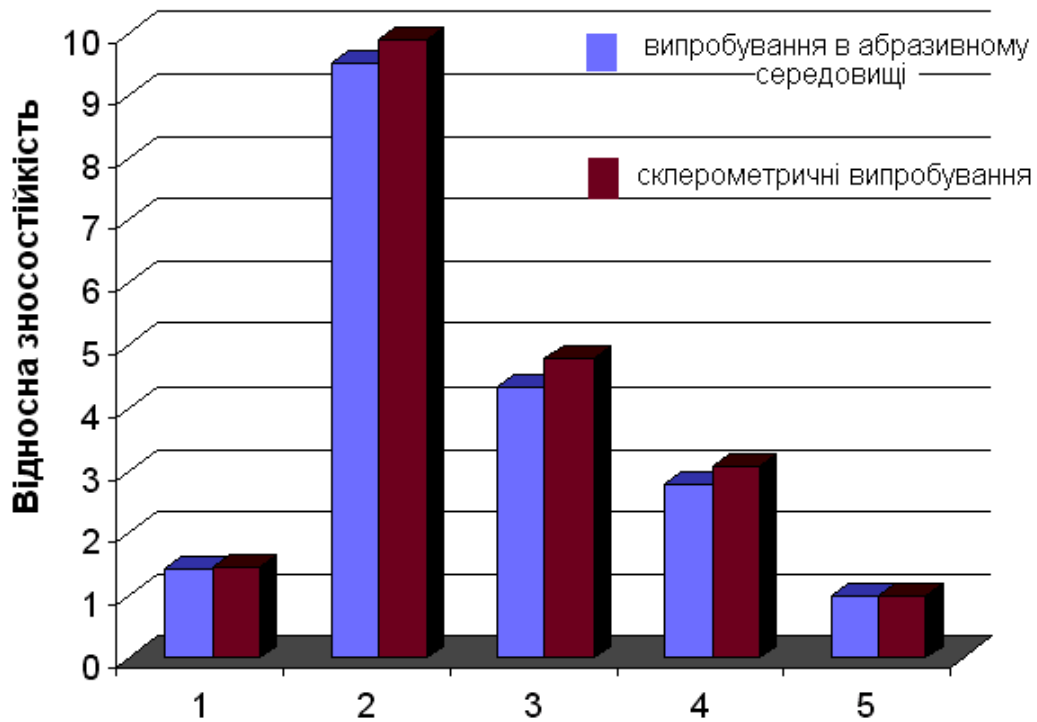
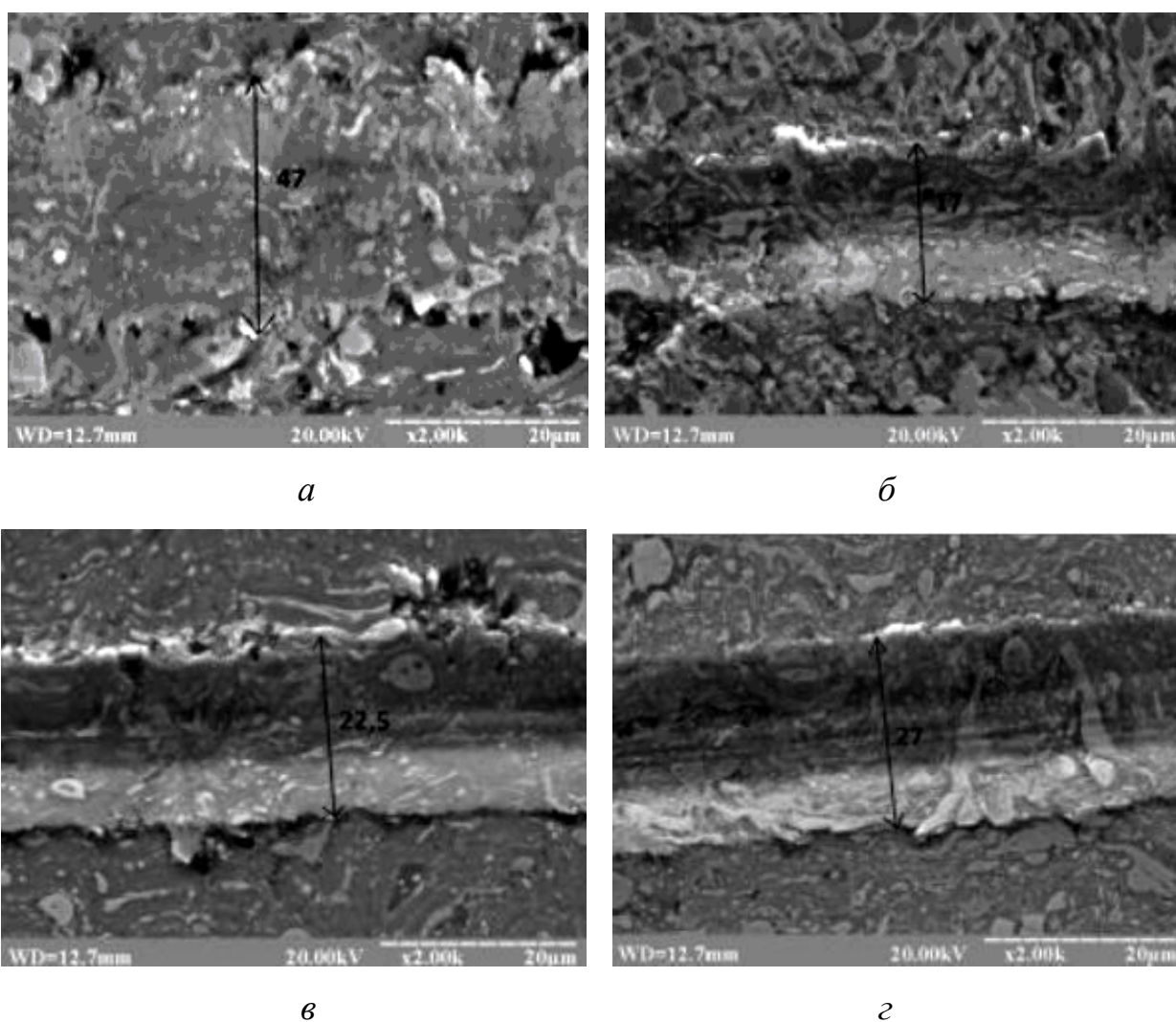


Рисунок 3.7.2.4 – Порівняння результатів натурних та склерометричних випробувань детонаційних покриттів ТБФМ

Як видно з рис. 3.7.2.4, різниця результатів при склерометричному методі і триботехнічних випробуваннях в абразивному середовищі незначна. Аналізуючи отримані дані (рис. 3.7.2.4), слід відмітити, що відносна зносостійкість покриттів збільшується в ряду ТБФМ20 → ТБФМ80 → ТБФМ60 → ТБФМ40. Зносостійкість збільшується зі зменшенням кількості металевої зв'язки, а також зі збільшенням твердості покриття. Винятком є покриття з композиційного порошку ТБФМ20, в якому очікуване підвищення відносної зносостійкості не відбулося, тому що суцільність покриття порушилася після 90 годин натурних випробувань, що вказує на низьку адгезію і когезію покриття. При проведенні склерометричних досліджень було встановлено, що ширина треку на поверхні покриття ТБФМ20 становить 47 мкм, що є найбільшим значенням серед розроблених покриттів. На рис. 3.7.2.5 можна побачити, що в покритті ТБФМ20 наявне викришування матеріалу по краях треку, що свідчить про крихкий характер руйнування поверхні. Ймовірно, це пов'язано з тим, що в структурі покриття недостатньо металевої зв'язки що, в свою чергу, призводить

до крихкості покриття та інтенсивного викришування окремих зерен боридів при зіткненні з абразивними частинками.

Детонаційне покриття ТБФМ40 має найменші значення зносу. З одного боку, покриття ТБФМ40 містить значну кількість твердих зерен боридів, а з іншого боку - кількості металевої фази досить для того, щоб утримувати зерна тугоплавкої фази в структурі покриття. Подальше збільшення вмісту металевої фази в структурі покриттів ТБФМ60 та ТБФМ80 призводить до збільшення зносу в умовах абразивного середовища.



a – ТБФМ 20; *б* – ТБФМ 40; *в* – ТБФМ 60; *г* – ТБФМ 80

Рисунок 3.7.2.5 – Загальний вигляд подряпини після проведення склерометричних випробувань покриття ТБФМ

3.8 Електроіскрові покриття системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$

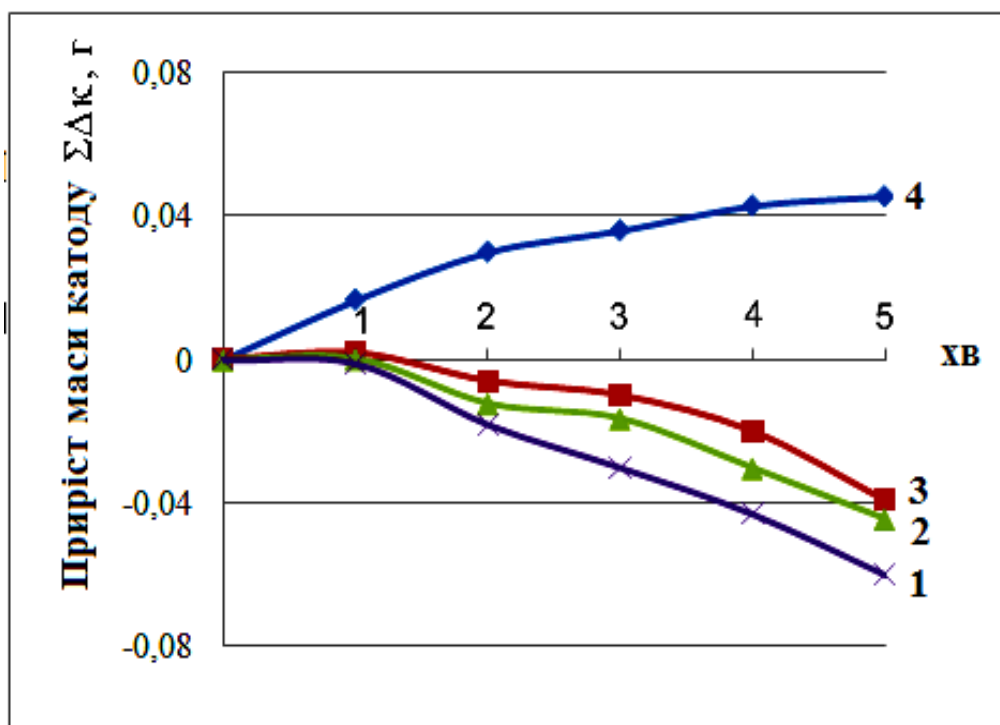
3.8.1 Дослідження особливостей формування структурно-фазового складу електроіскрових покриттів системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$

В якості електродів для нанесення електроіскрових покриттів використовували розроблені композиційні матеріали ТБФМ системи $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$ з вмістом 20, 40, 60, 80 % металевої фази [303]. Варіювання співвідношенням тугоплавкої і металевої фаз в композиційному матеріалі ТБФМ дозволить визначити вплив складу матеріалу на технологічність процесу нанесення і властивості отриманих покриттів.

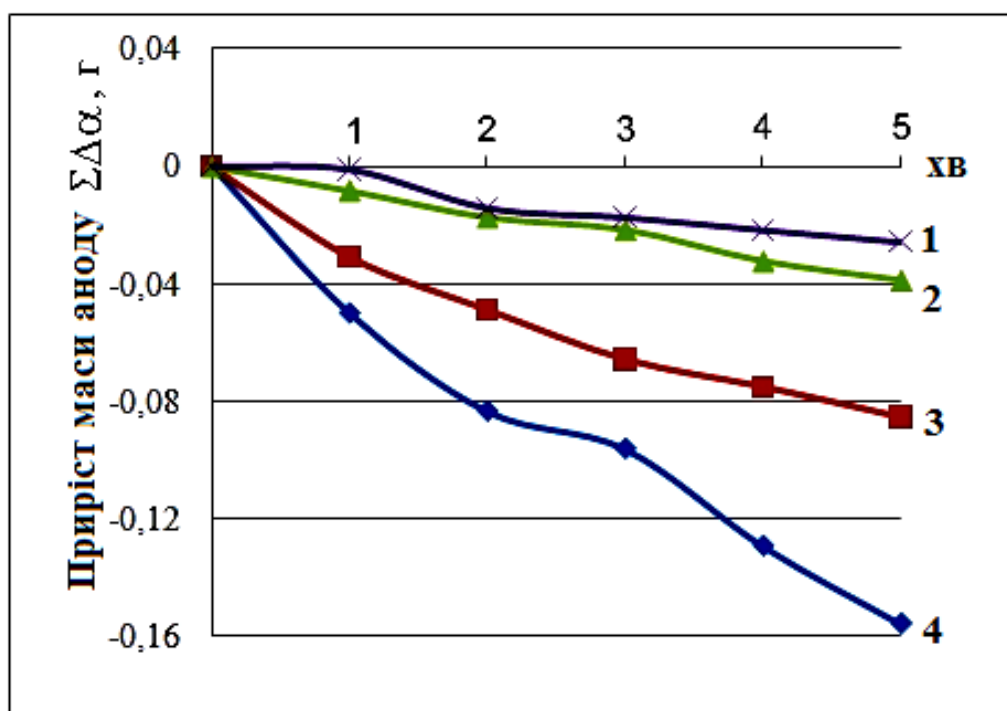
Технологія отримання та структура компактних електродних матеріалів для електроіскрового легування поверхонь такі ж як для відповідних композиційних матеріалів ТБФМ. Електродні матеріали ТБФМ з 20, 40, 60, 80мас.%(Fe-13мас.%Mo) отримували методом спікання у вакуумі при температурі 1500–1500 °С. Структура електродів ТБФМ ідентична структурі компактних композиційних матеріалів і складається з частинок дибориду титана, складних боридів Mo_2FeB_2 та металевої фази (твердий розчин молібдену в залізі) (рис. 3.4.1.1 – 3.4.1.4).

Електроіскрове легування сталі 65Г Здійснювали на установці "ALIER 52" на 5 режимі (амплітудне значення струму імпульсу $I = 200$ А, енергія імпульсу $E_{ІІ} = 2,52$ Дж, тривалість імпульсу $t_{ім} = 700$ мкс). В умовах проведення експерименту визначали вплив складу електродів ТБФМ на кінетику масоперенесення при електроіскровому легуванні сталі. Для цього через кожну хвилину нанесення фіксували зміну маси електрода ($\Sigma\Delta_a$) і катода (зразка площею 1 см₂) ($\Sigma\Delta_k$).

На рис. 3.8.1.1. наведено кінетичні залежності зміни маси катода і анода при електроіскровому легуванні сталевого зразка електродами ТБФМ з різним вмістом металевої фази [303]. Позитивний приріст маси катода спостерігається тільки при використанні в якості електроду композиційного матеріалу ТБФМ80 з 80%(Fe-Mo). В процесі легування сталі електродами ТБФМ з 20, 40 і 60 %(Fe-Mo) фіксували зменшення маси катода.



a



б

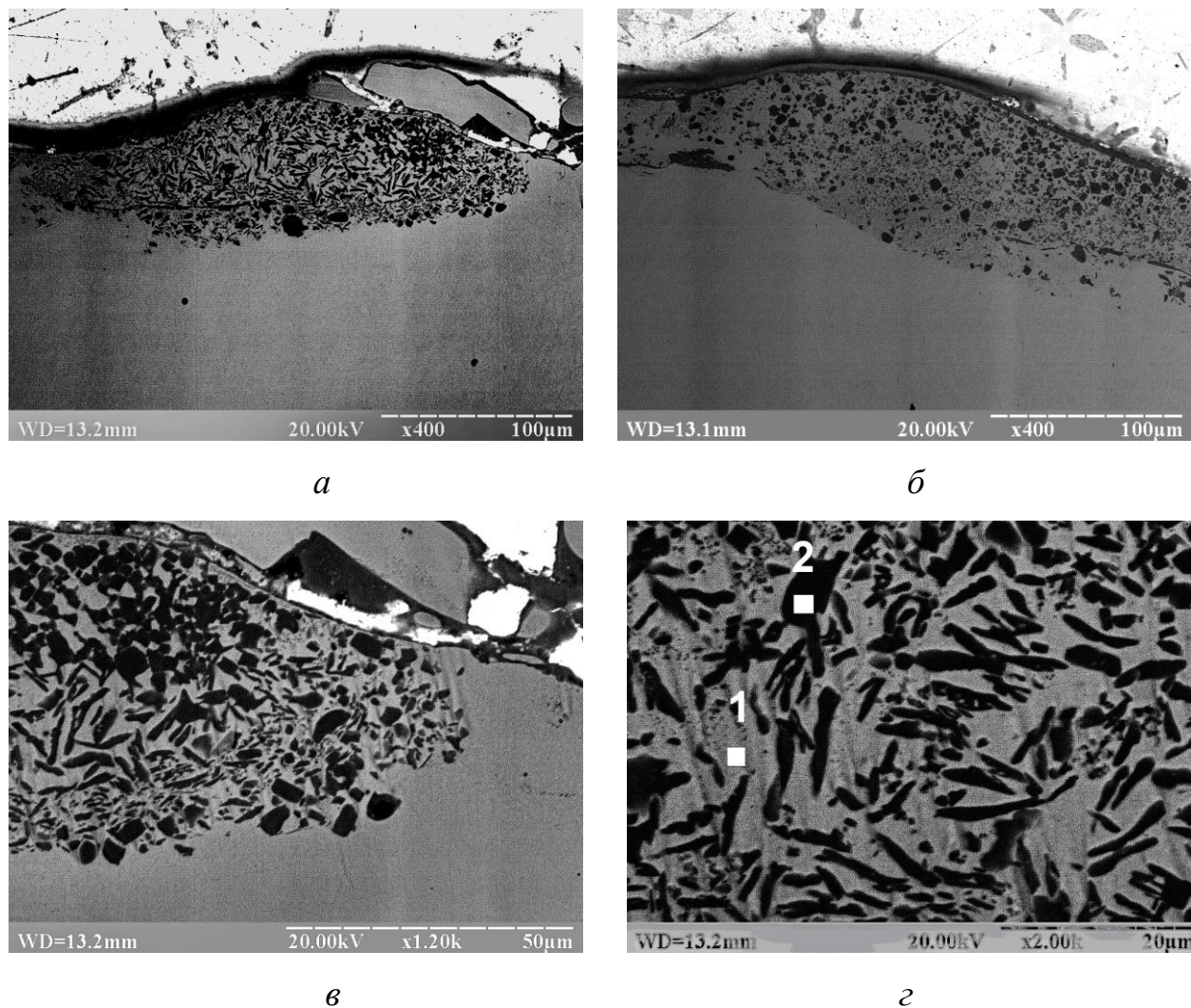
1 – ТБФМ20; 2 – ТБФМ40; 3 – ТБФМ60; 4 – ТБФМ80

Рисунок 3.8.1.1 – Кінетичні залежності зміни маси катоду (*a*) та аноду (*б*) при електроіскровому легуванні сталі електродами ТБФМ

Характерною особливістю нанесення покриттів розробленими електродами ТБФМ є зростання втрати маси на аноді зі збільшенням кількості металевої фази. Процес нанесення ЕІЛ-покриттів ТБФМ20 супроводжується інтенсивним розтріскуванням електроду. Отримане ЕІЛ-покриття ТБФМ20 системи $TiB_2-20\%(Fe-Mo)$ має дискретну структуру. Методами оптичної металографії і мікрорентгеноспектрального аналізу в поверхневому шарі були виявлені окремі ділянки з гетерофазною структурою, яка являє собою металеву матрицю зміцнену зернами дибориду титану розміром 5–7 мкм (рис. 3.8.1.2 а, б). Металева фаза являє собою твердий розчин титану і молібдену в залізі. Мікротвердість ділянок з ЕІЛ-покриттям ТБФМ20 становить 14–16 ГПа біля поверхні і знижується в напрямку до основи до 9 ГПа, мікротвердість основи складає 1,8 ГПа.

Приймаючи до уваги отримані дані, процес формування ЕІЛ-покриттів ТБФМ20 можна пояснити наступним чином. В процесі електроіскрового легування відбувається крихке руйнування матеріалу електроду. Це призводить до того, що великі конгломерати композиційного матеріалу попадають в мікрованну на поверхні катоду. При цьому відбувається часткове перемішування частинок композиту з матеріалом сталеві основи. Так як TiB_2 має меншу питому вагу в порівнянні зі сталлю, а також за рахунок процесу розливання мікрованни в процесі ЕІЛ, маса катоду зменшується.

Отримані ЕІЛ-покриття ТБФМ40 і ТБФМ60, так само як і ТБФМ20, характеризуються дискретною структурою, але при цьому спостерігається більш рівномірний розподіл зміцнених ділянок (рис. 3.8.1.2 в-е). Слід зазначити, що розмір включень тугоплавких боридів в ЕІЛ-покриттях зменшується зі збільшенням кількості металевої складової в матеріалі електроду. У структурі електроіскрових покриттів системи $TiB_2-40\%(Fe-Mo)$ і $TiB_2-60\%(Fe-Mo)$ рівномірно розподілені зерна боридів розміром 1–2 мкм. Мікротвердість ЕІЛ-покриттів ТБФМ також зменшується зі збільшенням вмісту в металевої фази: мікротвердість ЕІЛ-покриття ТБФМ40 біля поверхні становить $H\mu=14-16$ ГПа, а ТБФМ60 – $H\mu=8-10$ ГПа.



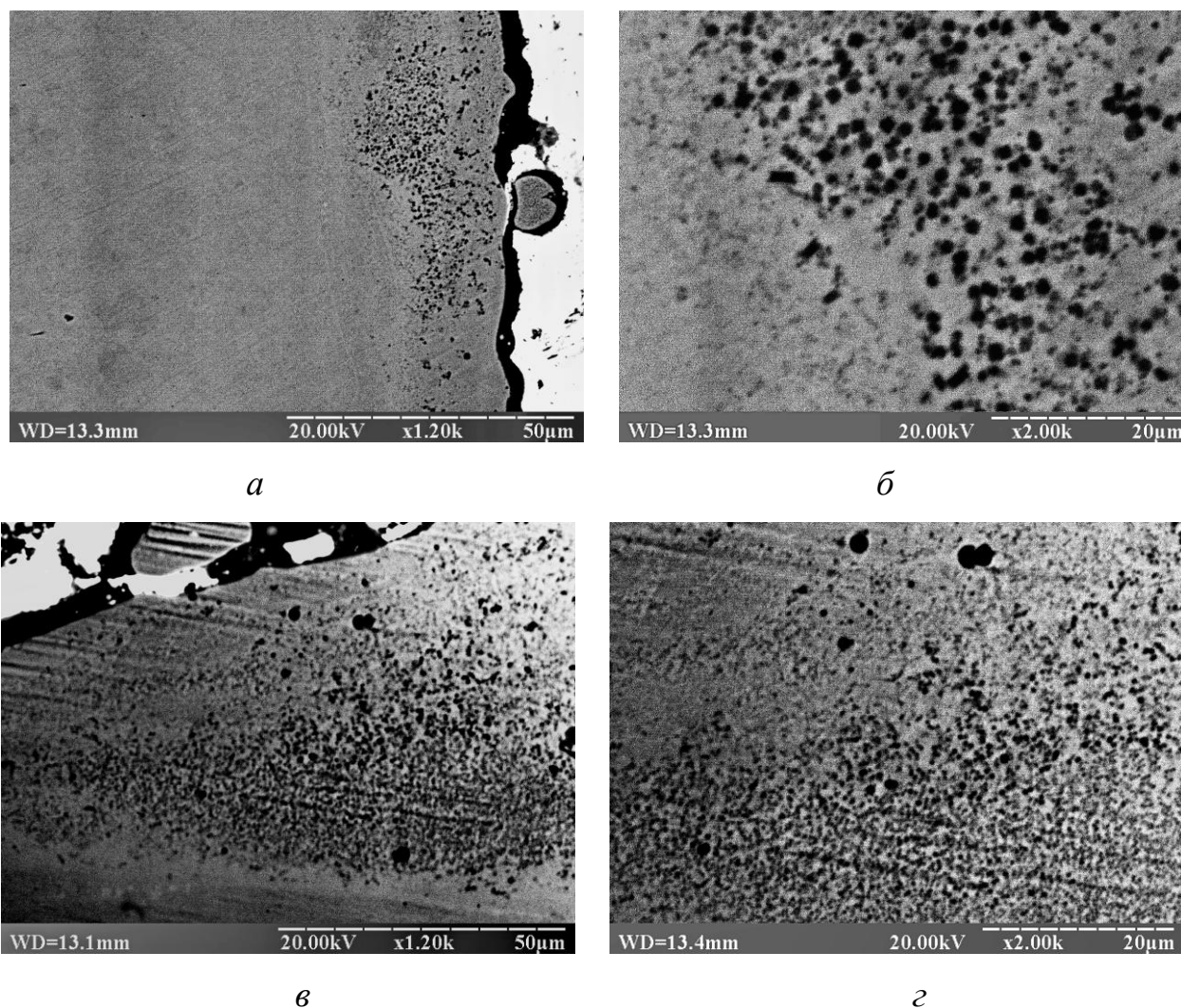
a, б – загальний вигляд; *в* – зона переходу від покриття до основи;
г – зона ЕІЛ-покриття ТБФМ20

Рисунок 3.8.1.2 – Структура електроіскрового покриття ТБФМ20

Таблиця 3.8.1.1 Хімічний склад фаз в структурі ЕІЛ-окриттів
ТБФМ системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$

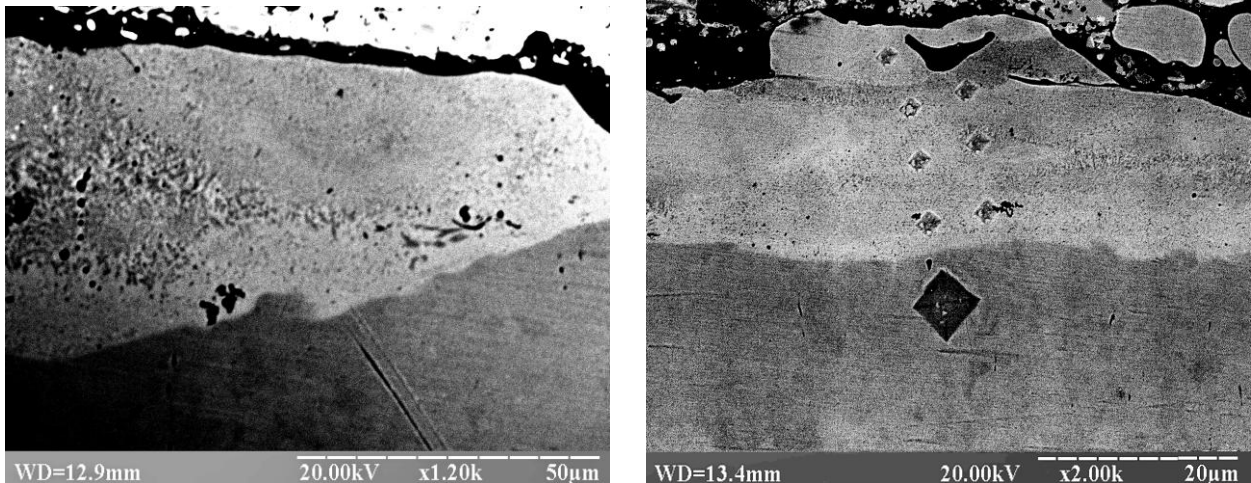
Рисунок	Спектр	Склад фази, мас. %				Фаза
		Ti	Fe	Mo	B	
3.8.1.2	№1	5	92	3	0	твердий розчин на основі Fe
	№2	62	4	-	34	TiB_2
	№3	0,5	99	0,5	0	сталева основа

При збільшенні в матеріалі електродів ТБФМ кількості металевого сплаву на основі заліза, підвищується електропровідність, що значно інтенсифікує процеси масопереносу. В процесі легування сталевого зразка електродами ТБФМ40 і ТБФМ60 відбувається формування ЕІЛ-покриття як за рахунок крихкого руйнування електрода, так і за рахунок розплавлення розплавлення металевої зв'язки і перемішування її з матеріалом сталеві основи. Частинки тугоплавких боридів захоплюються конвективними потоками розплаву і також переносяться в поверхневий шар сталі. Під впливом механічних факторів, а також за рахунок високих температур в зоні мікротрощин відбувається подрібнення частинок TiB_2 і Mo_2FeB_2 .



a – ТБФМ40; *б* – ТБФМ60

Рисунок 3.8.1.3 – Структура ЕІЛ-покриттів ТБФМ



a – загальний вигляд; *б* – зміна мікротвердості легованого шару

Рисунок 3.8.1.4 – Структура ЕІЛ-покриттів ТБФМ 80

При збільшенні кількості металевої фази в матеріалі електрод ТБФМ до 80% забезпечується позитивний приріст маси катоду при найбільшій втраті маси на аноді (рис. 3.8.1.1). У процесі електроіскрового легування сталі композитом ТБФМ80 відбувається формування модифікованого зміцненого шару на основі твердого розчину молібдену і титану в залізі (3.8.1.4). Слід зазначити, що незважаючи на значну кількість металевої фази в матеріалі електроду, мікротвердість легованого шару даному випадку досить висока і становить 8–10 ГПа.

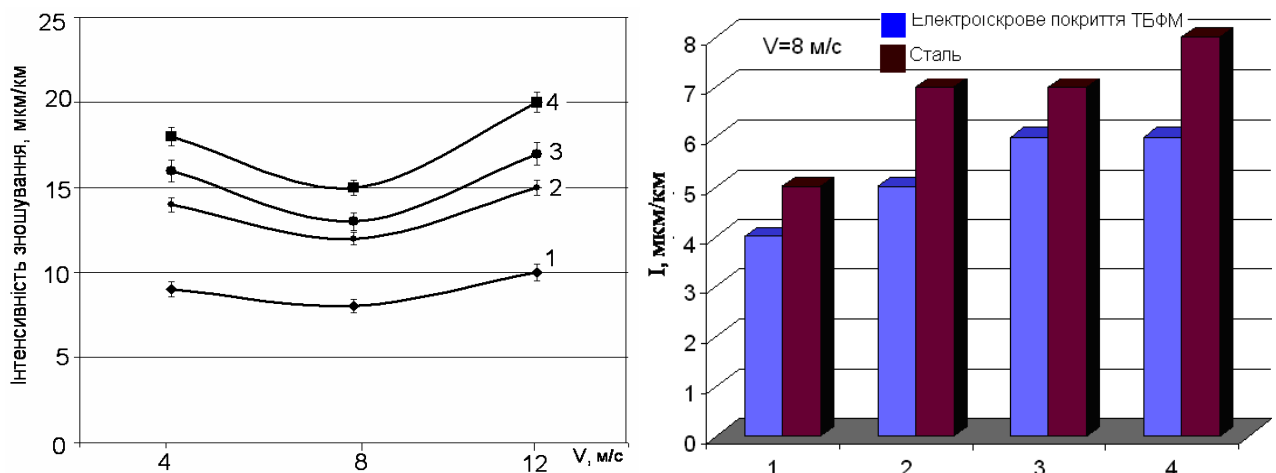
Таким чином, структурно-фазовий склад електроіскрових покриттів ТБФМ відрізняється від матеріалу електроду та газотермічних покриттів. Це обумовлено в першу чергу дією електроіскрового розряду на матеріал електроду та взаємодією компонентів електроду з матеріалом підкладки. Слід відмітити, що в структурі електроіскрових покриттів ТБФМ методом МРСА не виявлено включень складних боридів Mo_2FeB_2 . Імовірно, в процесі легування відбувається їх руйнування внаслідок дії електроіскрового розряду з наступним перемішуванням дрібних частинок складного бориду з матеріалом сталевій підкладки.

3.8.2. Дослідження триботехнічних властивостей електроіскрових покриттів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$

В рамках виконаної роботи визначали зносостійкість розроблених ЕІЛ-покриттів системи $\text{TiB}_2\text{-(Fe-13\%Mo)}$ в умовах тертя ковзання без мастила та абразивного зношування.

Дослідження процесу зношування ЕІЛ-покриттів ТБФМ в умовах тертя ковзання здійснювали в парі з сталлю 65Г (HRC 58–62) без подачі мастильного матеріалу в зону контакту на установці МТ-68 [281]. Випробування проводили при швидкості 8 м/с та навантаженні 2 МПа. Результати триботехнічних випробувань наведено на рис. 3.8.2.1.

На відміну від компактних матеріалів та газотермічних покриттів ТБФМ, найбільшою зносостійкістю в парі тертя зі сталлю характеризується електроіскрове покриття ТБФМ20.



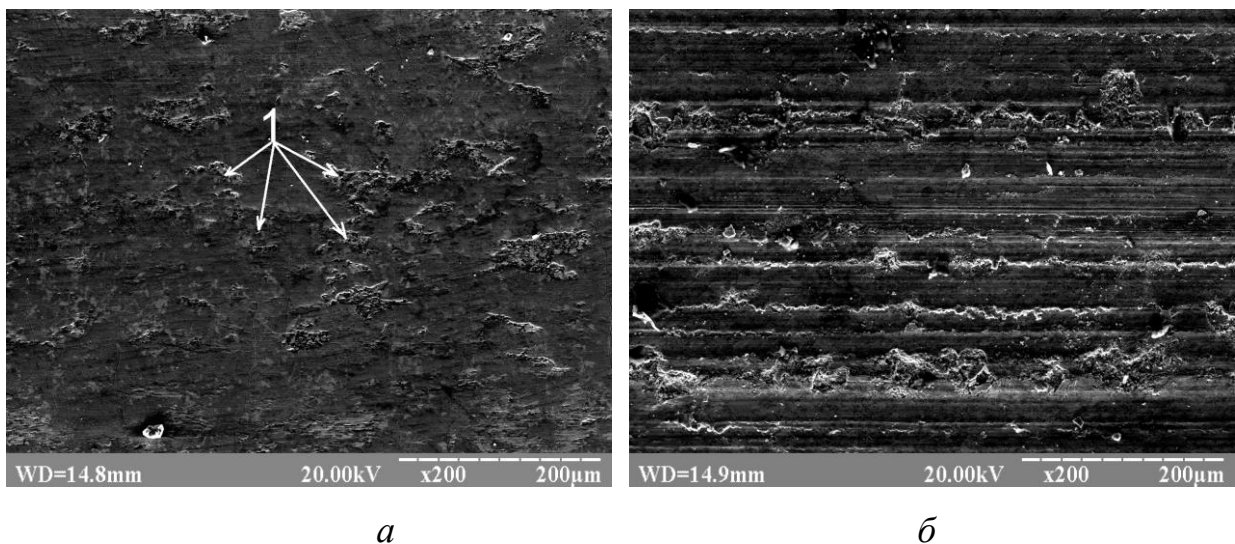
1 – ТБФМ20; 2 – ТБФМ40; 3 – ТБФМ60; 4 – ТБФМ80

Рисунок 3.8.2.1 – Інтенсивність зношування пари тертя електроіскрові покриття ТБФМ/сталь ($v=8$ м/с, $P=2$ МПа)

Поверхні тертя ЕІЛ-покриття ТБФМ20 рівномірні, без явних ознак пошкоджень (рис. 3.8.2.2 а). Методом МРСА встановлено формування на поверхнях тертя захисних плівок на основі оксидів заліза, титану та бору (рис. 3.8.2.2 а, зона 1). Можна припустити, що конгломерати з твердими

частинками сприймають на себе основне навантаження в процесі тертя ковзання, сприяючи формуванню захисних плівок, і забезпечують, таким чином, зносостійкість.

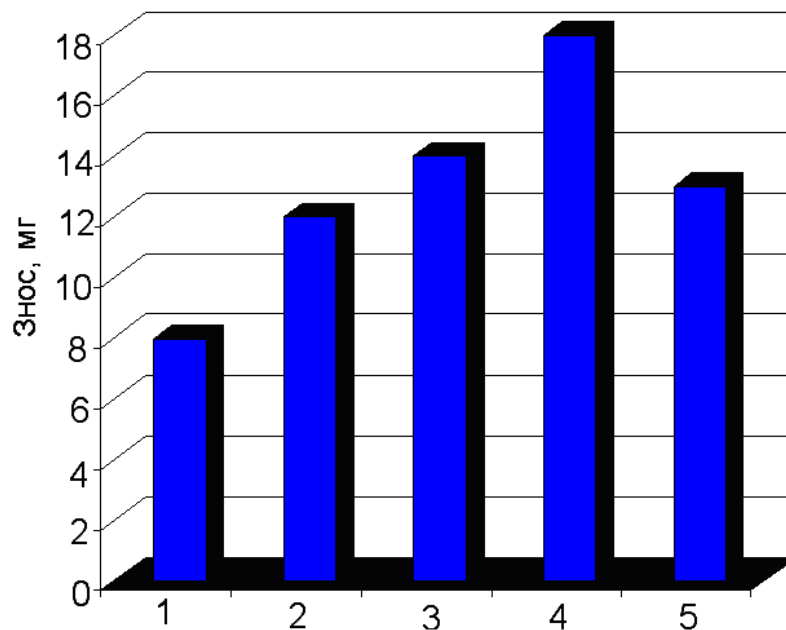
Аналізуючи отримані дані, можна відмітити, що зі збільшенням кількості металевої фази і відповідно зменшенням вмісту та розміру тугоплавких твердих боридів в структурі електроіскрових покриттів їх зносостійкість зменшується (рис.3.8.2.1). На поверхнях тертя ЕІЛ-покриттів ТБФМ40, ТБФМ60 та ТБФМ80 було виявлено лінії направленої пластичної деформації без слідів значного ушкодження поверхні. Тому можна припустити, що збільшення інтенсивності зношування зі збільшенням вмісту металевої фази пов'язано зі зменшенням твердості легованого шару. Слід відмітити, що сталеве контртіло характеризується дещо вищими значеннями інтенсивності зношування в порівнянні з ЕІЛ-покриттями ТБФМ, що, пояснюється більшими значеннями мікротвердості легованих поверхонь (8–14 ГПа) в порівнянні з мікротвердістю сталі (1,8 ГПа). При цьому коефіцієнти тертя всіх пар тертя лежать в межах 0,33–0,35.



а – ТБФМ20; б – ТБФМ60

Рисунок 3.8.2.2 – Поверхні ЕІЛ покриттів ТБФМ після триботехнічних випробувань в умовах тертя ковзання без мастила при $v=4\text{м/с}$ і $P=2\text{МПа}$

Триботехнічні випробування ЕІЛ-покриттів ТБФМ в абразивному середовищі здійснювали на лабораторній установці за таких же умов як випробування детонаційних покриттів ТБФМ. Для порівняння випробовували ЕІЛ-покриття з стандартного твердого сплаву ВК-6. Результати триботехнічних випробувань в умовах абразивного зношування свідчать про те, що зносостійкість покриттів зростає зі зменшенням кількості металевої фази в матеріалі легиючого електроду (рис. 3.8.2.3). В умовах абразивного зносу конгломерати боридів в структурі ЕІЛ-покриттів ТБФМ20, ТБФМ40 і ТБФМ60 перешкоджають впровадженню і переміщенню абразивних частинок. Рівномірна матрична структура модифікованого шару ТБФМ80 не містить зміцнюючих фаз, які б ефективно перешкоджали дії абразивних частинок, в результаті чого відбувається інтенсивне пошкодження поверхні зразка.



1 – ТБФМ20; 2 – ТБФМ40; 3 – ТБФМ60; 4 – ТБФМ80; 5 – ВК6

Рисунок 3.8.2.3 – Знос ЕІЛ-покриттів в умовах абразивного зношування

Таким чином, при електроіскровому легуванні сталі розробленими електродами ТБФМ з 20, 40 і 60% (Fe–13%Mo) формуються дискретні покриття з гетерофазною структурою, яка складається з зерен дибориду титану, розподілених в матриці на основі заліза. Зі збільшенням вмісту (Fe–13%Mo) в матеріалі електроду поліпшується технологічність процесу електроіскрового

легування, але при цьому зменшується зносостійкість отриманих ЕІЛ-покриттів в умовах абразивного зношування та тертя ковзання без мастила. Тому, для нанесення електроіскрових покриттів в промислових умовах залежно можна рекомендувати композиційні матеріали ТБФМ20 та ТБФМ40 залежно від вимог до товщини, шорсткості та зносостійкості покриттів.

Висновки до розділу 3

1. На основі проведених досліджень встановлено, що для створення нових композиційних порошкових матеріалів для нанесення покриттів з високим рівнем зносостійкості перспективною є система $TiB_2-(Fe-13\%мас.Мо)$, яка характеризується нульовими кутами змочування та хімічною взаємодією з утворенням висок твердих боридів Mo_2FeB_2 .

2. Виявлено, що в процесі рідкофазного спікання композиційних матеріалів $TiB_2-(Fe-13\%мас.Мо)$ відбувається хімічна взаємодія між диборидом титану та сплавом $FeMo$, в результаті чого утворюються in-situ складні бориди Mo_2FeB_2 . Структура розроблених матеріалів ТБФМ складається з зерен дибориду титану, складних боридів Mo_2FeB_2 металевої фази на основі заліза. В зв'язку з in-situ утворенням в системі $TiB_2-(Fe-13\%мас.Мо)$ додаткових боридів, рекомендовано вводити до складу композиційного матеріалу 40–80% металевої зв'язки $(Fe-13\%мас.Мо)$.

3. Розроблені композиційні порошки ТБФМ є конгломератами, що містять як тугоплавку так і металеву фази. При газотермічному напиленні таких порошоків не відбувається сегрегації металевого сплаву та тугоплавких боридних зерен, що сприяє отриманню рівномірної структури детонаційних та плазмових покриттів

4. Для нанесення захисних покриттів методами плазмового та детонаційного напилення оптимальним є композиційний порошковий матеріал ТБФМ40, який містить 40%($Fe-13\%Мо$). В плазмових та детонаційних покриттях ТБФМ40 реалізується така структура, в якій пластична матриця ефективно запобігає крихкому руйнуванню, а тверді зерна дибориду титану сприймають основне навантаження при терті ковзання та сприяють формуванню захисних оксидних

плівок на поверхні тертя і, таким чином, ефективно підвищують зносостійкість. В умовах абразивного зношування покриттів ТБФМ40 включення in-situ боридів Mo_2FeV_2 екранують дію абразивних частинок при кутах атаки менших 90° і тим самим запобігають контакту абразивних частинок з матрицею, що сприяє підвищенню зносостійкості.

5. Для нанесення електроіскрових покриттів доцільно використовувати композиційні матеріали ТБФМ20 або ТБФМ40. При електроіскровому легуванні вказаними електродами на поверхні сталі формується дискретний легований шар, який являє собою матрицю з твердого розчину на основі заліза, дисперсно зміцнену частинками TiB_2 . За рахунок відсутності градієнтної межі «модифікований шар – основа» та підвищення мікротвердості ($H_\mu=14\text{--}16\text{ГПа}$) розроблені ЕІЛ-покриття ТБФМ характеризуються високою зносостійкістю, що не поступається ЕІЛ-покриттю з стандартного твердого сплаву ВК-6.

6. Покриття з розроблених матеріалів ТБФМ системи $\text{TiB}_2\text{--}(\text{Fe--}13\%\text{Mo})$ пройшли виробничі випробування на промислових підприємствах України. Випробування на ПАТ «Сумське НВО» показали збільшення ресурсу роботи змінних ножів РЗ-01032.00.00-10, зміцнених плазмовими покриттями ТБФМ40, в 1,5 рази порівняно з серійними деталями (Додаток 1). За результатами дослідно-виробничої перевірки на ТОВ ПМТЗ «Сервіс» композиційні матеріали ТБФМ40 рекомендовано для нанесення захисних покриттів методом плазмового напилення на робочі поверхні деталей сільськогосподарської техніки з метою підвищення їх зносостійкості та ресурсу (до 4-5 разів) (Додаток 2). За результатами виробничої перевірки на КП «Київський метрополітен» виявлено, що застосування композиційного матеріалу ТБФМ40 для ЕІЛ-відновлення піввісей сходин ескалатора типу «ЭТ-2» з метою їх відновлення забезпечує подовження ресурсу вказаних деталей в 2,0–2,5 рази (150–170 тис. км) (Додаток 3).

Основні положення третього розділу дисертації викладено у публікаціях автора [284–287, 291, 292, 295–304].

РОЗДІЛ 4

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ САМОФЛЮСІВНОГО СПЛАВУ NiCrBSiC З ДОБАВКАМИ ТУГОПЛАВКИХ БОРИДІВ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ

Самофлюсівні сплави широко використовуються в промисловості в якості захисних покриттів для деталей машин та механізмів, що працюють в умовах інтенсивного зношування та агресивних середовищ. Зносостійкість покриттів з самофлюсівних сплавів може бути значно поліпшена шляхом введення зміцнюючих частинок карбідів та боридів тугоплавких сполук, які характеризуються високим рівнем твердості.

Для вибору оптимального складу композиційних порошків на основі самофлюсівних сплавів проведено комплексне дослідження процесів міжфазної взаємодії в системі «самофлюсівний сплав - тугоплавка сполука» та впливу кількості зміцнюючої добавки на особливості формування структури та механізми зношування газотермічних покриттів.

4.1 Вибір структурних складових композиційних матеріалів системи NiCrBSiC-MeB₂

4.1.1 Структура вихідного самофлюсівного сплаву NiCrBSiC

В якості вихідного матеріалу для створення композиційних матеріалів використовували самофлюсівний сплав NiCrBSiC, який серійно випускається промисловістю в вигляді порошку марки ПР-НХ16СР3. Для проведення дослідів по змочуванню серійний порошок сплавили в вакуумі при температурі 1100 °С.

Структура сплаву NiCrBSiC складається з металевої матриці, в якій рівномірно розподілені включення сірого і темно-сірого кольору (рис. 4.1.1). Зерна темно-сірого кольору мають твердість 20–22 ГПа, їх розмір становить 10–15 мкм. За результатами МРСА фаза темно-сірого кольору містить 48 ат.% бору та 48 ат.% хрому, що відповідає бориду хрому CrB (рис.4.1.1, табл. 4.1.1, спектр 1). Зерна сірого кольору мають розміри – до 10 мкм, а їх мікротвердість становить

24 ГПа. За даними МРСА ці зерна були ідентифіковані як карбобориди хрому (рис.4.1.1, табл. 4.1.1, спектр 2). Металева матриця являє собою евтектику Ni-Ni₃B (рис.4.1.1, табл.4.1.1, спектри 3, 4). Виявлено, що в матриці на основі нікелю розчинено кремній (до 8 ат.%), хром (до 7 ат.%), залізо (до 5 ат.%) та вуглець (до 4 ат.%).

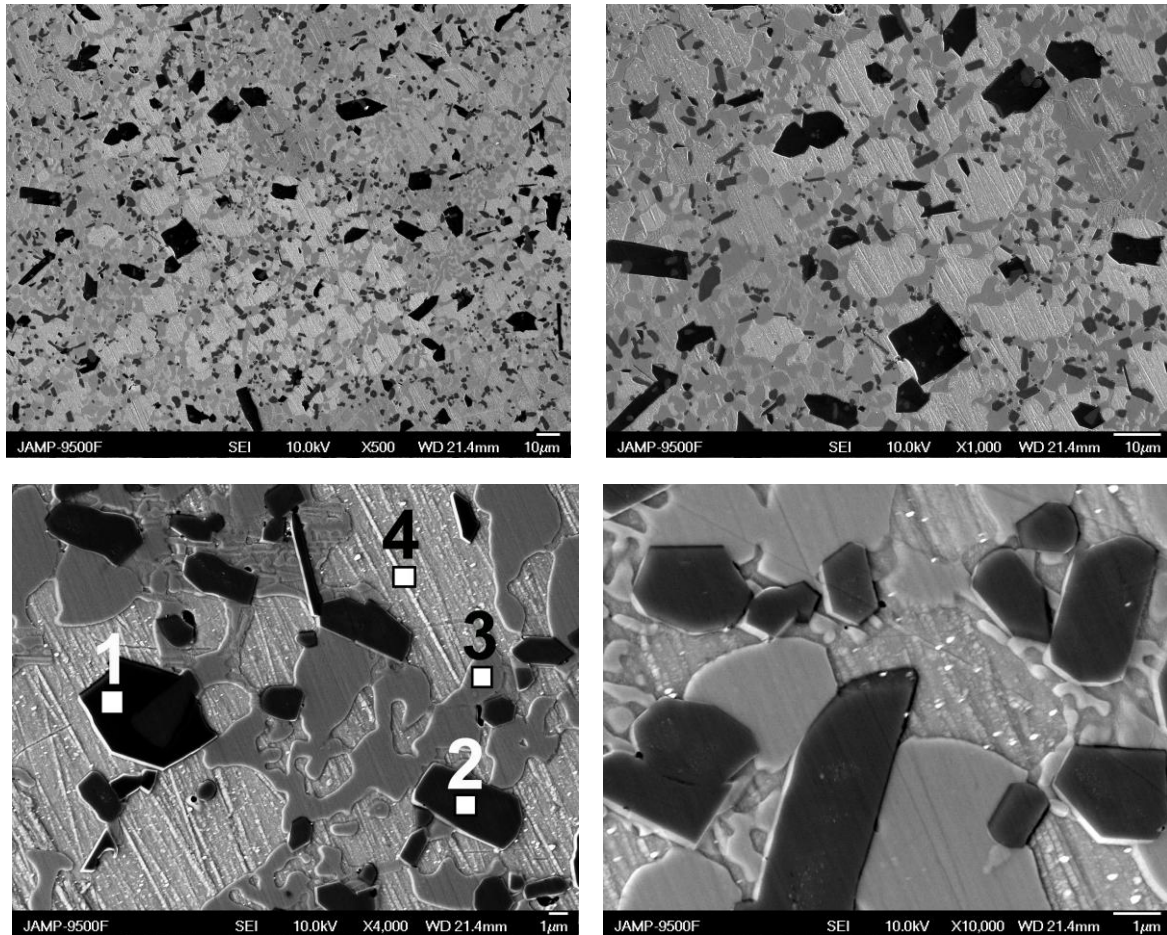


Рисунок 4.1.1 – Структура вихідного сплаву NiCrBSiC

Таблиця 4.1.1. – Хімічний та фазовий склад сплаву NiCrBSiC

Спектр	Хімічний склад, ат. %						Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	
№ 1	47.6	2.2	-	48.6	0.3	1.3	CrB
№ 2	12.3	24.2	0.2	54.2	1.6	7.5	CrBC ₂
№ 3	18.2	2.8	0.2	3.8	1.3	73.7	Ni ₃ B
№ 4	1.7	3.4	7.9	6.4	4.9	75.7	Ni-Ni ₃ Si

Отже, в процесі плавлення самофлюсівного сплаву марки ПГСП-3 відбувається хімічна взаємодія між компонентами системи NiCrBSiC, в результаті чого формується гетерофазна структура, що складається з зерен карбідів та боридів хрому, розподілених в металевій матриці. Тобто, в процесі змочування тугоплавких сполук прийматиме участь не сплав, а композиційний матеріал, що складається з металевої матриці та зерен тугоплавких карбідів та боридів хрому та нікелю.

4.1.2 Вивчення кінетики змочування в системах “NiCrBSiC – TiB₂, CrB₂, ZrB₂, TiC”

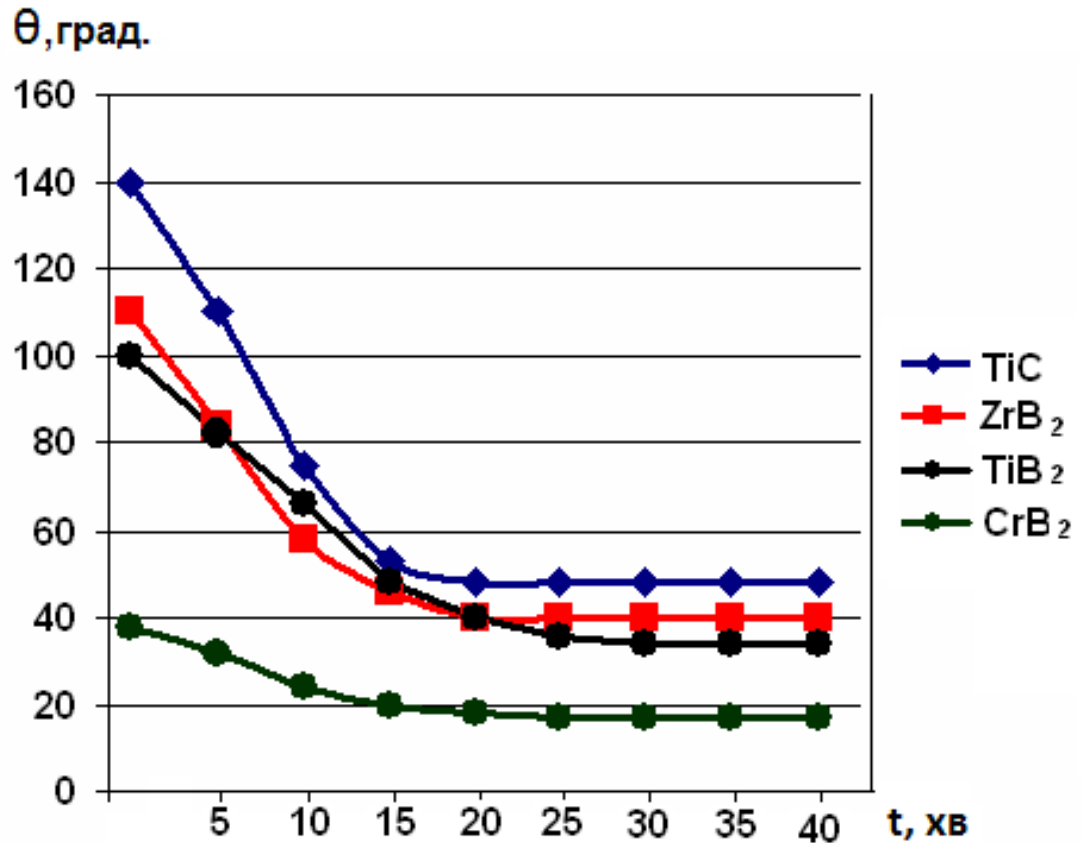
В рамках роботи проводили дослідження кінетики змочування тугоплавких сполук TiB₂, CrB₂, ZrB₂ та TiC самофлюсівним сплавом на основі нікелю NiCrBSiC методом "лежачої" краплі у вакуумі при тиску 1,33 мПа при температурі 1100 °С, яка на 100 °С перевищує температуру плавлення сплаву [305]. Кінетичні криві змочування представлені на рис. 4.1.2.1.

При змочуванні карбиду титану самофлюсівним сплавом початковий кут змочування становить 140°. При збільшенні часу витримки відбувається розтікання сплаву по поверхні TiC і через 25 хвилин контактний кут змочування приймає своє остаточне значення $\theta = 49^\circ$.

При взаємодії самофлюсівного сплаву NiCrBSiC з ZrB₂ утворюється початковий кут змочування $\theta = 111^\circ$, який протягом 20 хвилин зменшується до 41°, далі стан системи стабілізується і подальших змін не відбувається

При розтіканні самофлюсівного сплаву на поверхні TiB₂ утворюється початковий контактний кут 100°, через 25 хвилини процес розтікання сплаву повністю завершується з утворенням остаточного кута $\theta = 32^\circ$.

Самофлюсівний сплав на поверхні бориду хрому утворює початковий кут змочування $\theta = 38^\circ$, а потім протягом 20–25 хвилин розтікається з утворенням рівноважного контактного кута 17°, що є найменшим значенням в розглянутих системах.



Рисонок 4.1.2.1 – Кінетика змочування тугоплавких сполук TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 та TiC самофлюсівним сплавом $NiCrBSiC$

Таким чином, в результаті проведених досліджень було встановлено, що в усіх розглянутих системах самофлюсівний сплав $NiCrBSiC$ добре змочує кераміку з TiC , ZrB_2 , TiB_2 , CrB_2 з утворенням контактних кутів $<90^\circ$, при цьому найменший кут $\theta = 17^\circ$ спостерігається в системі $NiCrBSiC - CrB_2$.

При отриманні композиційних матеріалів методом рідкофазного спікання важливу роль відіграють процеси міжфазної взаємодії між самофлюсівним сплавом та тугоплавкою сполукою. Тому для вибору зміцнюючих добавок до самофлюсівного сплаву необхідно дослідити особливості контактної взаємодії між тугоплавкою сполукою та самофлюсівним сплавом. В рамках виконаної роботи було проведено детальні мікрорентгеноспектральні дослідження зони взаємодії та каплі в системах " $NiCrBSiC - TiB_2, CrB_2, ZrB_2, TiC$ " [306].

4.1.3 Вивчення особливостей контактної взаємодії в системах “NiCrBSiC – TiB₂, CrB₂, ZrB₂, TiC”

Система NiCrBSiC–TiC. На рис. 4.1.3.1 представлено загальний вигляд зразка NiCrBSiC–TiC після змочування. Перш за все, слід відмітити, що в зоні каплі наявна велика кількість пор правильної сферичної форми. Утворення таких пор є характерною особливістю самофлюсівних сплавів і пов'язано з процесами утворення боросилікатних шлаків з розплаву в процесі плавлення. При нагріванні сплаву шлаки, що утворюються, спливають на поверхню каплі.

В зоні керамічної підкладки під краплею наявні тріщини. Можна припустити, що тріщини утворились при охолодженні зразка в результаті різних коефіцієнтів теплового розширення каплі та підкладки.

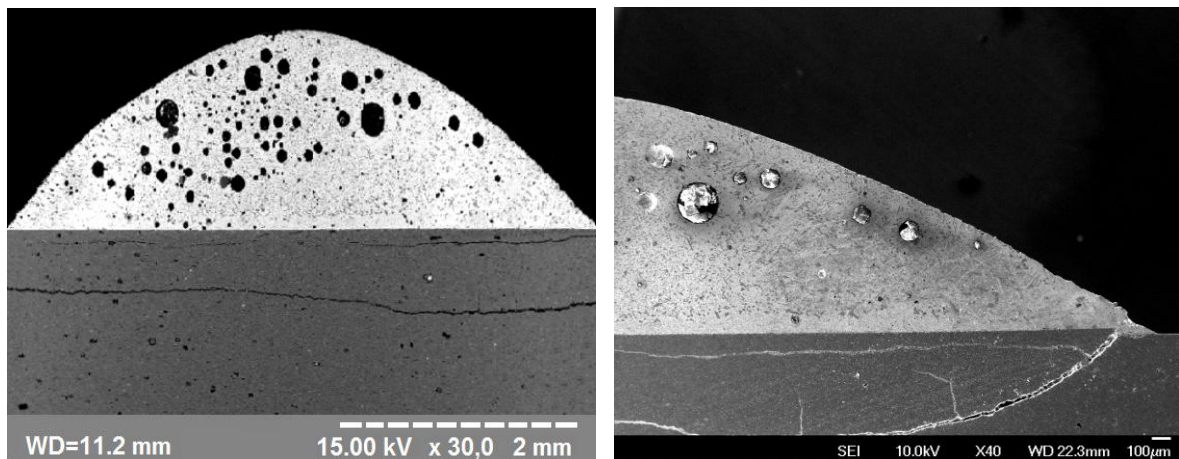
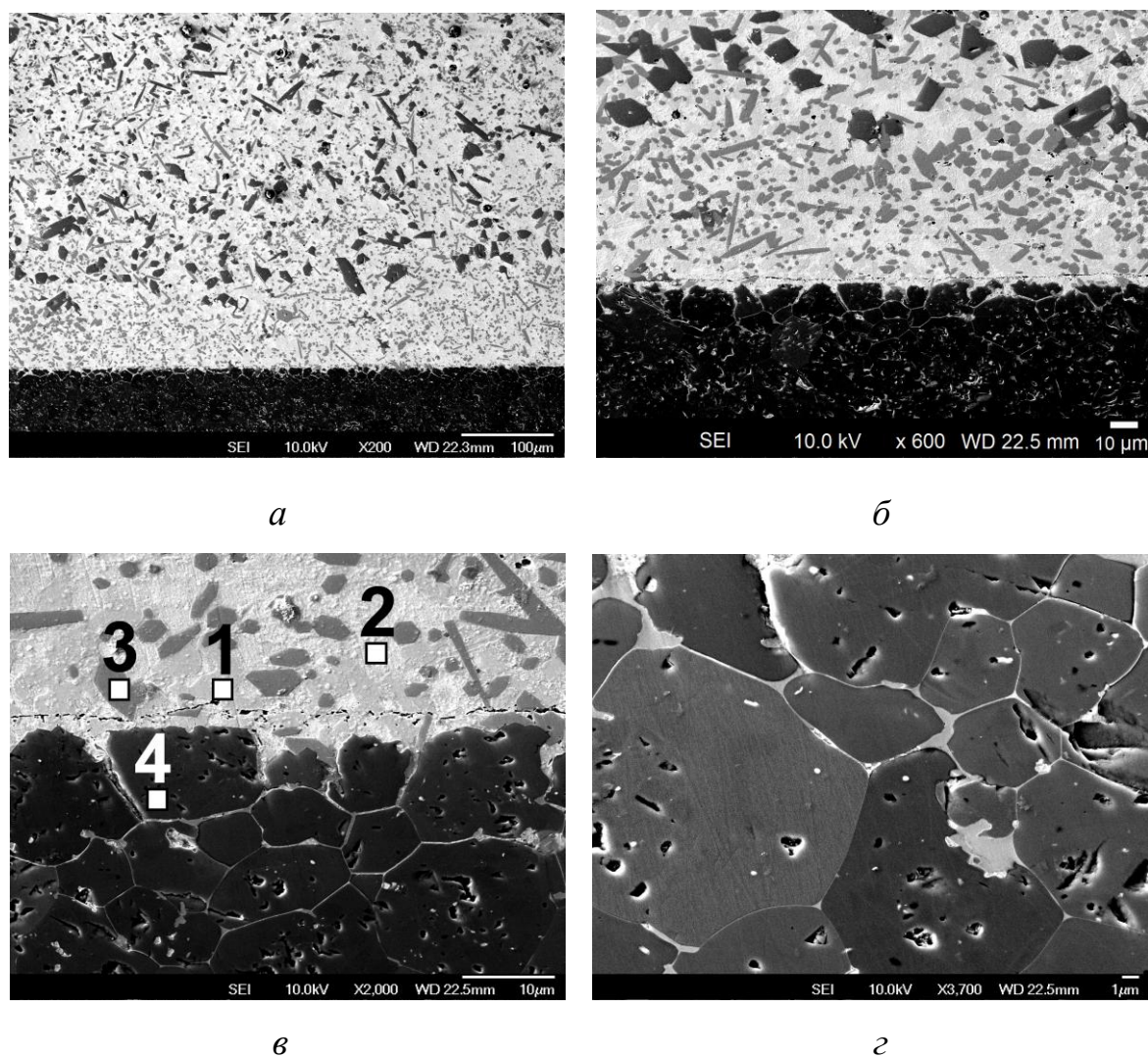


Рисунок 4.1.3.1 – Загальний вигляд зразка системи NiCrBSiC–TiC

Структура, фазовий і хімічний склад зони контактної взаємодії карбіду титану з самофлюсівним сплавом представлені на рис. 4.1.3.2 і табл. 4.1.3.1. Глибина перехідної зони в даній системі порівняно невелика (до 50 мкм). Як видно з рис. 4.1.3.2, в процесі змочування металевий розплав на основі нікелю (рис. 4.4.3.2, табл. 4.1.3.1, спектри 1, 2) просочує керамічну підкладку по межах зерен TiC (рис. 4.4.3.2, табл. 4.1.3.1, спектр 4) за рахунок їх часткового розчинення. При цьому титан дифундує в сплав, утворюючи твердий розчин на основі нікелю (рис. 4.4.3.2, табл. 4.1.3.1, спектр 2), а вуглець взаємодіє з хромом, що призводить до інтенсивного утворення в приграничній зоні карбідів хрому.



a, б – загальний вигляд; *в* – границя тугоплавкої сполуки та металевого сплаву; *г* – зона просочення сплаву в підкладку TiC

Рисунок 4.1.3.2 – Структура зони контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–TiC

Таблиця 4.1.3.1 – Хімічний і фазовий склад структурних складових зони контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–TiC

Спектри	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ti	Ni	
№ 1	16.6	1.6	0.0	2.1	3.0	0.8	73.9	Ni ₃ B, Cr, Fe, C.
№ 2	0.9	6.2	5.9	1.0	11.6	2.4	72.0	Ni, Fe, Ti, Si, C.
№ 3	1.5	43.0	0.0	51.1	0.0	1.0	3.4	Cr ₃ C ₂
№ 4	0.0	43.8	0.0	0.0	1.4	54.8	0.0	TiC

Дослідження розподілу хімічних елементів у зоні контактної взаємодії підтверджує той факт, що титан розчинюється у нікелевому сплаві у приграничній зоні краплі, а нікель та хром проникають в керамічну підкладку (рис. 4.1.3.3). Утворення карбідів хрому в приграничній зоні каплі підтверджується результатами елементного аналізу в характеристичному випромінюванні (рис. 4.1.3.3). Слід зазначити, що в приграничній зоні каплі практично відсутні зерна боридів хрому. Вочевидь, в даній системі хром є міжфазно-активним елементом, а процес утворення карбідів хрому термодинамічно більш вигідний: енергія утворення карбідів хрому нижча, ніж боридів хрому.

У контактній зоні спостерігається значне зниження мікротвердості основи до 12–14 ГПа, що, імовірно, пов'язано з частковою втратою вуглецю карбідом титану в межах області гомогенності, і є негативним фактором з точки зору створення композиційного матеріалу

Структура каплі системи NiCrBSiC–TiC після змочування гетерофазна і складається з металевої матриці та розподілених в ній зерен карбідів та боридів хрому (рис. 4.1.3.5, табл. 4.1.3.2). Основна відмінність структури каплі після змочування (рис. 4.1.3.5) від вихідного сплаву (рис. 4.1.1) полягає в інтенсивному утворенні карбідів хрому в зоні, що прилягає до підкладки. При цьому в зоні каплі не було виявлено утворення карбоборидів хрому на відміну від структури вихідного сплаву. Слід також відмітити, що після змочування в матриці на основі нікелю зменшився вміст хрому з 7 ат% до 4 ат.%.

Таким чином, приймаючи до уваги результати досліджень механізм контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–TiC можна представити наступним чином. При підвищенні температури до 1100 °C відбувається розтікання каплі за рахунок розплавлення матриці на основі нікелю. Карбід титану частково розчиняється в сплаві, при цьому титан та вуглець дифундують в зону каплі. Хром, що розчинений в матриці на основі нікелю, вступає в взаємодію з вуглецем з утворенням карбідів хрому в зоні контактної взаємодії та зоні каплі.

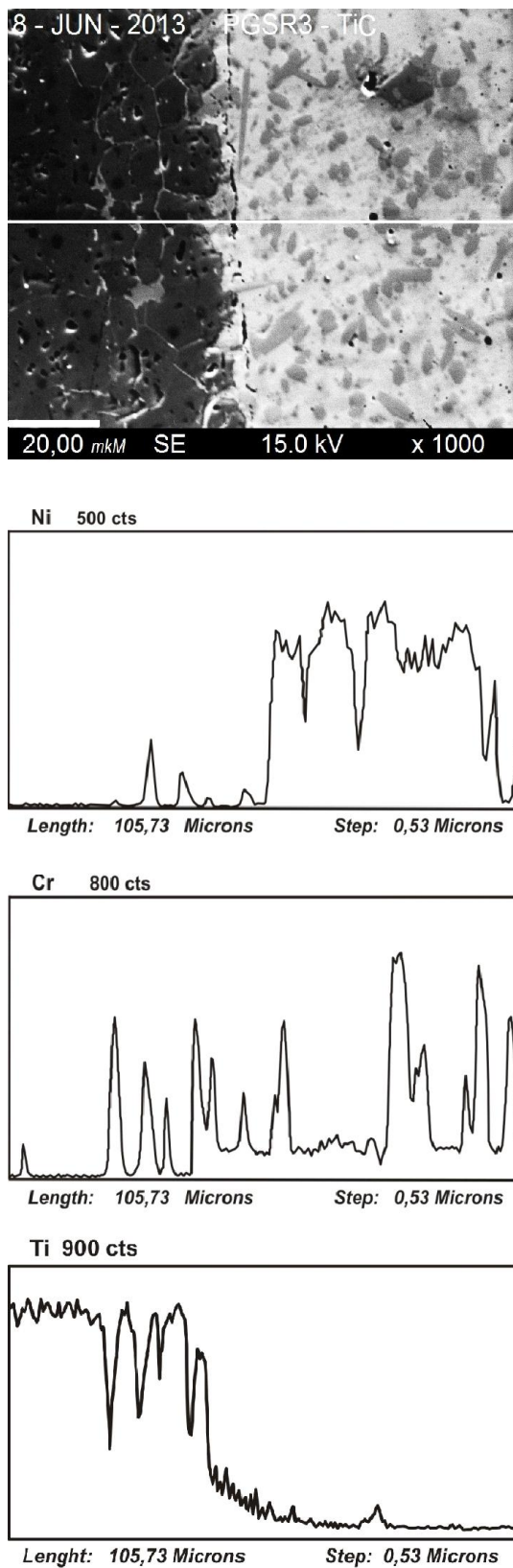


Рисунок 4.1.3.3 – Розподіл хімічних елементів в зоні контактної взаємодії системи NiCrBSiC–TiC

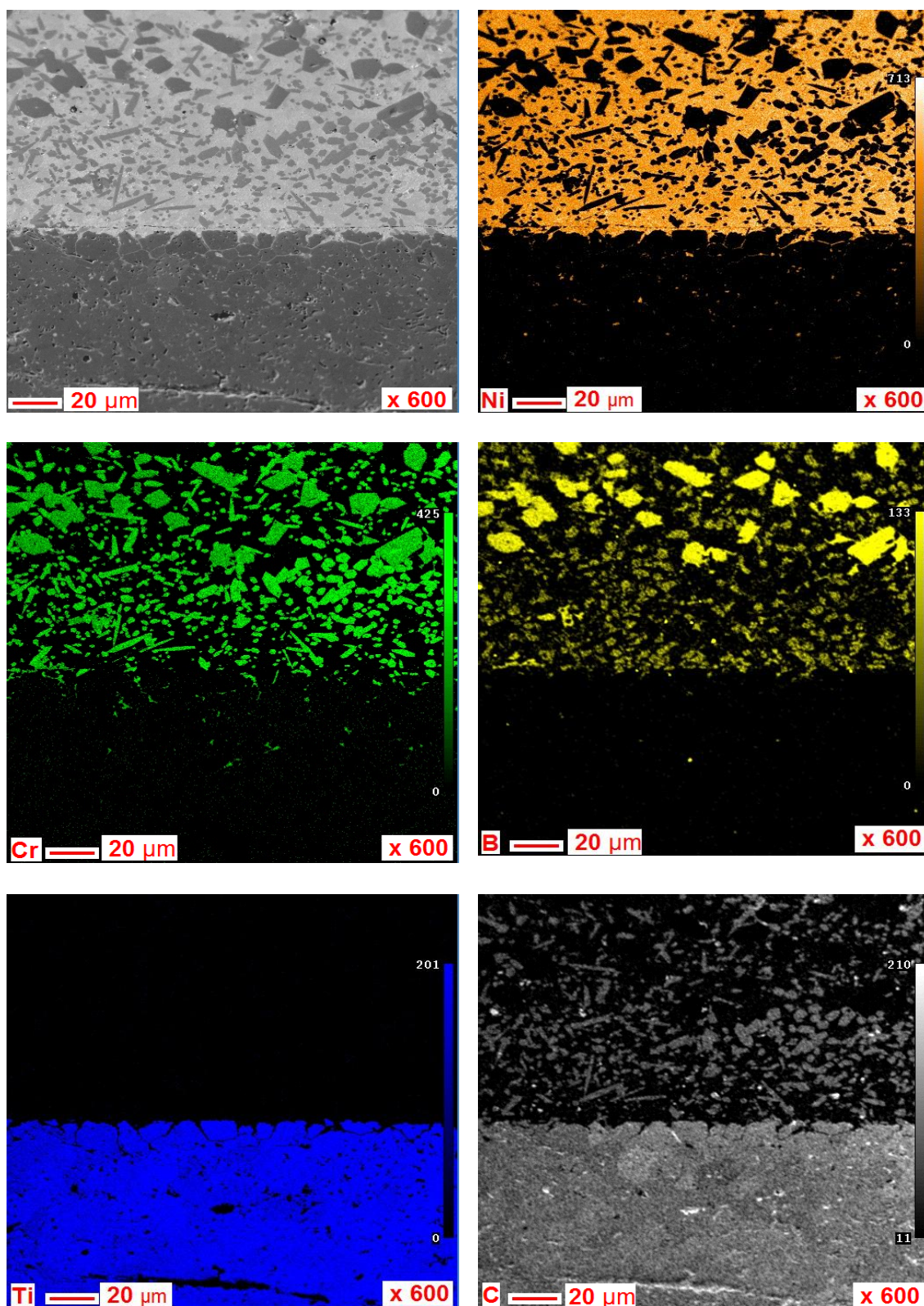


Рисунок 4.1.3.4 – Розподіл хімічних елементів в зоні контактної взаємодії системи NiCrBSiC–TiC в характеристичному випромінненні

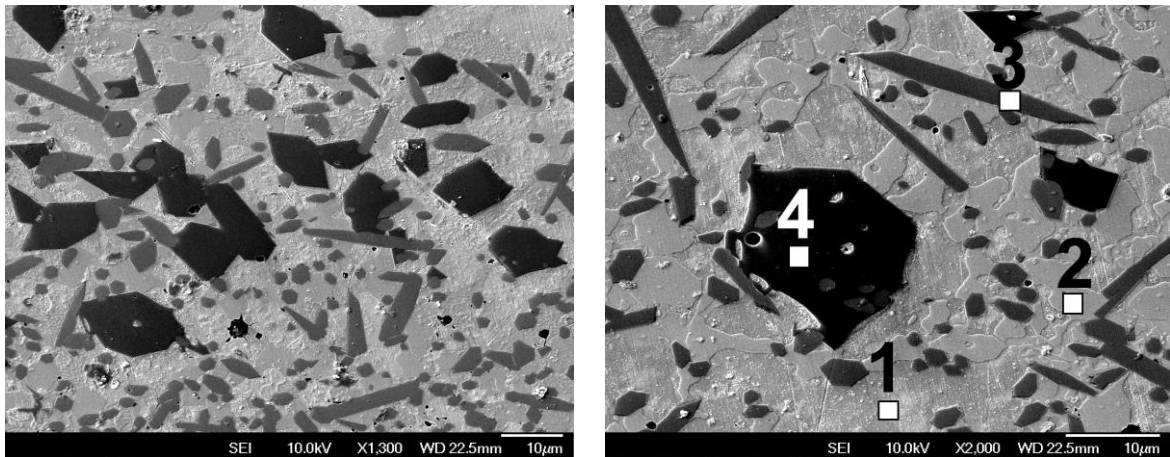


Рисунок 4.1.3.5 – Структура каплі системи NiCrBSiC–TiC

Таблиця 4.1.3.2 – Хімічний і фазовий склад каплі системи NiCrBSiC–TiC

Спектр	Хімічний склад, ат. %						Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	
№ 1	0.6	2.2	17.3	2.4	5.9	71.6	Ni-Ni ₃ Si
№ 2	19.8	3.3	0.4	2.6	-	73.9	Ni ₃ B
№ 3	1.3	44.0	-	50.8	1.0	3	Cr ₃ C ₂
№ 4	39.2	3.4	0.8	56.0	-	0.6	Cr ₅ B ₃

Система NiCrBSiC–ZrB₂. Встановлено, що в процесі високотемпературних дослідів по змочуванню капля NiCrBSiC на поверхні зразка ZrB₂ набуває куполоподібної форми (рис.4.1.3.6). Розтікання відбувається по краю каплі, а форма та висота каплі залишаються незмінними впродовж всього часу змочування. Можна припустити, що така форма каплі пов'язана з гетерофазною структурою самофлюсівного сплаву, яка складається з зерен боридів та карбоборидів хрому, розподілених в матриці на основі нікелю (рис. 4.1.1). При нагріванні сплаву до температури 1100 °C відбувається розтікання сплаву по поверхні підкладки з бориду цирконію за рахунок розплавлення матриці на основі нікелю.

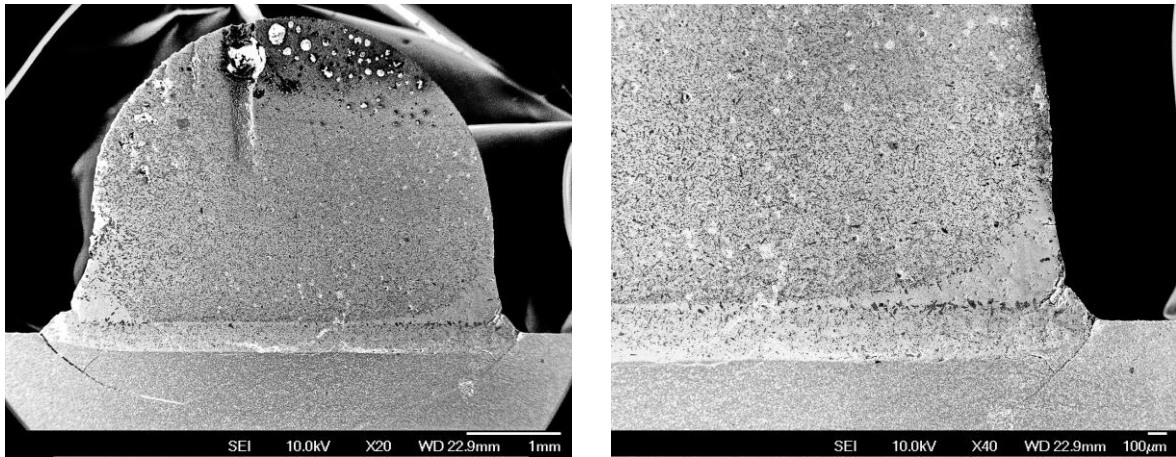


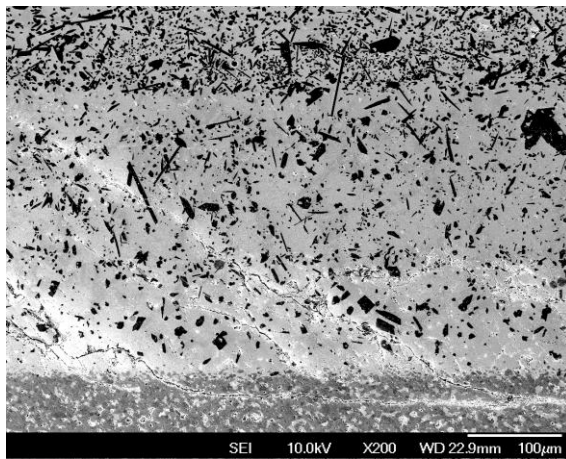
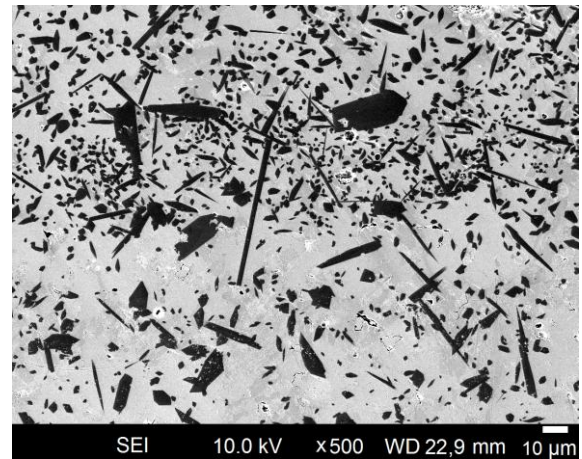
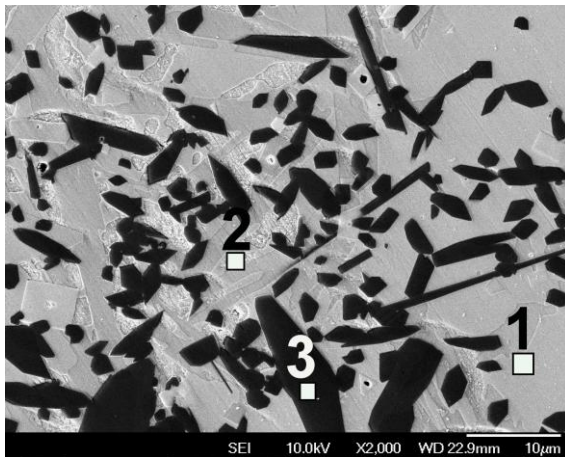
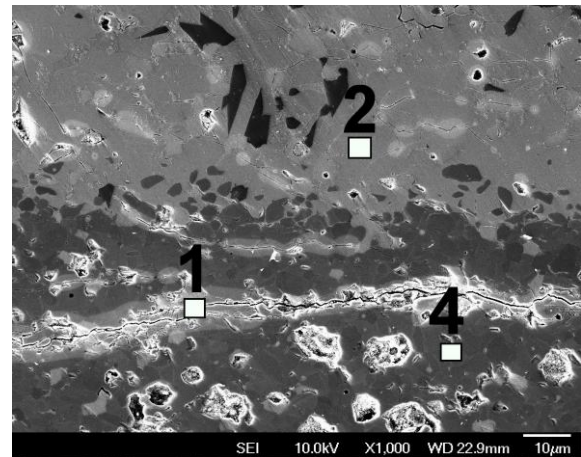
Рисунок 4.1.3.6 – Загальний вигляд зразка NiCrBSiC – ZrB₂ після змочування

Температура плавлення боридів та карбоборидів хрому становить вище 2000 °С, тому при проведенні дослідів по змочуванню вони залишаються в твердому стані. Твердофазна складова структури сплаву частково компенсує сили гравітації і утримує каплю від подальшого розтікання. Розтіканню рідкої фази також перешкоджають сили, що виникають при змочуванні зерен боридів та карбоборидів хрому розплавом всередині каплі.

Як і в системі NiCrBSiC–TiC, у зоні каплі системи NiCrBSiC–ZrB₂ присутні пори та включення сферичної форми. Вони сконцентровані у верхній частині каплі. Як було зазначено вище, наявність таких пор свідчить про процеси утворення та виведення боросилікатних шлаків з самофлюсівного сплаву.

В зоні керамічної підкладки ZrB₂ під зоною каплі наявні тріщини, які виникають при охолодженні зразка в результаті різних коефіцієнтів термічного розширення сплаву, керамічної підкладки та зони контактної взаємодії.

Структуру і фазовий склад зони контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–ZrB₂ представлено на рис. 4.1.3.7. Перехідна зона досить широка (180–250 мкм) і являє собою матрицю світло-сірого кольору, у якій рівномірно розподілені включення фази сірого кольору різної форми і розмірів (1–20 мкм). За результатами МРСА ці включення являють собою бориди хрому і за хімічним складом подібні аналогічним включенням у зоні каплі (рис. 4.1.3.7, табл. 4.1.3.3 спектр 3), проте їх концентрація тут значно менша.

*a**б**в**г*

a – загальний вигляд; *б* – на межі з краплею; *в* – середина; *г* – на межі з керамікою

Рисунок 4.1.3.7 – Структура зони контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–ZrB₂

Таблиця 4.1.3.3 – Хімічний і фазовий склад структурних складових зони контактної взаємодії в системі NiCrBSiC – ZrB₂

Спектри	Хімічний склад, ат. %.						Фазовий склад
	B	Si	Cr	Zr	Fe	Ni	
№ 1	22.7	1.5	1.7	4.6	3.5	Осн.	Ni ₃ B
№ 2	1.2	22.0	0.3	5.0-15.6	3.0	Осн.	Ni ₃ Si
№ 3	44.9	0.8	51.4	0.6	0.4	1.1	Cr ₅ B ₃
№ 4	67.9	2.4	0.0	29.7	-	-	ZrB ₂

Матриця в зоні контактної взаємодії має неоднорідний склад і складається зі сполук Ni_3V та Ni_3Si (рис. 4.1.3.7, табл. 3.3.2.2 спектри 1, 2). Крім цього, в матриці розчинено Fe (3–8 ат.%), Cr (до 4 ат.%), Zr (4–16 ат.%). Особливо висока концентрація цирконію спостерігається в перехідній зоні, прилеглій до керамічної підкладки – до 15 ат.%.

Підвищення концентрації цирконію в перехідній зоні підтверджується розподілом елементів в характеристичному випромінюванні (рис. 4.1.3.7, 4.1.3.8). Зіставлення карти цирконію з картою вуглецю свідчить про утворення в зоні контактної взаємодії зерен ZrC розміром 1–2 мкм. Однак, за даними МРСА такі зерна крім Zr та C містять нітроген в кількості 20–24 ат.% (рис. 4.1.3.10, спектр 1), що свідчить про утворення карбонітридів цирконію в межах перехідної зони. Крім того, було виявлено, що в перехідній зоні утворюється фаза, що містить Zr, V і Ni у пропорціях, подібних до сполуки $Zr_2Ni_{21}V_6$ (теоретична композиція V – 21 ат.%, Ni – 72 ат.%, Zr – 7 ат.%) (рис. 4.1.3.10, спектр 2).

В зоні каплі можна виділити дві окремі зони, які відрізняються структурою. Структура каплі в зоні I складається з зерен бориду хрому (рис.4.1.3.11, табл. 4.1.3.4, спектр 1), розподілених в матриці на основі нікелю. Методом МРСА в матриці було виявлено фази Ni_3V (рис.4.1.3.11, табл. 4.1.3.4, спектр 2) та Ni_3Si (рис.4.1.3.11, табл. 4.1.3.4, спектр 3), а також твердий розчин на основі нікелю (рис.4.1.3.11, табл. 4.1.3.4, спектр 4).

Структура зони II формується по краях каплі внаслідок розтікання сплаву і складається з Ni_3V (рис.4.1.3.12, табл. 4.1.3.5, спектр 1), Ni_3Si (рис.4.1.3.12, табл. 4.1.3.5, спектр 2) та твердого розчину на основі нікелю, що містить Si (9 ат.%), Fe (12 ат.%), Cr (3 ат.%) (рис.4.1.3.12, табл. 4.1.3.5, спектр 3). В зоні II також було виявлено формування зерен Cr_5V_3 розміром 20–30 мкм вздовж межі контактної взаємодії (рис.4.1.3.12, табл. 4.1.3.5, спектр 4).

На відміну від вихідного плаву в структурі каплі не виявлено карбоборидів хрому. Крім того, слід відмітити, що в процесі змочування бориду цирконію самофлюсівним сплавом відбувається збагачення боридів хрому CrV хромом, що призводить до утворення боридів Cr_5V_3 .

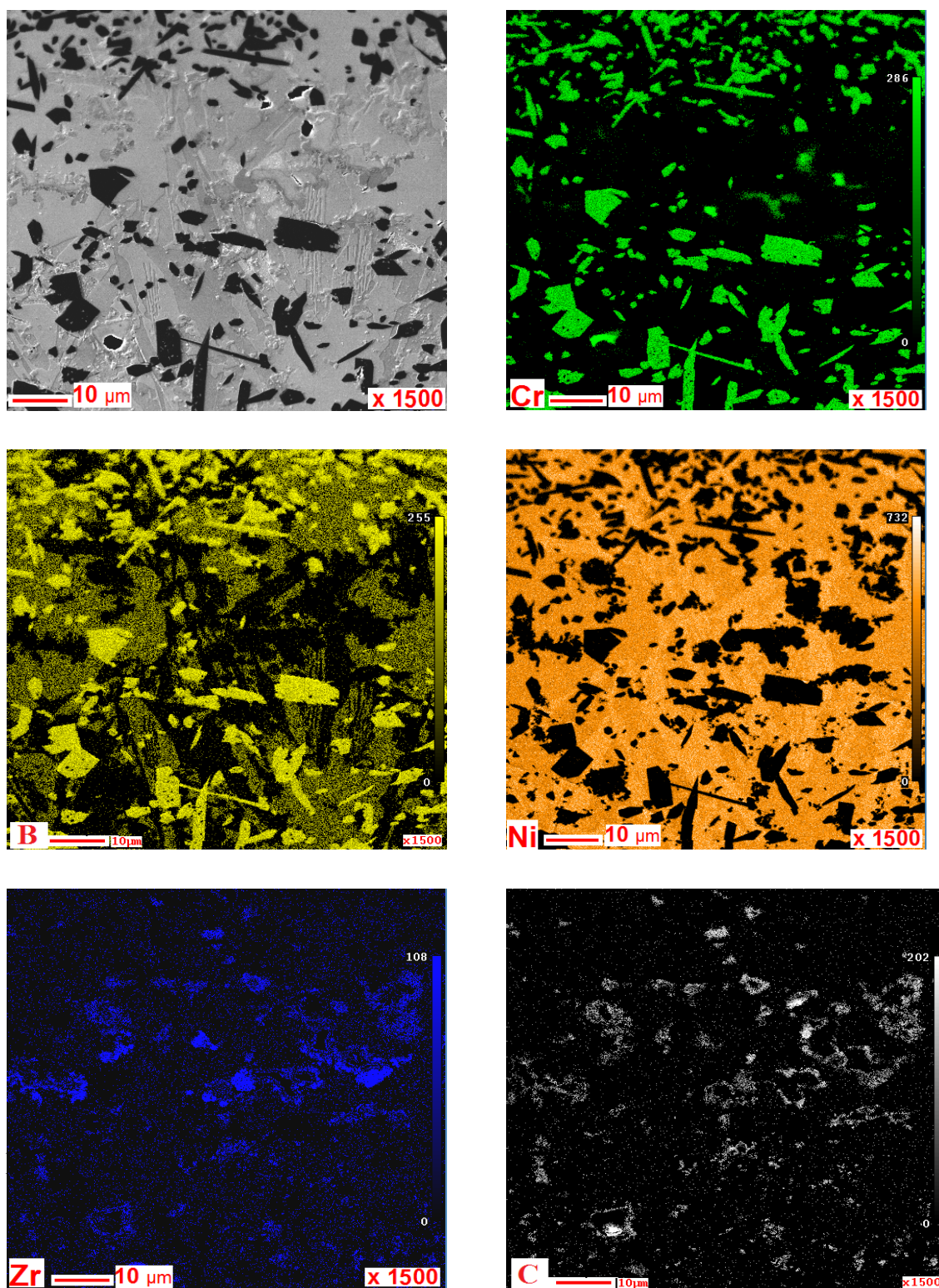


Рисунок 4.1.3.8 – Розподіл хімічних елементів в зоні контактної взаємодії системи NiCrBSiC–ZrB₂ в характерному випромінненні

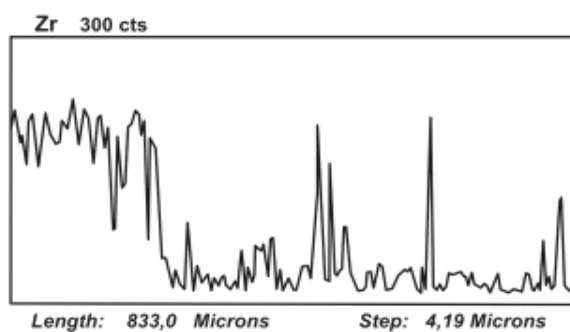
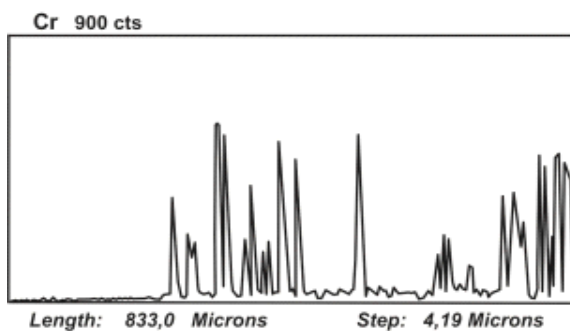
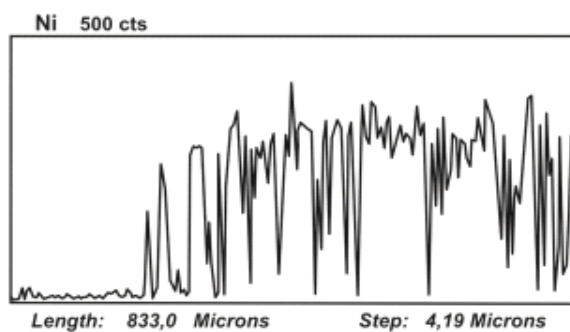
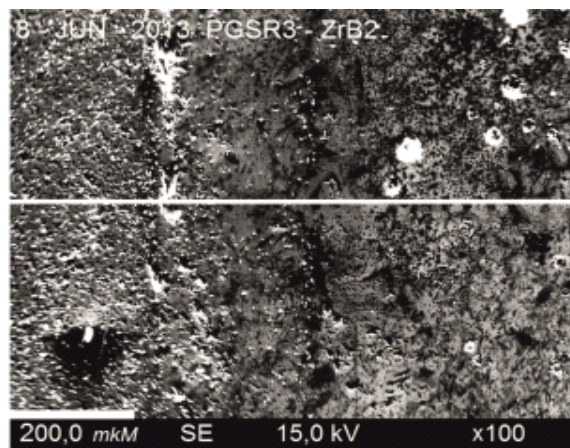


Рисунок 4.1.3.9 – Розподіл хімічних елементів в зоні контактної взаємодії системи NiCrBSiC–ZrB₂

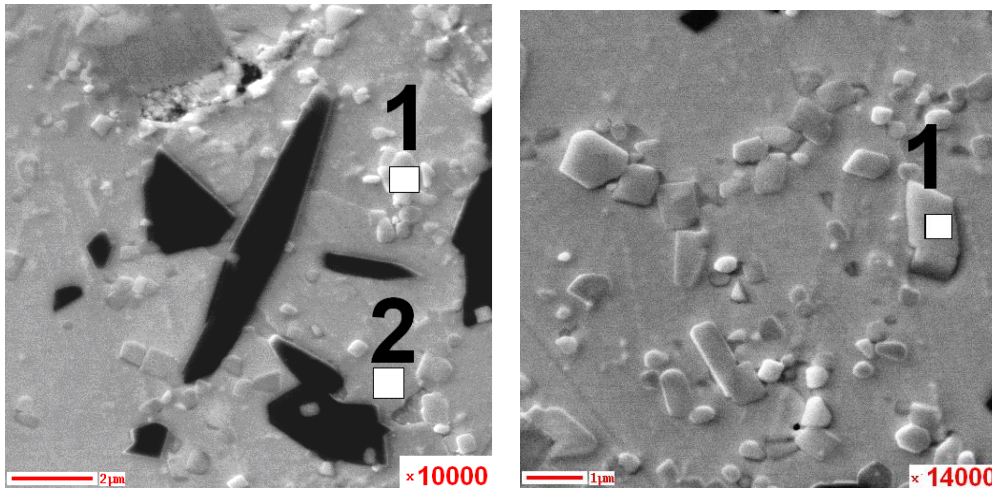
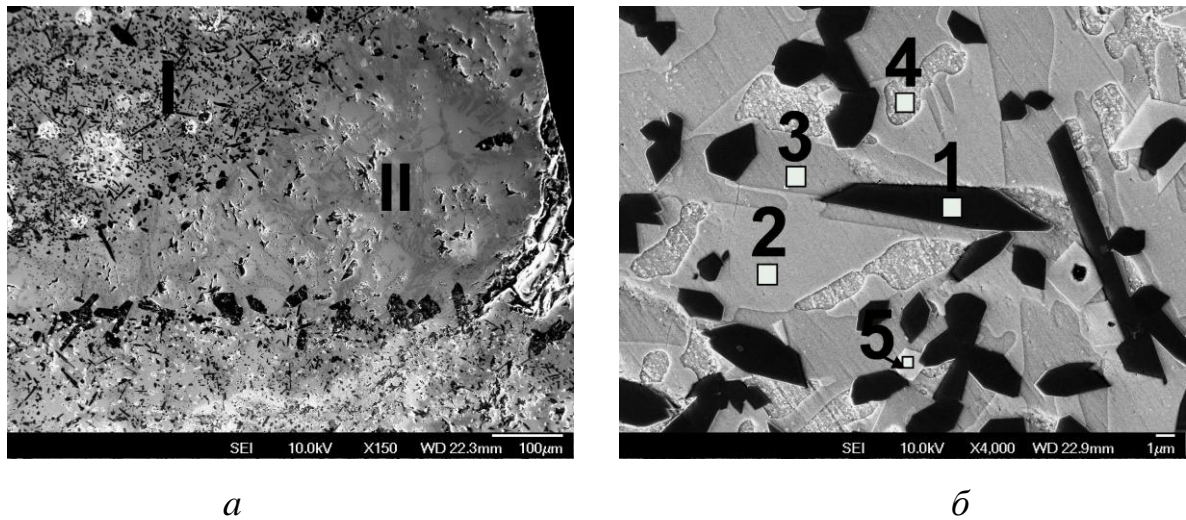


Рисунок 4.1.3.10 – Зона контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–ZrB₂

На основі отриманих даних можна зробити висновок, що процес контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–ZrB₂ відбувається шляхом інтенсивного розчинення ZrB₂ розплавом на основі нікелю з наступною активною хімічною взаємодією між компонентами керамічної підкладки та самофлюсівного сплаву.

У початковий момент контактного плавлення, частина рідкої фази, не пов'язана утвореним "каркасом" з твердофазних включень вихідного сплаву, під дією сил гравітації опускається до підкладки. При цьому міжфазно-активним елементом в системі NiCrBSiC–ZrB₂ є хром та вуглець. За даними МРСА матриця вихідного сплаву на основі нікелю містить до 7 ат.% хрому (рис.4.1.1, табл.4.1.1, спектри 3, 4), а матриця каплі після змочування – лише 3% (рис.4.1.3.12, табл. 4.1.3.5, спектр 3). Слід зазначити, що матриця вихідного сплаву та каплі практично не містять бору. Дослідження зони контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–ZrB₂ свідчать про утворення боридів хрому як в перехідній зоні, так і в зоні каплі вздовж границі контактної взаємодії. Зменшення кількості хрому в матриці сплаву, а також утворення боридів хром вздовж контактної границі з боридом цирконію свідчить про взаємодію хрому з бором, що утворився при розчиненні бориду цирконію.



a – загальний вигляд каплі біля зони контактної взаємодії; *б* – зона каплі I
Рисунок 4.1.3.11 – Структура каплі в системі NiCrBSiC–ZrB₂

Таблиця 4.1.3.4 – Хімічний і фазовий склад зони I каплі
сплаву NiCrBSiC на поверхні ZrB₂

Спектр	Хімічний склад, ат. %						Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	
№ 1	39.2	3.4	0.8	56.0	-	0.6	Cr ₅ B ₃
№ 2	19.9	3.3	0.4	2.6	-	Осн.	Ni ₃ B
№ 3	0.6	2.2	17.3	3.4	5.9	Осн.	Ni ₃ Si ₂
№ 4	0.5	-	6.5	3.2	0.8	Осн.	Ni

Вивчення структури каплі системи NiCrBSiC–ZrB₂ не виявили карбоборидів хрому, які присутні в структурі вихідного сплаву (рис. 4.1.1). За результатами МРСА вміст вуглецю в матриці сплаву на основі нікелю також зменшився після змочування бориду цирконію. Можна припустити, що в процесі змочування вуглець, як міжфазно-активний елемент, дифундує з зони сплаву до границі контактної взаємодії, де активно взаємодіє з цирконієм, що утворився внаслідок розчинення бориду цирконію.

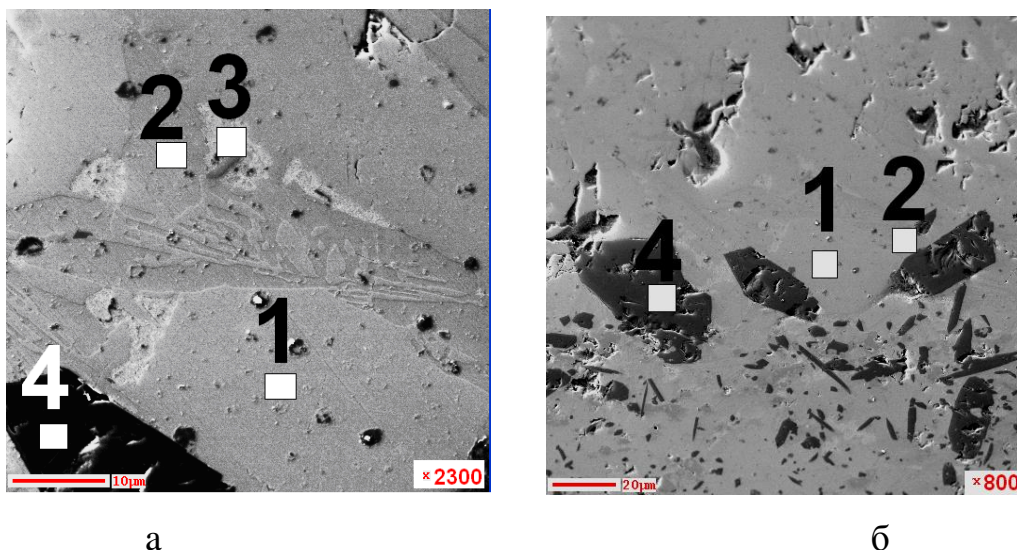


Рис. 4.1.3.12. Структура каплі системи NiCrBSiC – ZrB₂ в зоні II:
а - структура каплі біля зони контактної взаємодії; б - зона каплі II

Таблиця 4.1.3.5

**Хімічний і фазовий склад зони II каплі сплаву NiCrBSiC
на поверхні ZrB₂**

Спектр	Хімічний склад, ат. %						Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	
№ 1	20.2	0.3	0.4	2.6	-	Осн.	Ni ₃ B
№ 2	0.8	2.8	17.3	3.4	5.9	Осн.	Ni ₃ Si ₂
№ 3	-	-	9.2	3.2	12.6	Осн.	Ni
№ 4	38	3.2	0.8	56.0	-	-	Cr ₅ B ₃

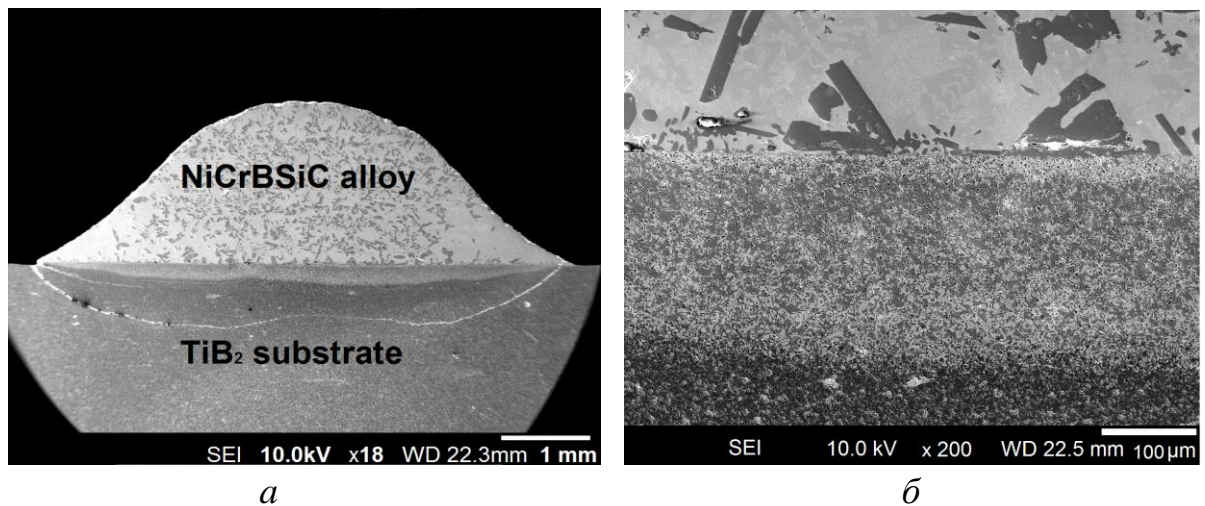
Слід зазначити, що керамічна підкладка ZrB₂ містить деяку кількість Si₃N₄, що використовується як добавка для інтенсифікації процесу спікання. В процесі змочування Si₃N₄ бере участь в процесах контактної взаємодії підкладки з самофлюсівним сплавом. Зокрема, внаслідок розчинення Si₃N₄ збільшується концентрація Si в сплавах на основі Ni збільшується порівняно з вихідним складом сплаву. Крім того, нітроген, що утворився внаслідок розчинення Si₃N₄ бере участь в утворенні карбонітридів цирконію.

Одночасно зростає концентрація бору в сплаві за рахунок розкладання ZrB_2 і дифузії В в область каплі. Під час охолодження розчинність Si і В в Ni знижується, що призводить до утворення сполук Ni_3Si і Ni_3B як в перехідній зоні, так і в зоні каплі. Тому в перехідній зоні та зоні каплі поблизу границі контактної взаємодії було виявлено наявність фаз Ni_3Si та Ni_3B (рис. 4.1.3.7, табл. 4.1.3.3 спектри 1, 2), а не евтектик Ni– Ni_3B та Ni– Ni_3Si як у вихідному сплаві NiCrBSiC. (рис.4.1.1, табл. 4.1.1, спектри 3, 4).

Отже, в результаті контактної взаємодії в системі NiCrBSiC– ZrB_2 відбувається інтенсивна хімічна взаємодія між компонентами сплаву та тугоплавкої сполуки, що призводить до розчинення тугоплавкої підкладки та утворення нових сполук. Такий характер контактної взаємодії в системі NiCrBSiC– ZrB_2 є негативним з точки зору створення композиційного порошкового матеріалу для зносостійких газотермічних покриттів. При введенні дрібнодисперсної зміцнюючої домішки бориду цирконію в самофлюсівний сплав в процесі рідкофазного спікання відбудеться розчинення ZrB_2 в рідкій фазі та утворення нових сполук таких як борид хрому Cr_5B_3 та борид нікелю Ni_3B , а також можливе утворення карбиду цирконію ZrC. Необхідно відзначити той факт, що мікротвердість сполук Cr_5B_3 та Ni_3B значно нижча ніж у ZrB_2 . Окрім того, відбуватиметься окрихчення матеріалу за рахунок утворення великої кількості боридів та зменшення вмісту нікелю.

Таким чином, на основі проведених досліджень можна зробити висновок, що система NiCrBSiC– ZrB_2 характеризується активною хімічною взаємодією, що призведе до погіршення властивостей композиційного матеріалу, а тому використання бориду цирконію в якості зміцнюючої добавки до самофлюсівного сплаву є недоцільним.

Система NiCrBSiC– TiB_2 . На рис.4.1.3.13 наведено загальний вигляд зразка NiCrBSiC– TiB_2 після змочування. Для каплі системи NiCrBSiC– TiB_2 характерним є відсутність пор і включень сферичної форми, які спостерігались в каплях на підкладках з TiC та ZrB_2 . Очевидно, протягом 40 хв. процеси



a – капля та підкладка; *б* – зона контактної взаємодії

Рисунок 4.1.3.13 – Загальний вигляд зразка NiCrBSiC–TiB₂ після змочування:

флюсування і газовиділення в сплаві встигли завершитися. Як і в системах NiCrBSiC–TiC та NiCrBSiC–ZrB₂, в зоні тугоплавкої підкладки TiB₂ наявні тріщини, що виникли внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення дибориду титану та самофлюсівного сплаву. Так, коефіцієнт термічного розширення TiB₂ становить $(6.7-8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в інтервалі температур від 20 °C до 1000 °C [307]. Величина коефіцієнту теплового розширення самофлюсівних сплавів NiCrBSiC залежить від їх складу і дорівнює $(13-14) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [308].

Ширина зони контактної взаємодії становить 150–180 мкм і зменшується від центру до країв каплі. (рис. 4.1.3.13). Вивчення перехідної зони виявило гетерофазну структуру, що складається з зерен чорного, сірого та темно-сірого кольорів, що розподілені в матриці світло-сірого кольору.

На рис. 4.1.3.14 наведено зображення зони контактної взаємодії системи TiB₂–NiCrBSiC в характеристичному випроміненні. Бор рівномірно розподілений в матриці на основі нікелю, за винятком окремих затемнених ділянок, що свідчить про присутність у цих місцях другої фази на основі нікелю – у вигляді твердого розчину. Одночасна присутність хрому і бору в темно-сірих зернах свідчить про утворення в зоні контактної взаємодії боридів хрому. Фаза з високою концентрацією титану і бору відповідає дибориду титану.

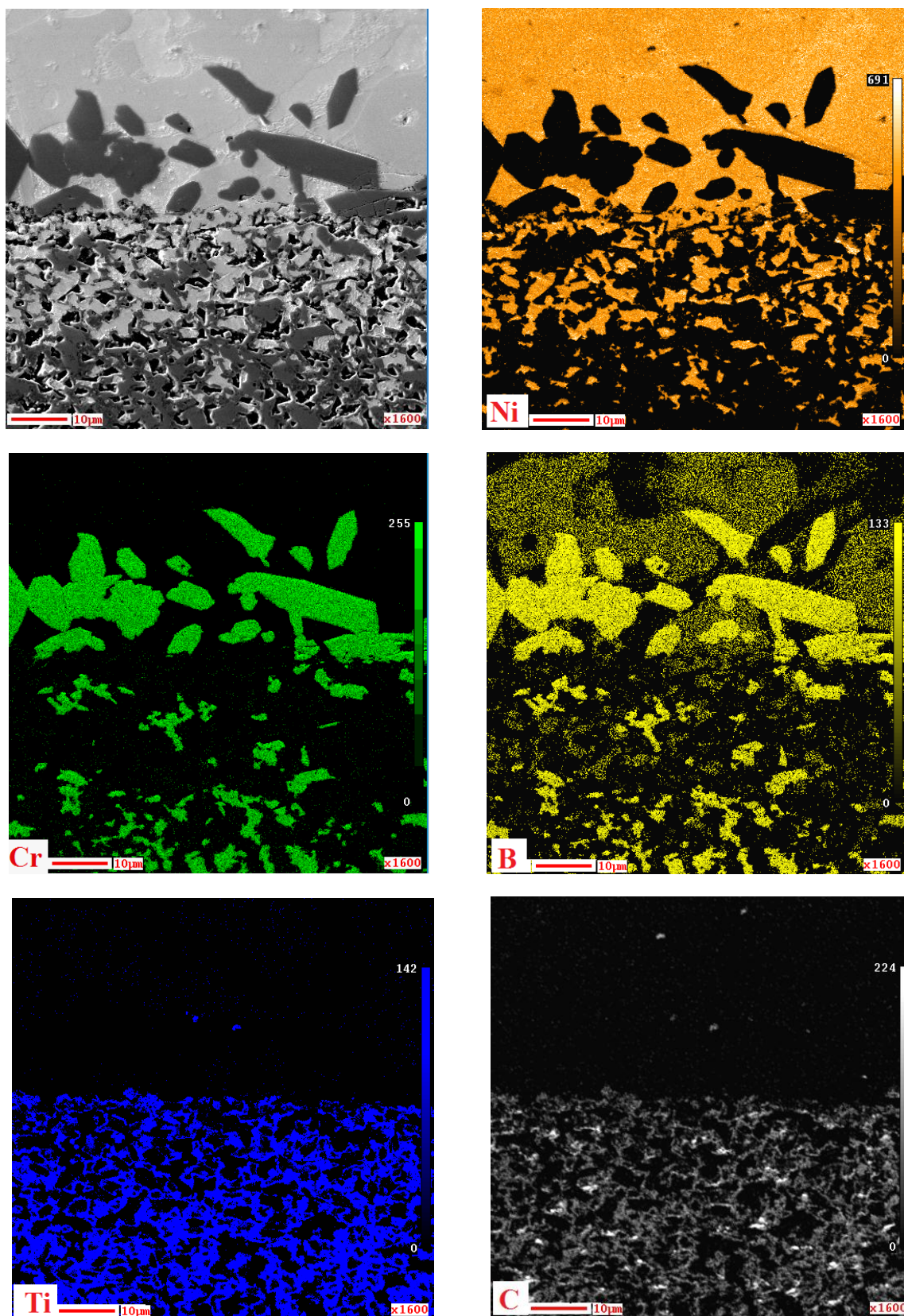


Рисунок 4.1.3.14 – Розподіл хімічних елементів в зоні контактної взаємодії системи NiCrBSiC–TiB₂ в характерному випромінненні

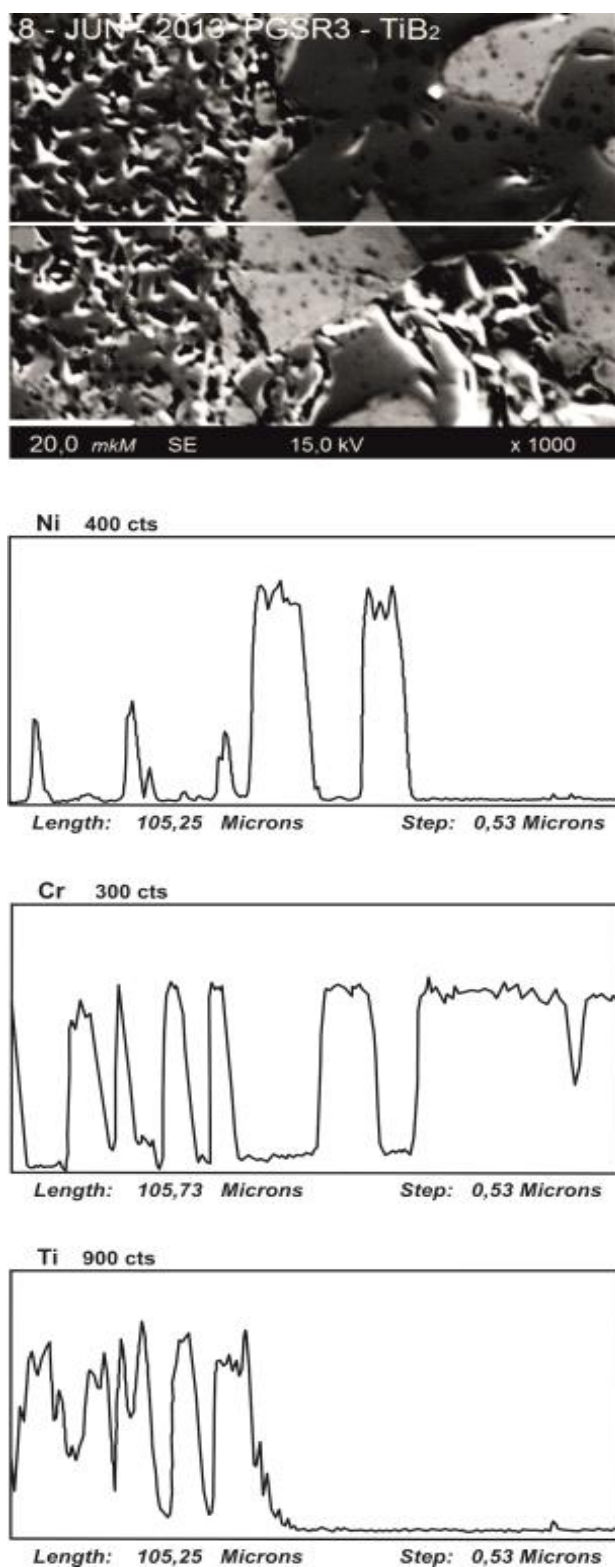


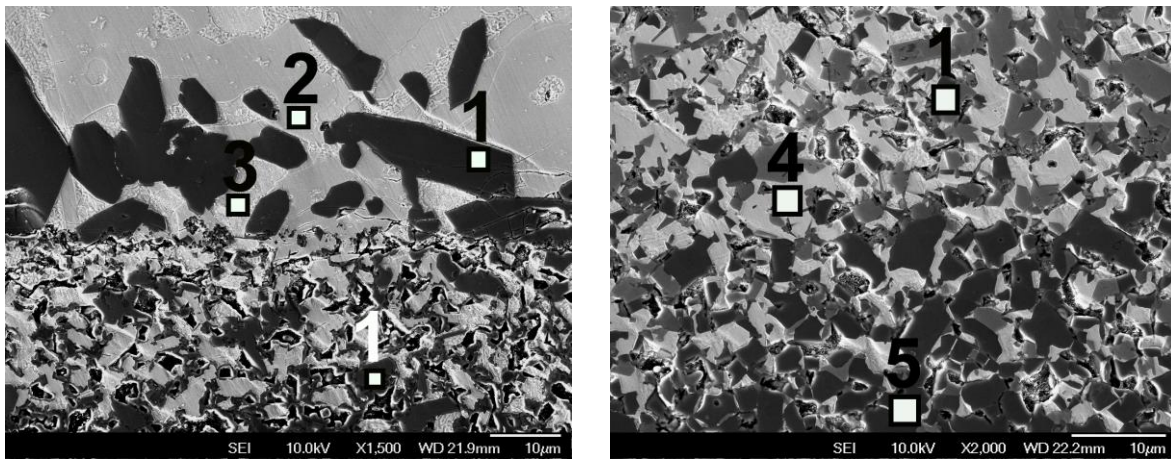
Рисунок 4.1.3.15 – Розподіл хімічних елементів в зоні контактної взаємодії системи NiCrBSiC–TiB₂

Також було виявлено наявність вуглецю в зоні контактної взаємодії, при цьому в перехідній зоні його концентрація значно вища, ніж в зоні каплі. Розподіл елементів вказує на проникнення Ni в керамічну підкладку, при цьому концентрація нікелю зменшується вглиб від границі зони взаємодії (рис. 4.1.3.15).

Отримані дані підтверджуються результатами мікрорентгено-спектрального аналізу. Зокрема, в перехідній зоні та в зоні каплі вздовж межі контактної взаємодії було виявлено зерна бориду хрому Cr_5V_3 (рис. 4.1.3.16, табл. 4.1.3.6, спектри 1). Склад світло-сірої фази змінюється по глибині зони контактної взаємодії від каплі до керамічної підкладки TiV_2 . В перехідній зоні з боку каплі виявлено наявність евтектик Ni-Ni₃V (рис. 4.1.3.16, табл. 4.1.3.6, спектр 2) і Ni-Ni₃Si (рис. 4.1.3.16, табл. 4.1.3.6, спектр 3). З боку керамічної підкладки було виявлено фазу, що містить Ni (66 ат.%), V (13 ат.%), Ti (12,4 ат.%), C (8,5 ат.%) (рис. 4.1.3.16, табл. 4.1.3.6, спектр 4). Зерна чорного кольору, виявлені в перехідній зоні з боку керамічної підкладки, за даними МРСА є диборидом титану (рис. 4.1.3.16, табл. 4.1.3.6, спектр 5). Характерним є те, що в перехідній зоні, на границі твердої і рідкої фаз зерна TiV_2 практично відсутні, що свідчить про інтенсивну взаємодію дибориду титану і хрому з утворенням бориду хрому.

При розчиненні підкладки TiV_2 у розплав на основі нікелю з'являються вільні атоми бору та титану. Бор приймає участь в утворенні боридів хрому в перехідній зоні. Крім цього, бор дифундує в зону каплі, внаслідок чого створюються сприятливі умови для утворення зерен бориду хрому вздовж межі контактної взаємодії. Слід відмітити, що розмір утворених на межі контактної взаємодії зерен Cr_5V_3 становить 20–40 мкм. Титан, що утворився при розчиненні TiV_2 переходить в розплав на основі нікелю і реагує з Ni, V і C (рис. 4.1.3.16, табл. 4.1.3.6, спектр 5), деяка кількість Ti дифундує в область каплі (рис. 4.1.3.16, табл. 4.1.3.6, спектр 3).

Мікротвердість перехідної зони уздовж границі досить висока. Її середнє значення знаходиться в межах $22,2 \pm 0,1$ ГПа, що значно вище, ніж у чистого борида хрому.

*a**б*

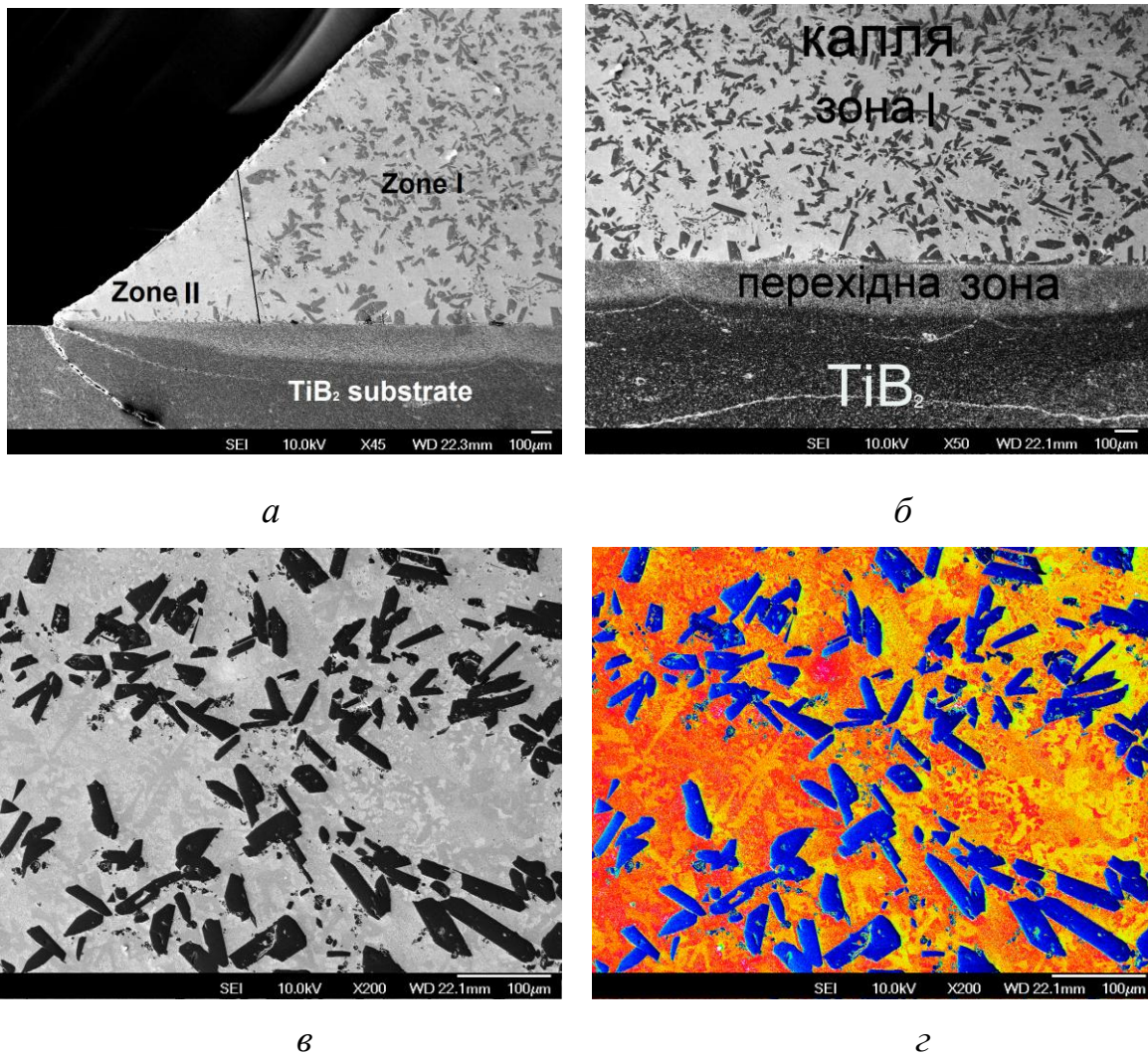
a – з боку каплі; *б* – з боку підкладки

Рисунок 4.1.3.16 – Структура зони контактної взаємодії в системі NiCrBSiC – TiB₂

Таблиця 4.1.3.6 – Хімічний і фазовий склад структурних складових зони контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–TiB₂

Спектр	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	
№ 1	38.9	4.8	-	-	56.3	-	-	Cr ₅ B ₃
№ 2	21	-	1.7	3.5	-	3.8	Осн.	Ni–Ni ₃ B
№ 3	2.5	-	8.5	5	-	0.9	Осн.	Ni–Ni ₃ Si
№ 4	13	8.5	1.2	12.4	-	5.4	Осн.	Ni ₃ B, Ti, C
№ 5	60.6	-	1.4	38.0	-	-	-	TiB ₂

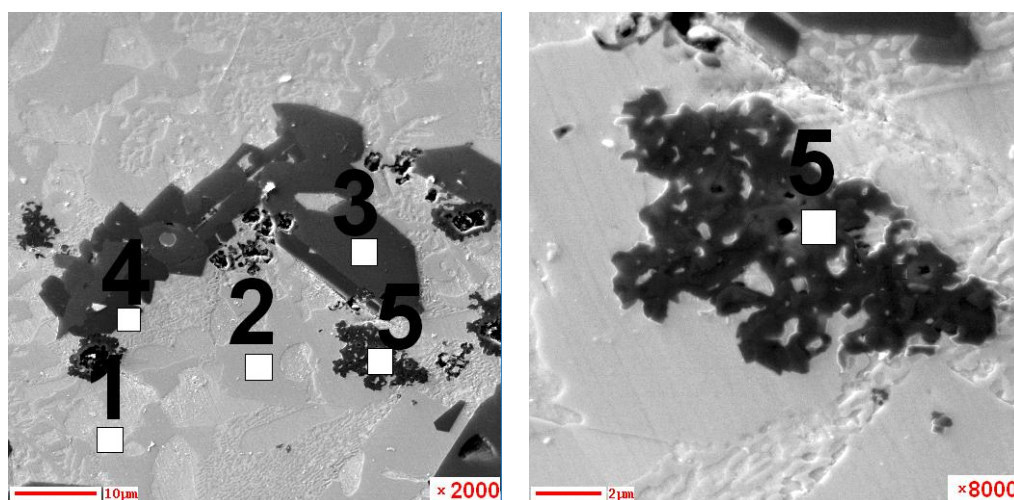
Дослідження каплі системи NiCrBSiC–TiB₂ виявили наявність двох підзон, які відрізняються структурою: зона каплі I в центральній частині каплі і зона каплі II по краях каплі (рис. 4.1.3.17 *a, б*). Зона каплі I характеризується гетерофазною структурою, що складається з світло-сірої матриці на основі Ni та зерен зміцнюючі фаз (рис. 4.1.3.17 *в, г*). Методом МРСА аналізу в матриці каплі було



a – загальний вигляд; *б* – загальний вигляд капли в зоні I;
в, г – структура капли в зоні I в характеристичному випроміненні
 Рисунок 4.1.3.17 – Структура капли в системі NiCrBSiC–TiB₂

виявлено наявність двох типів евтектики: Ni–Ni₃V (рис. 4.1.3.18, табл. 4.1.3.7, спектр 1) та Ni–Ni₃Si₂ (рис. 4.1.3.18, табл. 4.1.3.7, спектр 2). Виявлено, що матриця на основі нікелю також містить деяку кількість розчиненого Fe (<4 ат.%), Cr (<2,5 ат.%) Вміст Ti в Ni-матриці становить менше 3 ат.%. Слід зазначити, що завдяки формуванню евтектичної структури мікротвердість матриці на основі Ni досягає 6–7 ГПа.

В зоні I капли виявлено численні включення бориду хрому сірого кольору розміром до 20 мкм. (рис. 4.1.3.18, табл. 4.1.3.7, спектр 3), їх мікротвердість становить 20–22 ГПа.



а

б

а – формування боридів хрому; б – включення карбїду титану;
Рисунок 4.1.3.18 – Структура каплі системи NiCrBSiC–TiB₂ в зоні I

Таблиця 4.1.3.7 – Хімічний і фазовий склад структурних складових
зони каплі системи NiCrBSiC–TiB₂

Спектр	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	
№ 1	8-20	-	1.2	2.4	-	3.8	Осн.	Ni–Ni ₃ B
№ 2	2.5	-	8.5-17	-	1.8	6	Осн.	Ni–Ni ₃ Si
№ 3	37.9	1.2	-	-	57.2	-	-	Cr ₅ B ₃
№ 4	17.2	28	-	19.6	35.2	-	-	Cr(Me) ₂₃ C(B) ₆
№ 5	-	45.6	-	54.4	-	-	-	TiC

Крім того, в зоні каплі I було виявлено фазу темно-сірого кольору з мікротвердістю 16–18 ГПа, яка утворюється на зернах бориду хрому, як показано на рис. 4.1.3.18 а. Згідно даних МРСА, ця фаза містить 17.2 ат.% В, 28 ат.% С, 35 ат.% Сr, 20 ат.% Тi (рис. 4.1.3.18, табл. 4.1.3.7, спектр 4), що дозволяє ідентифікувати її як Cr(Me)₂₃C(B)₆. Крім того, в зоні каплі I було виявлено окремі включення фази TiC (рис. 4.1.3.18, табл. 4.1.3.7, спектр 5), які,

імовірно утворилися при охолодженні сплаву внаслідок зменшення розчинності компонентів (титану та вуглецю) в нікелі.

Зона II розташована вздовж краю каплі і відрізняється відсутністю великих зерен бориду хрому. Фактично, структура каплі в зоні II подібна до матриці зони I і складається з евтектик Ni-Ni₃B і Ni-Ni₃Si. На межі металевого сплаву і кераміки в зоні II, як і в зоні I, було виявлено утворення зерен бориду хрому розміром до 15 мкм.

На основі отриманих результатів процес контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–TiB₂ можна пояснити наступним чином. Перш за все, необхідно відзначити, що розтікання сплаву NiCrBSiC відбувається переважно по краю розплавленої каплі, але при цьому її висота залишається незмінною протягом усього часу змочування. Як зазначалося раніше, структура вихідного сплаву NiCrBSiC складається з боридів та карбоборидів, розподілених у матриці на основі Ni (рис. 4.1.1). При 1100 °C матриця на основі Ni розплавляється, утворюючи каплю на підкладці TiB₂, тоді як тугоплавкі сполуки хрому залишаються в твердому стані. Можна припустити, що зерна бориду хрому в структурі сплаву діють як каркас, який утримує розплав на основі Ni в межах каплі і запобігає його розтіканню по повверхні керамічної підкладки. Розтікання сплаву NiCrBSiC відбувається уздовж краю каплі за рахунок взаємодії керамічної підкладки з розплавленою матрицею сплаву на основі Ni. Зокрема, виявлено, що сплав на основі Ni проникає в підкладку з дибориду титану і взаємодіє з нею, що призводить до розчинення TiB₂. Титан і бор, що виділяються при розчиненні дибориду титану, реагують з розплавом на основі Ni, що призводить до утворення багатофазної структури перехідної зони.

Крім того, деяка кількість Ti дифундує в зону каплі, розчиняється в матриці на основі нікелю, а потім утворює нові сполуки – Cr(Ti)₂₃C(B)₆ і TiC (рис. 4.1.3.18, табл. 4.1.3.7, спектри 4, 5). Як було показано в дослідженнях проф. А. Пассероне [237], додавання невеликих кількостей Ti в розплав на основі нікелю покращує змочування тугоплавких боридів.

Бор, що утворився при розчиненні дибориду титану, вступає в взаємодію з хромом, що розчинений в матриці сплаву на основі нікелю. Це призводить до утворення зерен боридів хрому в перехідній зоні та в зоні каплі вздовж межі контактної взаємодії.

Слід зазначити, що вихідний порошок сплаву NiCrBSiC містить 13–14 мас.% хрому, що призводить до активного утворення боридів та карбоборидів хрому при плавленні порошку. Під час плавлення порошку хром взаємодіє з бором та вуглецем, що також входять до складу сплаву, внаслідок чого утворюються бориди та карбобориди хрому (рис. 4.1.1, табл. 4.1.1, спектри 1, 2). Матриця вихідного сплаву на основі нікелю містить до 7 ат.% розчиненого хрому і не містить бору (рис. 4.1.1, табл. 4.1.1, спектри 3, 4). Після змочування сплавом тугоплавкої підкладки TiB_2 вміст хрому в нікелевій матриці зменшився до 2 ат.% (рис. 4.1.3.17, табл. 4.1.3.18, спектри 1, 2). Разом з тим встановлено, що під час змочування відбувається збагачення боридів хрому хромом: зерна боридів хрому вихідного сплаву містять близько 48 ат.% Cr і 48 ат.% B, що відповідає фазі CrB (рис. 4.1.1, табл. 4.1.1, спектр 1), після змочування в структурі каплі виявлено включення Cr_5B_3 , що містять з 57 ат.% Cr і 38 ат.% B (рис. 4.1.3.18, табл. 4.1.3.17, спектр 3). Крім того, під час проведення змочування збільшується розмір боридів хрому від 10–15 мкм (рис. 4.1.1) до 20–30 мкм (рис. 4.1.3.18). Отже, внаслідок взаємодії включень боридів CrB з Cr, розчиненим у матриці на основі Ni, в зоні каплі I відбувається утворення боридів хрому Cr_5B_3 .

Однак, як показано на рис. 4.1.3.16, зерна бориду хрому розміром 5–15 мкм розташовані вздовж межі контактної взаємодії металевого сплаву і кераміки як в зоні каплі I, так і в II. Слід зазначити, що зона каплі II утворюється внаслідок розтікання розплаву на основі Ni на підкладці TiB_2 , а тому в початковий момент змочування не містить боридів хрому. Можна припустити, що в процесі змочування відбувається сегрегація хрому з розплаву на основі Ni до керамічної підкладки, де Cr вступає в взаємодію з B, утвореним при розчиненні TiB_2 , що призводить до утворення включень Cr_5B_3 вздовж межі контактної взаємодії. Ці результати узгоджуються з серією досліджень щодо взаємодії

тугоплавких боридів з металевими сплавами. Зокрема, за даними робіт [237], хром, розчинений у сплаві на основі Ni є міжфазно-активним елементом, який інтенсифікує процеси розтікання і змочування дибориду титану. З іншого боку, Cr інтенсивно взаємодіє з диборидами перехідних металів, що призводить до їх розчинення та утворення нових сполук [309].

Таким чином, включення бориду хрому в системі NiCrBSiC–TiB₂ утворюються двома шляхами:

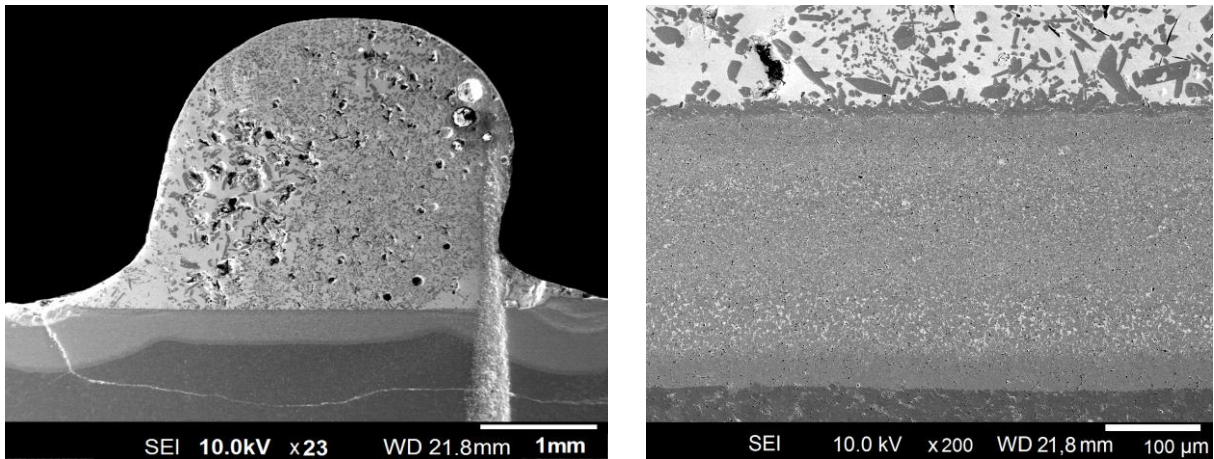
- in situ, безпосередньо в сплаві шляхом хімічної реакції між бором і хромом, як основних високореактивних компонентів самофлюсівного сплаву;
- шляхом хімічних реакцій між хромом, розчиненим у сплаві на основі Ni, і бором, що утворюється внаслідок розчинення TiB₂.

Ці спостереження добре узгоджуються з термодинамічними розрахунками, які підтверджують, що взаємодія в системі NiCrBSiC–TiB₂ супроводжується утворенням фаз Cr₅B₃ і Ni₃B:



Таким чином, процес контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–TiB₂ відбувається шляхом просочення керамічної підкладки сплавом на основі нікелю з одночасним утворенням нових хімічних сполук (переважно Cr₅B₃ і Ni₃B) з високою мікротвердістю.

Система NiCrBSiC–CrB₂. Незважаючи на малий контактний кут змочування в системі NiCrBSiC–CrB₂, капля зберігає форму і розтікання відбувається лише по краю каплі (рис. 4.1.3.19 а). Як і в раніше розглянутих системах, в керамічній підкладці CrB₂ наявні тріщини, що утворились при охолодженні зразка внаслідок різних коефіцієнтів термічного розширення самофлюсівного сплаву та керамічної підкладки з CrB₂.

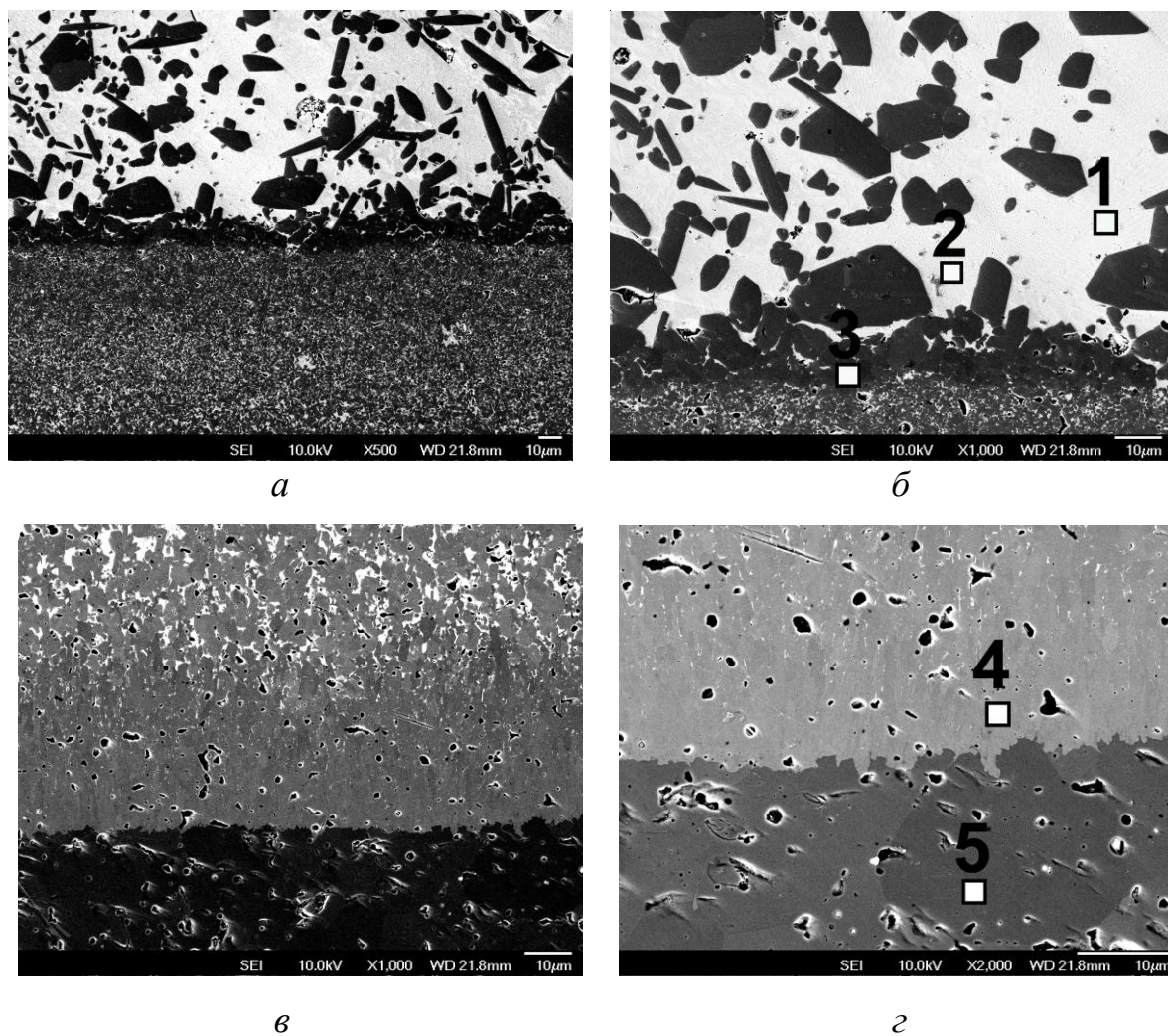
*a**б*

a – капля та підкладка; *б* – зона контактної взаємодії

Рисунок 4.1.3.19 – Загальний вигляд зразка NiCrBSiC–CrB₂ після змочування:

Глибина зони взаємодії в системі NiCrBSiC–CrB₂ найбільша зі всіх розглянутих систем і становить 300 – 400 мкм, що свідчить про активну взаємодію між каплею і тугоплавкою підкладкою. Слід відзначити, що в даному випадку глибина зони взаємодії збільшується не по центру, а по краях каплі (рис. 4.1.3.19 *a*).

Зона взаємодії в системі NiCrBSiC–CrB₂ утворюється внаслідок проникнення металевого сплаву на основі нікелю в керамічну підкладку металевим сплавом що підтверджується даними МРСА (рис. 4.1.3.20, табл. 4.1.3.8, спектри 1, 2), та розподілом елементів в характеристичному випроміненні (рис. 4.1.3.21). Включення сірого кольору являють собою бориди хрому з різним співвідношенням хрому та бору (рис. 4.1.3.20, табл. 4.1.3.8, спектри 3–5). Методом МРСА встановлено, що вміст хрому в боридах хрому варіюється по глибині перехідної зони. На межі зони взаємодії з каплею утворюються бориди хрому з вмістом хрому 56–62 ат%, що відповідає боридам Cr₂V і Cr₅V₃ (рис. 4.1.3.20, табл. 4.1.3.8, спектр 3). В боридах хрому розчиняються вуглець (до 4 ат%) та кремній (до 4 ат.%). Вміст хрому в боридах зменшується в напрямку до керамічної підкладки. В центральній частині зони взаємодії виявлено бориди хрому CrV, що містять 49–51 ат.% Cr. (рис. 4.1.3.20, табл. 4.1.3.8, спектр 4). В зоні взаємодії на межі з керамічною підкладкою CrB₂ (рис. 4.1.3.20, табл. 4.1.3.8, спектр 5) борид хрому CrV утворює суцільну підзону.



a, б – верхня межа; *в, г* – нижня межа

Рисунок 4.1.3.20 – Структура зони контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–CrB₂

Таблиця 4.1.3.8 – Хімічний і фазовий склад структурних складових зони контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–CrB₂

Спектр	Хімічний склад, ат. %						Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	
№ 1	21-23	1.3-1.5	1.2	-	4.9	Осн.	Ni -Ni ₃ B
№ 2	8.0	-	17.3	-	1.3	73.4	Ni Ni ₃ Si
№ 3	36.2	4.0	3.7	56.1	-	-	Cr ₂ B – Cr ₅ B ₃
№ 4	49.4	-	-	51.4	-	1.2	CrB
№ 5	68.6	-	1.3	30.1	-	-	CrB ₂

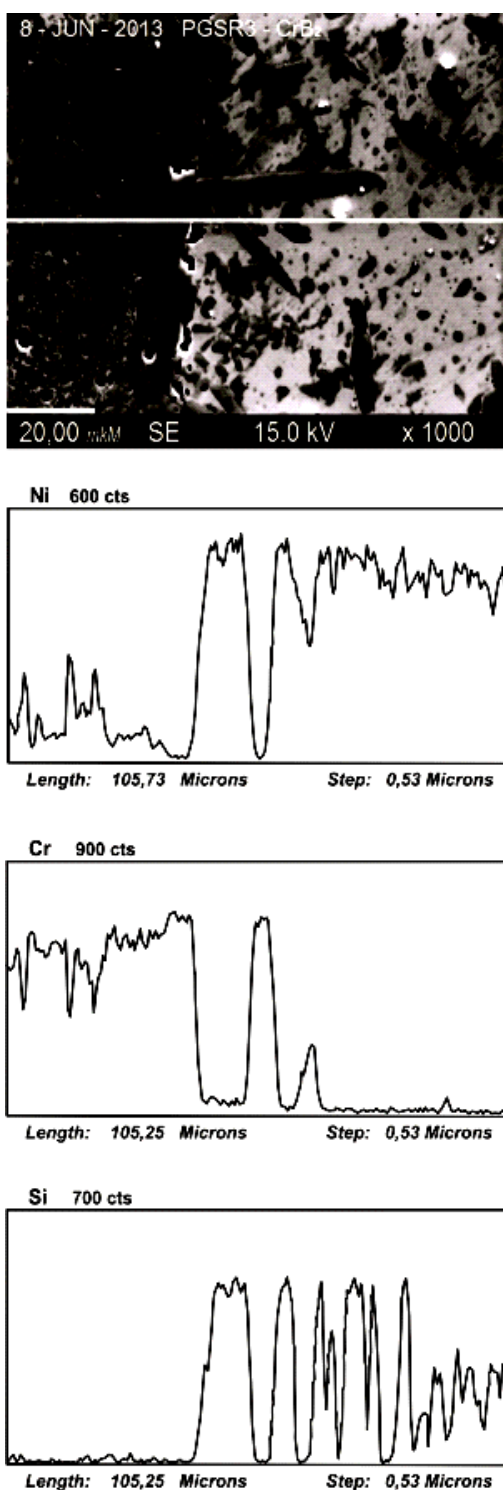
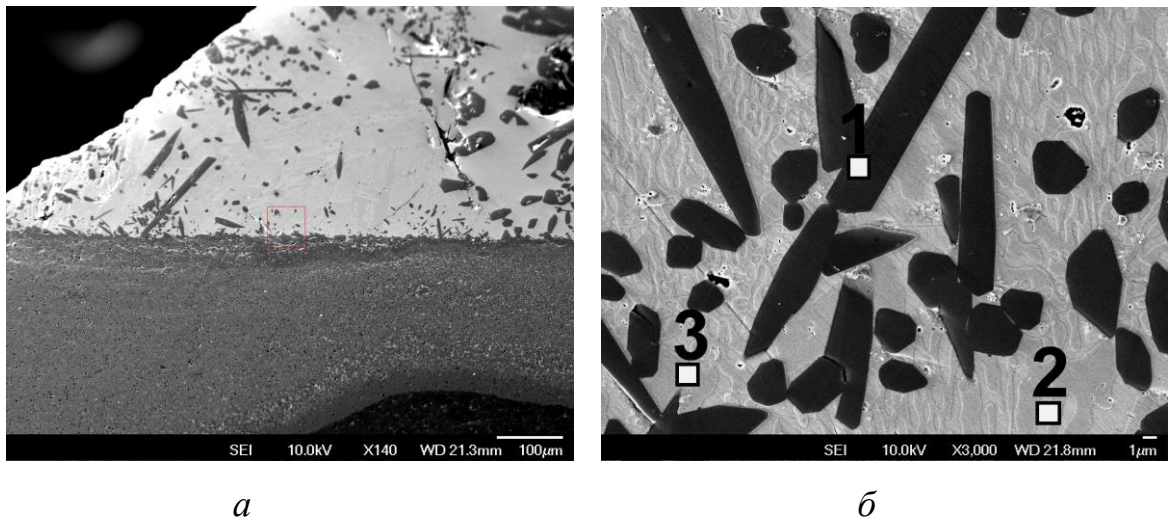


Рисунок 4.1.3.21 – Розподіл хімічних елементів в зоні контактної взаємодії системи NiCrBSiC–CrB₂.

На основі отриманих даних можна зробити висновок, що в системі NiCrBSiC–CrB₂ відбувається інтенсивна хімічна взаємодія, що призводить до розчинення підкладки і перетворення CrB₂ у нижчі бориди CrB – Cr₂B. Мікротвердість перехідної зони нижче, ніж у підкладки (18–21 ГПа) і перебуває в межах 14–15 ГПа.

Капля системи NiCrBSiC–CrB₂ характеризується гетерофазною структурою, що складається з включень боридів хрому (рис. 4.1.3.21, табл. 4.1.3.9, спектр 1) та матриці на основі нікелю (рис. 4.1.3.21, табл. 4.1.3.9, спектри 2, 3). В результаті вивчення структури каплі виявлено, що внаслідок контактної взаємодії концентрація хрому в матриці каплі знижується до 0 (рис. 4.1.3.20, табл. 4.1.3.8, спектри 2, 3).



a – центральній частині каплі; *б* – по краю каплі

Рисунок 4.1.3.21 – Структура каплі в системі NiCrBSiC–CrB₂

Таблиця 4.1.3.9 – Хімічний і фазовий склад структурних складових зони контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–CrB₂

Спектр	Хімічний склад, ат. %						Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	
№ 1	37.4	1.3	-	61.3	-	-	Cr ₅ B ₃
№ 2	8.0	-	17.3	-	1.3	73.4	Ni–Ni ₃ Si
№ 3	21-23	1.3-1.5	1.2	-	4.9	Осн.	Ni –Ni ₃ B

В системі NiCrBSiC–CrB₂, як і у випадку NiCrBSiC–TiB₂, спостерігається ріст кристалів бориду хрому від межі зони взаємодії та каплі, що зв'язано з взаємодією хрому, що є компонентом сплаву, з підкладкою (рис. 4.1.3.20 б). Але, на відміну від раніше розглянутих систем, по краях каплі системи NiCrBSiC–CrB₂ формується структура, що крім евтектик Ni–Ni₃Si і Ni–Ni₃B, містить значну кількість включень боридів хрому сірого кольору, які утворилися в процесі взаємодії компонентів самофлюсівного сплаву з керамічною підкладкою CrB₂.

На основі проведених досліджень, можна зробити висновок, що в системі NiCrBSiC–CrB₂ відбувається розчинення зерен CrB₂ по їх межах з одночасним просоченням кераміки сплавом. При цьому внаслідок взаємодії хрому з диборидом хрому створюються нові сполуки – нижчі бориди хрому CrB та Cr₂B, які мають мікротвердість нижчу, ніж у CrB₂. Отже, в процесі контактної взаємодії в системі NiCrBSiC–CrB₂ відбуваються зміни складу кераміки, які призводять до зниження мікротвердості композиту і носять непередбачуваний характер. Саме тому використання добавок бориду хрому для зміцнення самофлюсівного сплаву NiCrBSiC є недоцільним.

Таким чином, в результаті проведених досліджень по вивченню кінетики змочування та особливостей контактної взаємодії в системах «самофлюсівний сплав NiCrBSiC–MeB₂» встановлено, що самофлюсівний сплав на основі нікелю NiCrBSiC (ПГСП-3) змочує TiC, ZrB₂, TiB₂, CrB₂ з утворенням контактних кутів змочування менше 90°. Найменший кут $\theta = 17^\circ$ в системі ПГСП-3–CrB₂, найбільший – $\theta = 49^\circ$ в системі ПГСП-3–TiC. В системах NiCrBSiC–TiC, ZrB₂, TiB₂, CrB₂ має місце взаємодія сплаву NiCrBSiC з матеріалом підкладки з TiC, ZrB₂, TiB₂, CrB₂, що призводить до утворення нових сполук. При цьому міжфазно активним елементом в усіх системах є хром, який на границі розділу твердої та рідкої фаз утворює бориди хрому, що сприяє кращому змочуванню.

Для розробки композиційних матеріалів для нанесення покриттів перспективною є система NiCrBSiC–TiB₂. Значні зміни структури і фазового

складу відбуваються обмежені контактною зоною глибиною 20–50 мкм. При цьому взаємодія в системі відбувається з утворенням нових сполук (боридів хрому та складних карбоборидів титану-хрому), мікротвердість яких значно вища ніж у боридів і карбідів в вихідному сплаві, а отже, вони сприятимуть збільшенню зносостійкості композиційних матеріалів.

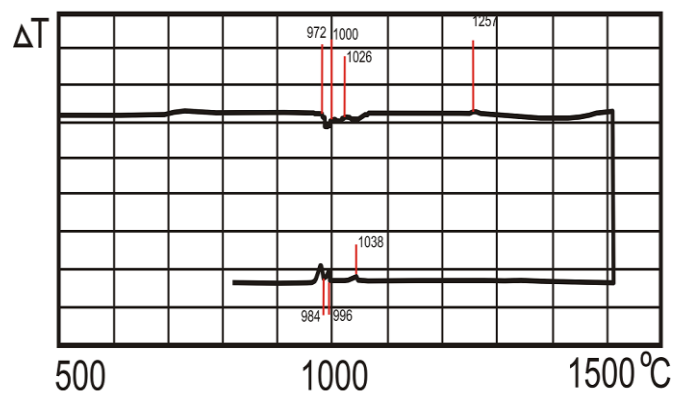
4.2 Особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів НХТБ системи NiCrBSiC-TiB₂

В системі NiCrBSiC–TiB₂ відбувається хімічна взаємодія між компонентами тугоплавкої сполуки та металевого сплаву, що призводить до формування нових хімічних сполук. Отже, на формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів системи NiCrBSiC–TiB₂ впливатиме співвідношення металевого сплаву та тугоплавкої сполуки. З метою вивчення кількості зміцнюючих добавок дибориду титану в концентраційному діапазоні 10–40 % на особливості формування структурно-фазового складу композитів на основі самофлюсівного сплаву в роботі застосовували метод диференційно-термічного аналізу для виявлення характерних температурних областей фазоутворення в системі NiCrBSiC–TiB₂ [310].

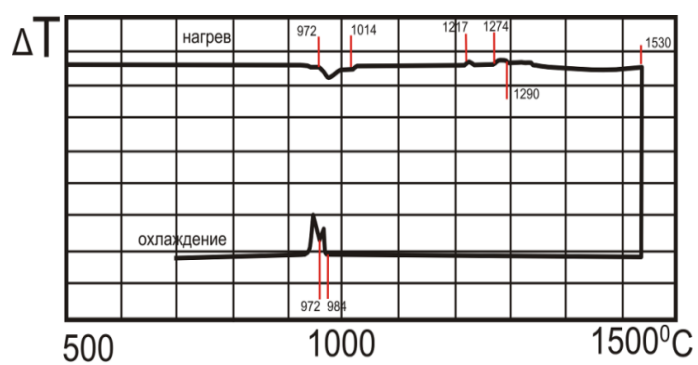
В рамках роботи було приготовано суміші порошків: NiCrBSiC–10%TiB₂, NiCrBSiC–20%TiB₂, NiCrBSiC–40%TiB₂. Отриману шихту брикетували під тиском в сталевій прес-формі, після чого поміщали їх в алундові тиглі і проводили ДТА аналіз на установці ВДТА-8М. Для пояснення результатів ДТА-аналізу в роботі проводили детальні дослідження структури спечених зразків.

На рис. 4.2.1 наведено ДТА-криві нагрівання та охолодження для самофлюсівного сплаву NiCrBSiC та композиційних матеріалів NiCrBSiC–10%TiB₂, NiCrBSiC–20%TiB₂, NiCrBSiC–40%TiB₂.

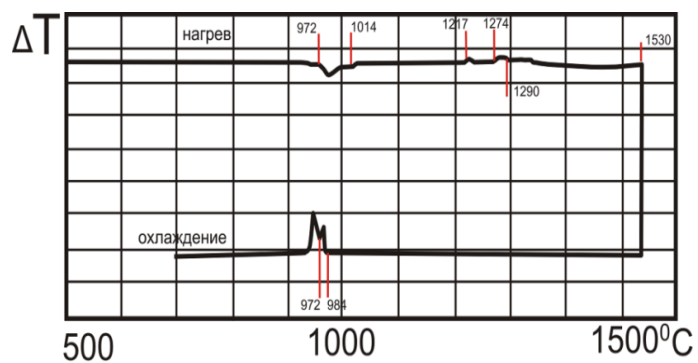
Самофлюсівний сплав NiCrBSiC являє собою багатокомпонентну систему на основі нікелю з добавками таких легуючих елементів як хром (16%), бор (2,7%), кремній (3,2%), вуглець (0,75%), залізо (до 5%). Бор і кремній утворюють з нікелем і хромом легкоплавкі евтектики (Ni–Ni₃Si, Ni–Ni₃B) з



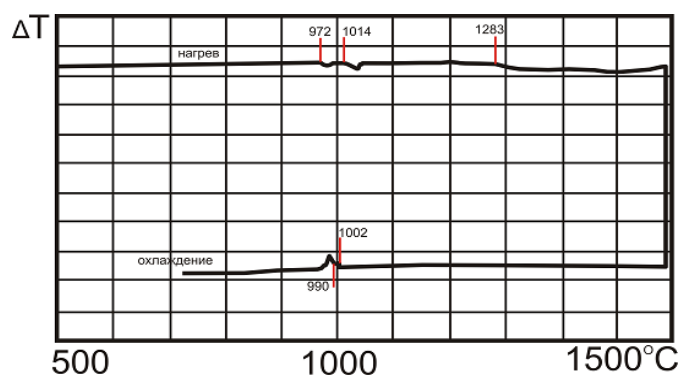
a



б



в



г

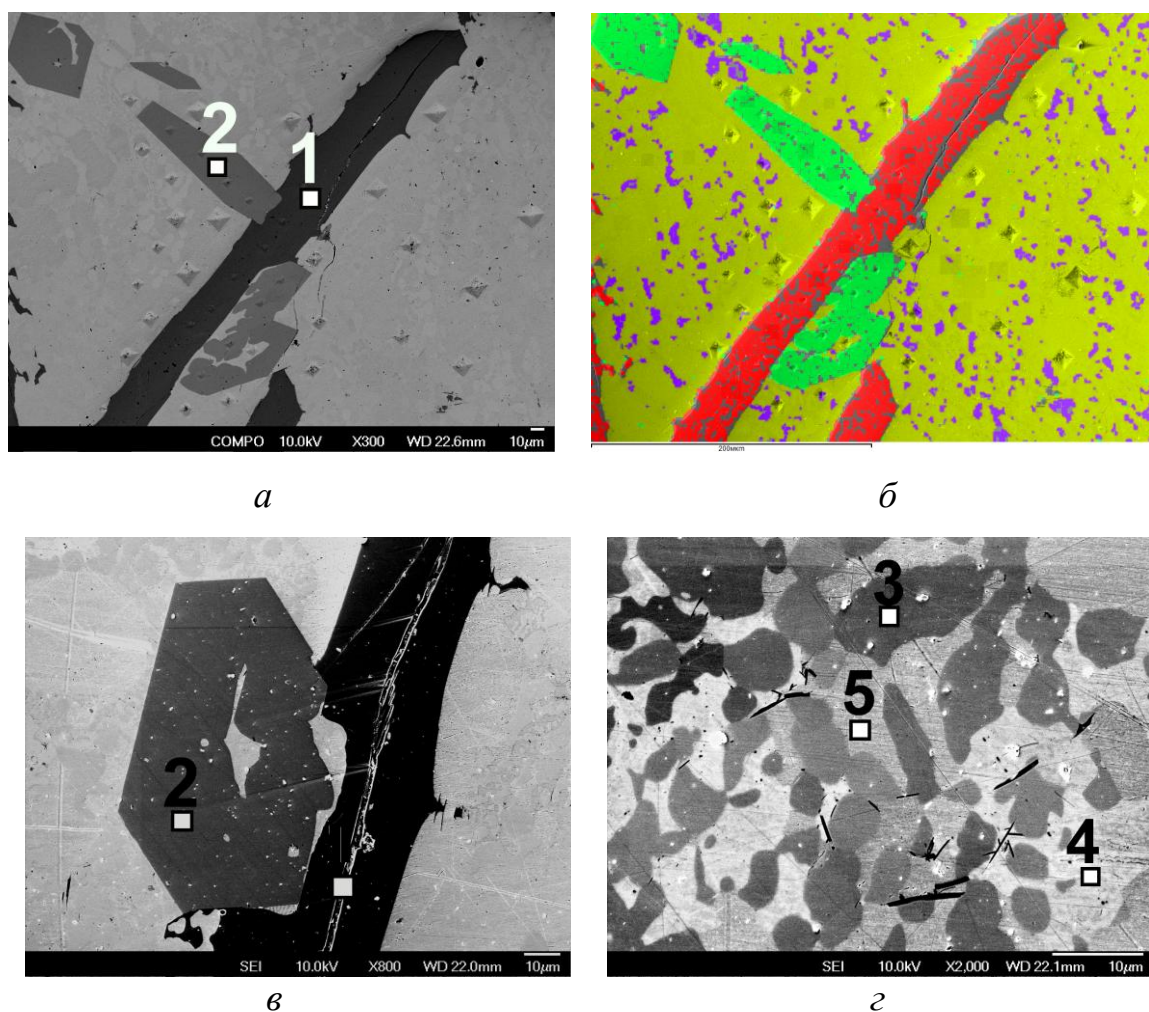
a – NiCrBSiC; *б* – НХТБ10; *в* – НХТБ20; *г* – НХТБ40

Рисунок 4.2.1 – Термограми композиційних матеріалів:

температурою плавлення 950–1080 °С. Основна структурна фаза сплаву – твердий розчин на основі нікелю. В результаті взаємодії хрому з бором та вуглецем можливе утворення карбідів (Cr_{23}C_7 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2), боридів (CrB , CrB_2 , Cr_3B_5) та карбоборидів хрому ($(\text{Ni,Fe})_3(\text{B,C})$). Загалом процеси формування структурно-фазового складу сплаву визначаються швидкістю нагрівання та охолодження сплаву. Тому для визначення особливостей фазоутворення в сплаві NiCrBSiC проводили ДТА в інтервалі температур до 1500 °С при різних швидкостях нагрівання та охолодження (20 град/хв і 80 град/хв).

Сплав NiCrBSiC. З рис. 4.2.1 видно, що плавлення сплаву NiCrBSiC розпочинається при температурі 972 °С і завершується при температурі 1070 °С, що пов'язано з наявністю в структурі сплаву легкоплавких евтектик Ni–Ni₃B та Ni–Ni₃Si. На ДТА-кривій нагріву процесу плавлення евтектичного сплаву відповідає розмитий ендотермічний пік в діапазоні температур 972–1070°С. При подальшому нагріванні сплаву до 1500 °С змін не відбувається. На ДТА кривій охолодження сплаву зафіксовано 3 піки, які відповідають екзотермічним ефектам при 1038 °С 996 °С і 984 °С. Тобто при охолодженні відбувається кристалізація трьох фаз. Слід відзначити, що зміна швидкості нагріву та охолодження сплаву не впливає суттєво на температури плавлення та початку кристалізації сплаву.

На рис. 4.2.2. представлено структуру самофлюсівного сплаву NiCrBSiC після ДТА при швидкості нагріву та охолодження 80 град/хв. Сплав характеризується гетерофазною структурою, що складається з матриці світло-сірого кольору, в якій розподілені включення сірого та темно-сірого кольору. Фаза темно-сірого кольору кристалізується в вигляді великих одновісних зерен. Мікротвердість таких включень становить 12.6 –14 ГПа, а їх розмір сягає 1 мм. За даними МРСА фаза темно-сірого кольору містить бор (42 ат.%) та хром (54 ат.%) (рис. 4.2.2, табл. 4.2.1, спектр 1), що відповідає сполуці Cr₅B₃. Включення сірого кольору мають дещо менші розміри – до 200 мкм, а їх мікротвердість становить 18 ГПа. За результатами МРСА цю фазу було ідентифіковано як карбоборид хрому (рис. 4.2.2, табл. 4.2.1, спектр 2).



a, б – загальний вигляд; *в* – зона формування тугоплавких сполук;
г – матриця сплаву

Рисунок 4.2.2 – Структура самофлюсівного сплаву NiCrBSiC після ДТА при швидкості нагріву/охолодження 20 град/хв

Таблиця 4.2.1 – Хімічний і фазовий склад сплаву NiCrBSiC

Спектр	Хімічний склад, ат. %						Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	
№ 1	42.8	3	-	54.2	-	-	Cr ₅ B ₃
№ 2	8.7	23	-	60.3	2.8	5.2	карбоборид хрому
№ 3	18	3.8	-	3.6	5.4	69.8	Ni ₃ B
№ 4	-	3.2	22.6	-	1.4	72.8	Ni ₃ Si
№ 5	-	2.9	8.2	3.6	6.5	78.8	Ni

В матриці сплаву було виявлено 3 фази: Ni₃B (рис. 4.2.2, табл. 4.2.1, спектр 3),

Ni_3Si (рис. 4.2.2, табл. 4.2.1, спектр 4) та твердий розчин хрому, кремнію та заліза в нікелі (рис. 4.2.2, табл. 4.2.1, спектр 5), що підтверджує наявність в сплаві легкоплавких евтектик $\text{Ni-Ni}_3\text{B}$ та $\text{Ni-Ni}_3\text{Si}$. За рахунок формування евтектичної структури мікротвердість матриці становить 6–7 ГПа. Результати досліджень структури сплаву методом РФА (4.2.3) та МРСА в характеристичному випроміненні (рис. 4.2.4) підтвердили формування боридів та карбоборидів хрому в матриці на основі нікелю.

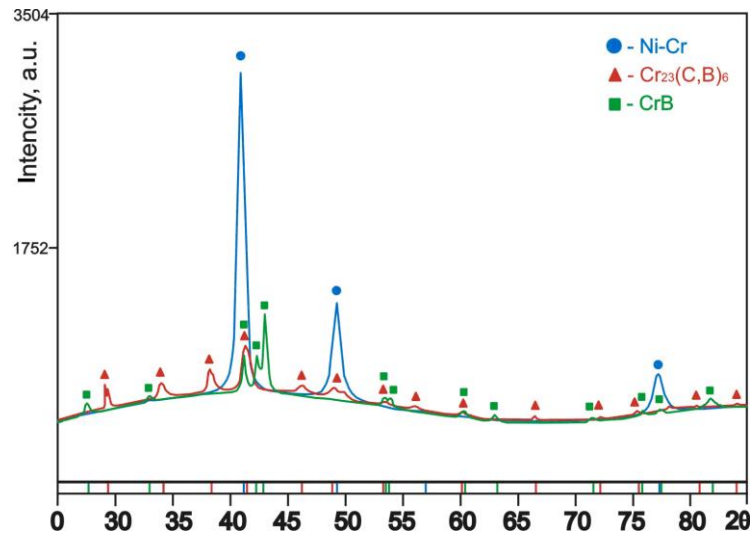


Рисунок 4.2.3 – Результати РФА сплаву NiCrBSiC після ДТА-аналізу

Методом січних встановлено, що в структурі сплаву після ДТА аналізу при швидкості нагрівання/охолодження 20 град/хв. тугоплавкі сполуки хрому становлять – 22 об%, а металева фаза – 78 об.%.

При збільшенні швидкості нагрівання/охолодження до 80 град/хв розміри зерен боридів та карбоборидів хрому в структурі сплаву NiCrBSiC зменшуються до 500–600 мкм (рис. 4.2.5). Крім того, при збільшенні швидкості охолодження самофлюсівного в його структурі спостерігаються численні зерна тугоплавких сполук хрому у вигляді дендритів розміром 50 -100 мкм. Це свідчить про те, що при підвищенні швидкості нагрівання/охолодження сплаву до 80 град/хв. процеси формування зерен боридів і карбоборидів хрому не встигають завершитися. При цьому фазовий склад сплаву NiCrBSiC залишається незмінним, що підтверджується даними РФА та МРСА.

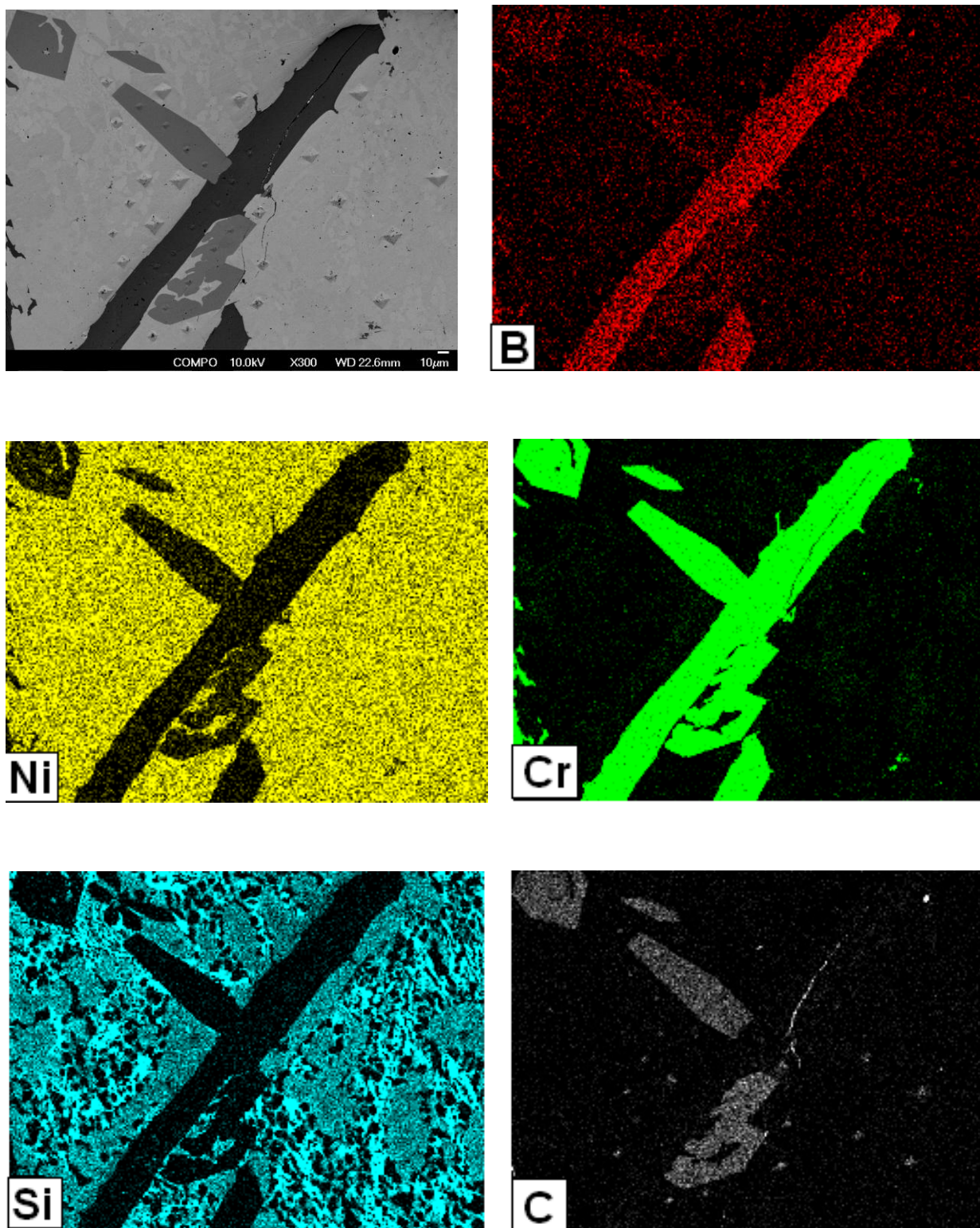
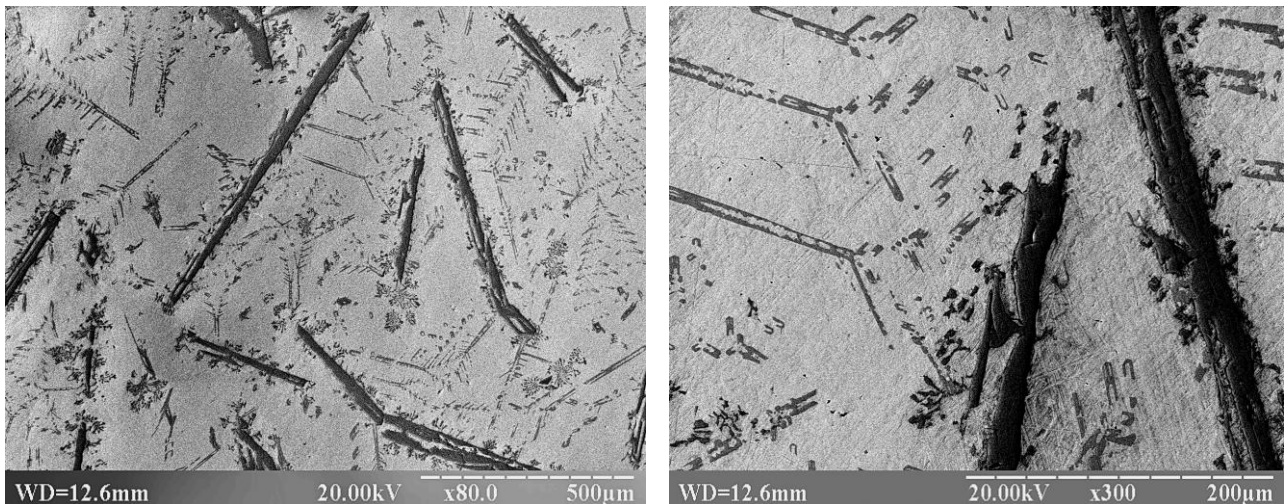


Рисунок 4.2.4 – Розподіл хімічних елементів в сплаві NiCrBSiC
в характерному випромінненні



a – загальний вигляд; *б* – зона формування тугоплавких сполук

Рисунок 4.2.5 – Структура самофлюсівного сплаву NiCrBSiC після ДТА при швидкості нагріву/охолодження 80 град/хв

З аналізу отриманих результатів ДТА та МРСА можна зробити висновок, що в інтервалі температур від 1038 °С до 960 °С відбувається кристалізація евтектик Ni–Ni₃B та Ni–Ni₃Si. В структурі сплаву після ДТА також наявні зерна тугоплавких сполук бориду та карбобориду хрому розміром від 50 мкм до 1 мм. Оскільки, в структурі вихідного порошку сплаву NiCrBSiC марки ПГ-СРЗ тугоплавкі сполуки хрому мають розмір до 1 мкм, можна зробити висновок, що в процесі нагрівання, а потім охолодження сплаву під час ДТА відбувається ріст зерен боридів та карбоборидів хрому, кількість яких визначається концентрацією хрому в сплаві. При цьому розмір зерен тугоплавкої сполук залежить від швидкості нагрівання/охолодження сплаву.

Система NiCrBSiC–10%TiB₂. Введення до самофлюсівного сплаву добавок дибориду титану в кількості 10% (композиційний матеріал НХТБ10) призводить до змін термоэффектів на ДТА кривих. Як видно з наведених на рис. 4.2.1 дериваторам, на кривій нагріву композиційного матеріалу НХТБ20 так само як і для самофлюсівного сплаву NiCrBSiC присутній ендотермічний пік в температурному інтервалі 972–1014 °С. На кривій нагріву композиту НХТБ10 також спостерігається екзотермічний пік при температурі 1217 °С. Оскільки на

кривій нагріву самофлюсівного сплаву цей пік відсутній, можна припустити, що його поява на кривій нагріву зразка НХТБ10 пов'язана з утворенням нових фаз за участю компонентів, що утворилися при розчиненні TiB_2 . На кривій охолодження композиту НХТБ10 спостерігаються екзотермічні піки при температурах 1050 °С, 984 °С та 972 °С.

Структура композиційного матеріалу НХТБ10 складається з матриці, в якій розподілені зерна тугоплавких сполук (рис. 4.2.6). Методом МРСА в структурі композиційного матеріалу було виявлено зерна бориду хрому та складного карбобориду хрому-титану (рис. 4.2.6, табл. 4.2.2, спектри 1 і 2). Зерна бориду хрому мають розмір 15–50 мкм, а їх мікротвердість становить 16 ГПа.

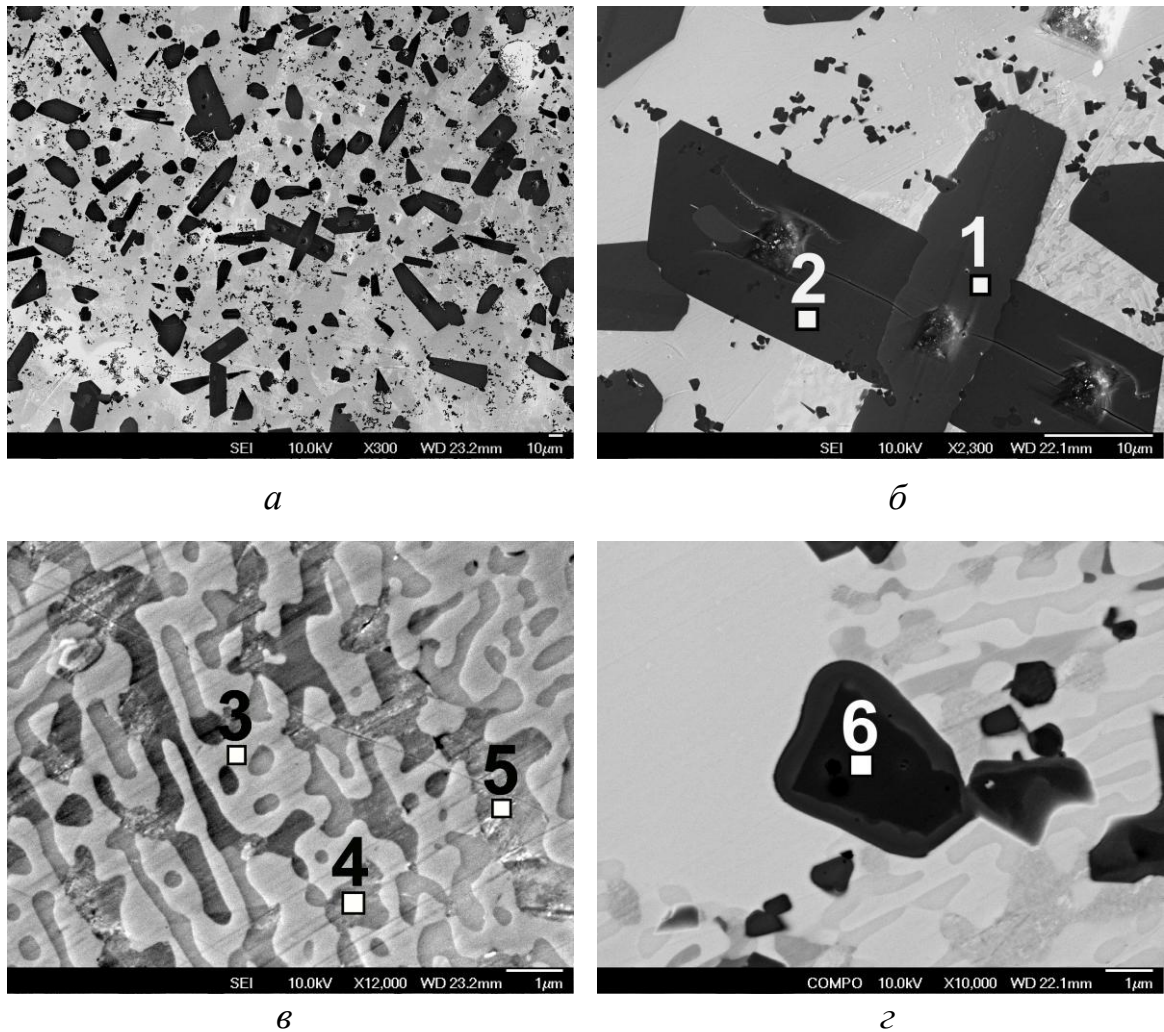
За результатами РФА карбоборид хрому-титану був ідентифікований як $Cr(Ti)_{23}C(B)_6$ (рис. 4.2.7). Зерна складного карбобориду темно-сірого кольору характеризуються мікротвердістю 18,4 ГПа, їх розмір становить до 50 мкм.

Як і у випадку вихідного сплаву $NiCrBSiC$, в матриці композиційного матеріалу було виявлено 3 фази: Ni_3Si (рис. 4.2.6, табл. 4.2.2, спектр 3), Ni_3B (рис. 4.2.6, табл. 4.2.1, спектр 4) та твердий розчин хрому, кремнію та заліза в нікелі (рис. 4.2.6, табл. 4.2.1, спектр 5).

Крім того, в структурі композиційного матеріалу НХТБ10 було виявлено формування зерен темно-сірого кольору розміром до 5 мкм, які за даними МРСА є карбідом титану (рис. 4.2.6., табл. 4.2.2., спектр 6).

Слід відмітити, що методами МРСА та РФА в структурі композиційного матеріалу НХТБ10 не вдалося виявити зерен дибориду титану, що свідчить про інтенсивне протікання процесів розчинення дибориду титану в сплаві при підвищенні температури вище 1290 °С.

Приймаючи до уваги отримані дані ДТА та МРСА, процес формування структури композиційного матеріалу НХТБ10 ($NiCrBSiC-10\%TiB_2$) можна представити наступним чином. В інтервалі температур від 960–1038 °С відбувається розплавлення самофлюсівного евтектичного сплаву. При нагріванні композиційного матеріалу до температури плавлення і вище інтенсифікуються процеси розчинення дибориду титану в сплаві з одночасним



a, б – загальний вигляд; *в* – матриця сплаву; *г* – зона формування зерен TiC

Рисунок 4.2.6 – Структура композиційного матеріалу НХТБ10 після ДТА при швидкості нагріву/охолодження 20 град/хв

Таблиця 4.2.2 – Хімічний і фазовий склад композиційного матеріалу НХТБ10

Спектр	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Ti	Fe	Ni	
№ 1	44.8	1.8	-	49.9	1	1.2	-	CrB
№ 2	27.3	23.7	-	30.2	18.8	-	-	Cr(Ti) ₂₃ C(B) ₆
№ 3	2.3	3.2	18.4	1.3	-	2.8	72	Ni ₃ Si
№ 4	17.5	3.4	-	3.6	-	5.5	70.8	Ni ₃ B
№ 5	2	3.8	8.2	2.6	-	11.3	72.1	Ni
№ 5	7.7	43.4	-	-	48.9	-	-	TiC

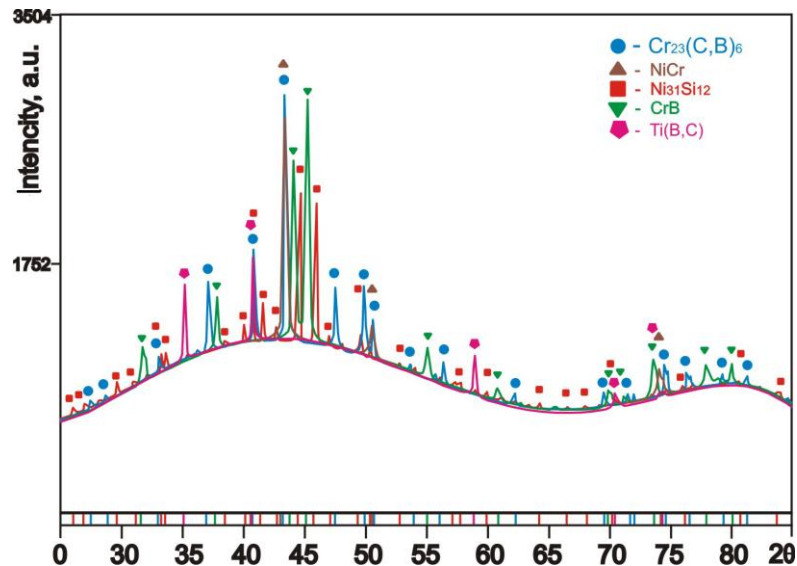


Рисунок 4.2.7 – Результати РФА композиційного матеріалу НХТБ10

утворенням нових сполук за участю титану та бору, що підтверджується наявністю екзотермічного піку на ДТА–кривій нагріву композиційного матеріалу при 1217 °С. Частина титану приймає участь в утворенні складних карборидів $\text{Cr}(\text{Ti})_{23}\text{C}(\text{B})_6$, а частина – розчиняється в сплаві на основі нікелю. При охолодженні сплаву розчинність титану в нікелі зменшується, що призводить до утворення зерен карбиду титану розміром до 5 мкм.

Бор, що утворився при розчиненні зерен дибориду титану, приймає участь в утворенні боридів хрому. Методом МРСА в структурі композиційного матеріалу НХТБ10 виявлено зерна CrB , що містять близько 50 ат.% бору, тоді як в структурі сплаву NiCrBSiC без добавок дибориду титану наявні зерна бориду хрому Cr_5B_3 з вмістом бору 42–44 ат.%, що свідчить про більш інтенсивне протікання процесів хімічної взаємодії між компонентами системи. В процесі нагрівання, а потім охолодження композиційного матеріалу відбувається ріст зерен боридів хрому та карборидів хрому-титану $\text{Cr}(\text{Ti})_{23}\text{C}(\text{B})_6$ до 50–60 мкм. Загальна кількість зміцнюючих фаз в структурі композиційного матеріалу НХТБ10 становить 25 об.%.

На кривій охолодження композиційного матеріалу НХТБ10, як і в випадку сплаву NiCrBSiC , присутні 3 екзотермічні піки, що відповідає кристалізації евтектик $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{B}$ та $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{Si}$, наявність яких в структурі композиційного матеріалу підтверджується результатами МРСА.

Система NiCrBSiC–20%TiB₂. Збільшення вмісту добавок дибориду титану в сплаві до 20% не впливає на температуру плавлення – на ДТА кривій нагріву композиційного матеріалу НХТБ20 спостерігається ендотермічний ефект в інтервалі температур 972–1050 °С, що відповідає температурі плавлення евтектик Ni–Ni₃B та Ni–Ni₃Si. На кривій нагріву композиційного матеріалу НХТБ20 спостерігається екзотермічний пік при температурі 1223 °С подібний до екзотермічного піку на ДТА-кривій композиту НХТБ10. Зі збільшенням кількості вмісту добавок дибориду титану в матеріалі до 20 % інтенсивність цього піку збільшується, що пояснюється інтенсифікацією процесів хімічної взаємодії з утворенням нових карбідних та боридних фаз. На ДТА-кривій охолодження зразка НХТБ20 спостерігається екзотермічний ефект з піками при температурах 1020, 996 та 978 °С, що пов'язано з кристалізацією евтектик.

Структура композиційного матеріалу НХТБ20 складається з зерен тугоплавких сполук сірого та чорного кольору, що розподілені в матриці світло-сірого кольору (рис. 4.2.8, рис. 4.2.9). Методом січних встановлено, що загальна кількість тугоплавких сполук хрому та титану в структурі композиційного матеріалу НХТБ20 становить 30 об.%, що більше в порівнянні з вмістом зміцнюючі фаз в структурі сплаву NiCrBSiC та композиту НХТБ10.

За хімічним складом зерна сірого кольору відповідають бориду хрому CrB (рис. 4.2.8, табл. 4.2.3, спектр 1). Мікротвердість зерен бориду хрому становить 13–16 ГПа, а їх розмір сягає 20–30 мкм. Крім того, в структурі композиційного матеріалу НХТБ20, на відміну від композиту НХТБ10, було виявлено чорні зерна дибориду титану розміром 3–5 мкм (рис. 4.2.8, табл. 4.2.3, спектр 2). Зерна TiB₂ мають округлу форму, що імовірно, пов'язано, з процесами розчинення дибориду титану в сплаві. Також в структурі композиційного матеріалу НХТБ20 виявлено дрібні зерна карбіду титану розміром до 1 мкм (рис. 4.2.8, табл. 4.2.3, спектр 3). Методом РФА аналізу підтверджено наявність в структурі композиційного матеріалу НХТБ20 фаз TiB₂, CrB, TiC, а також виявлено фазу Cr(Ti)₂₃C(B)₆ (рис. 4.2.9)

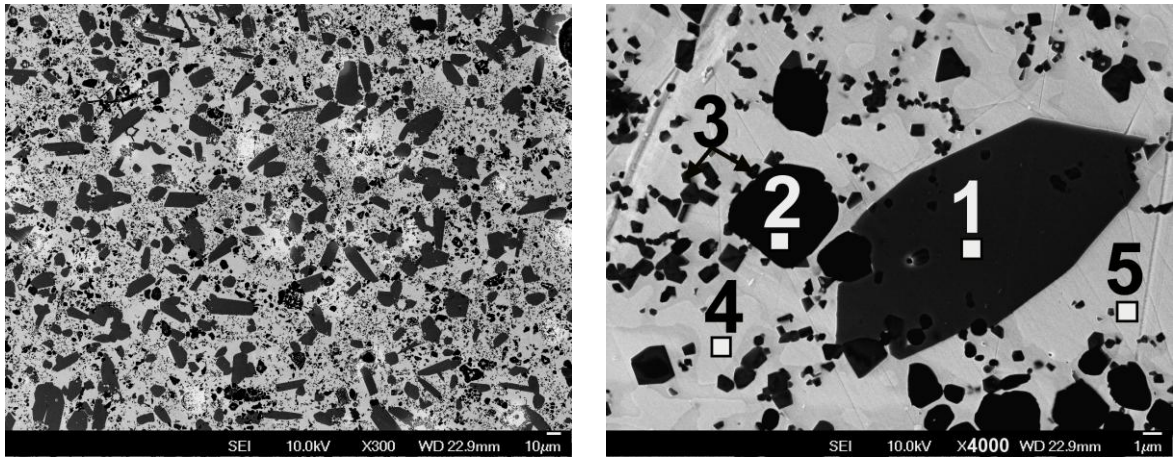


Рисунок 4.2.8 – Структура композиційного матеріалу НХТБ20 після ДТА при швидкості нагріву/охолодження 20 град/хв

Таблиця 4.2.3 – Хімічний і фазовий склад композиційного матеріалу НХТБ20

Спектр	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Ti	Fe	Ni	
№ 1	44.8	1.8	-	49.9	1	1.2	-	CrB
№ 2	63.8	2.8	-	-	33.4	-	-	TiB ₂
№ 3	7.6	43.6	-	-	48.8	-	-	TiC
№ 4	18.5	3.4	-	-	1.4	5.5	71.2	Ni ₃ B
№ 5	-	3.2	20.7	0.4	0.9	2.8	72	Ni ₃ Si

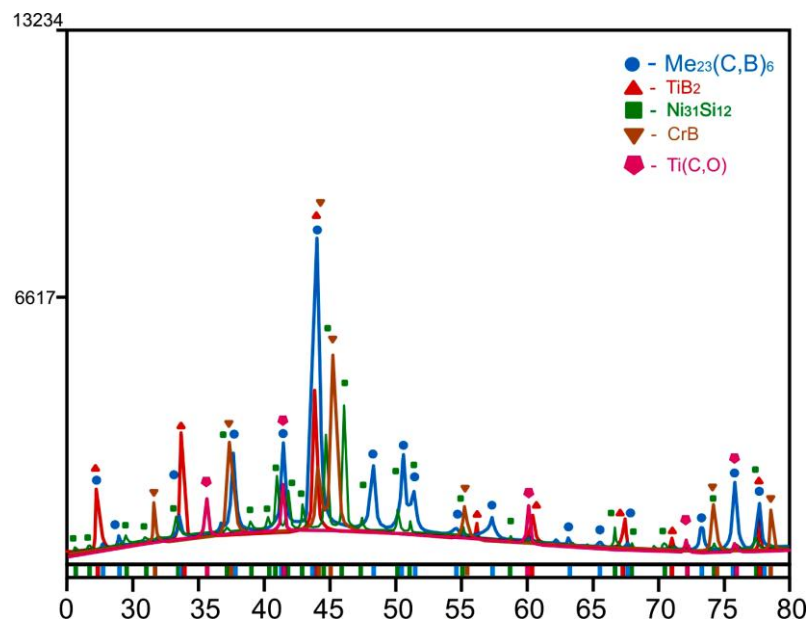


Рисунок 4.2.9 – Результати РФА композиційного матеріалу НХТБ20

Матриця композиційного матеріалу має евтектичну структуру. Методом МРСА в матриці на основі нікелю було виявлено сполуки Ni_3V (рис. 4.2.6, табл. 4.2.3, спектр 4), Ni_3Si (рис. 4.2.8, табл. 4.2.3, спектр 5). За рахунок утворення евтектик мікротвердість матриці становить 6–7 ГПа. Слід відмітити, що в порівнянні з композиційним матеріалом НХТБ10, матриця композиту НХТБ20 майже не містить розчиненого хрому – його вміст не перевищує 0.5 ат%.

Таким чином, можна зробити висновок, що при температурах вище 1200 °С в композиційному матеріалі НХТБ20 на основі самофлюсівного сплаву з добавками 20 % TiV_2 відбуваються процеси розчинення частинок дибориду титану в сплав з утворенням нових фаз (CrV , TiC , а також виявлено фазу $Cr(Ti)_{23}C(V)_6$). За рахунок збільшення кількості дибориду титану до 20% ці процеси відбуваються більш інтенсивно в порівнянні з композитом НХТБ10, про що свідчить більша інтенсивність екзотермічного ефекту на ДТА-кривій нагріву при 1223 °С. Разом з тим слід відмітити, що в випадку композиційного матеріалу НХТБ20 процес розчинення дибориду титану не добігає кінця – в структурі виявлено численні частинки TiV_2 . Це пов'язано з тим, що зі збільшенням в композиційному матеріалі НХТБ кількості добавок дибориду титану зменшується вміст металевого сплаву, а отже зменшується і обсяг рідкої фази на основі нікелю, що розчиняє TiV_2 .

Збільшення кількості добавок дибориду титану призводить до зменшення розмірів зерен боридів хрому CrV : в структурі композиту НХТБ10, що містить 10% TiV_2 розмір боридів хрому становить 50–60 мкм, а в структурі НХТБ20 з вмістом 20% TiV_2 – 20–30 мкм. З одного боку, зі зменшенням вмісту самофлюсівного сплаву в композиційному матеріалі зменшується вміст хрому, при цьому бор знаходиться в надлишку за рахунок розчинення дибориду титану. Зокрема, методом МРСА виявлено, що в матриці матеріалу НХТБ10 розчинено до 4% хрому, а в матриці композиту НХТБ20 кількість розчиненого хрому становить менше 1%. Це свідчить про те, що в випадку НХТБ20 весь хром взяв участь в утворенні боридів. З іншого боку, зі збільшенням вмісту частинок дибориду титану збільшується кількість центрів кристалізації.

Система NiCrBSiC–40%TiB₂. На ДТА-кривих нагріву та охолодження композиційного матеріалу НХТБ40 спостерігаються ті самі термічні ефекти, що й на ДТА-кривих композиційних матеріалів НХТБ10 та НХТБ20. На ДТА-кривій нагріву композиту НХТБ40 при температурах 972–1050 °С спостерігається ендотермічний ефект, що пов'язаний з плавленням евтектичного сплаву на основі нікелю. На ДТА-кривій нагріву при 1283 °С наявний екзотермічний ефект, що пов'язаний з процесами розчинення дибориду титану та наступним утворенням нових сполук. Величина цього піку на ДТА-кривій композиційного матеріалу НХТБ40 значно менша в порівнянні з величиною відповідного піку на ДТА-кривій матеріалу НХТБ20, що свідчить про зменшення інтенсивності процесів розчинення дибориду титану в розплаві на основі нікелю та утворення нових боридних та карбідних фаз.

Композиційний матеріал НХТБ40 на основі самофлюсівного сплаву NiCrBSiC з добавками 40% TiB₂ характеризується гетерофазною структурою, що складається з металевої матриці, в якій розподілено зерна тугоплавких сполук (рис. 4.2.10, рис. 4.2.11). Дослідження структури композиту НХТБ40 методом МРСА та РФА виявили формування тугоплавких фаз бориду хрому, дибориду титану, карбіду титану та складного карбобориду титану-хрому. Розмір зерен бориду хрому CrB в структурі композиційного матеріалу НХТБ40 становить до 30 мкм, а їх мікротвердість – 13–16 ГПа (рис. 4.2.10, табл. 4.2.4, спектр 1). Частинки TiB₂ розміром 3–7 мкм мають неправильну заокруглену по краях форму (рис. 4.2.10, табл. 4.2.4, спектр 2). Зерна карбіду титану TiC характеризуються розміром до 5 мкм (рис. 4.2.10, табл. 4.2.4, спектр 3). Фаза складного карбобориду титану-хрому Cr(Ti)₂₃C(B)₆ має вигляд продовгуватих включень розміром до 10 мкм з мікротвердістю 17–18 ГПа. (рис. 4.2.10, табл. 4.2.4, спектр 4).

Матриця композиційного матеріалу НХТБ40 має структуру евтектики, що за даними МРСА складається з Ni₃B (рис. 4.2.10, табл. 4.2.4, спектр 5) та Ni₃Si (рис. 4.2.10, табл. 4.2.4, спектр 6). В матриці розчинено до 3 ат.% титану, до 4 ат.% вуглецю та до 6 ат.% заліза, а вміст хрому становить менше 0.5 ат.%. За рахунок формування евтектики мікротвердість матриці становить 6–7 ГПа.

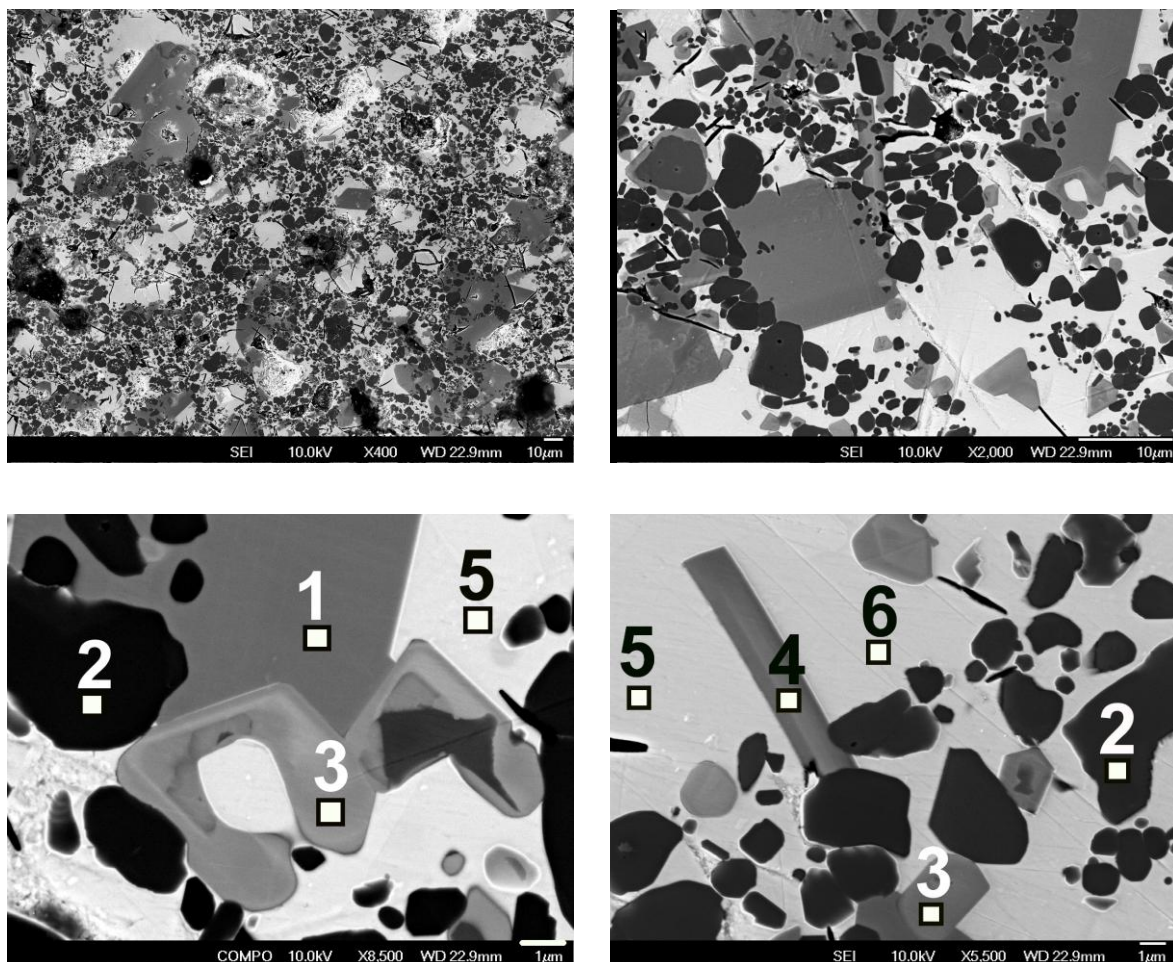


Рисунок 4.2.10 – Структура композиційного матеріалу НХТБ40 після ДТА при швидкості нагріву/охолодження 20 град/хв

Таблиця 4.2.4– Хімічний і фазовий склад композиційного матеріалу НХТБ40

Спектр	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Ti	Fe	Ni	
№ 1	43.6	3	-	49.8	1	1.3	-	CrB
№ 2	63.6	2.8	-	-	33.6	-	-	TiB ₂
№ 3	7.6	44.8	-	-	47.6	-	-	TiC
№ 4	21.8	28.5	-	22.5	27.1	-	-	Cr(Ti) ₂₃ C(B) ₆
№ 5	12.5	3.4	-	-	1.2	5.5	77.4	Ni ₃ B
№ 6	-	3.2	20.7	0.4	0.9	2.8	72	Ni ₃ Si

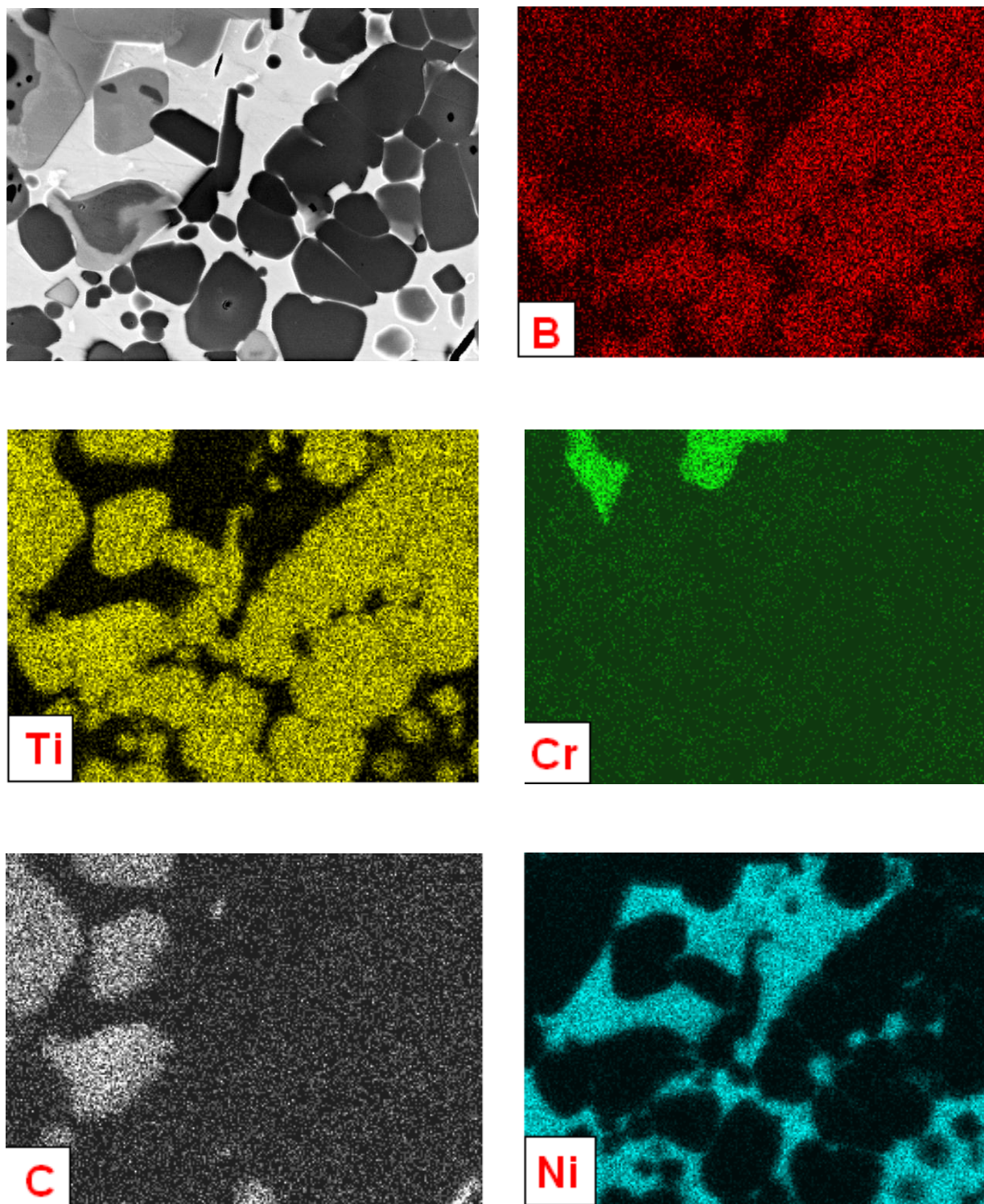


Рисунок 4.2.11 – Розподіл хімічних елементів в структурі композиційного матеріалу НХТБ40 ($\text{NiCrBSiC-40\%TiB}_2$) в характеристичному випромінненні

Методом січних встановлено, що кількість тугоплавких фаз, що утворились в процесі ДТА-аналізу композиту НТБ40 становить 20 об.%, що менше в порівнянні з композитом НХТБ20. При цьому розмір боридів хрому, що утворюються *in-situ* в процесі високотемпературного нагріву композиту НХТБ40 такий самий як в композиційному матеріалі НХТБ20 і знаходиться в межах 15–30 мкм. Отже, при введенні до складу самофлюсівного сплаву 40% дибориду титану інтенсивність процесів хімічної взаємодії між компонентами знижується в порівнянні з композиційним матеріалом, що містить 20% TiB_2 . За рахунок значної кількості добавок дибориду титану та тугоплавких сполук титану та хрому, що утворилися в результаті хімічної взаємодії при високотемпературному нагріві, зменшується вміст металевої фази на основі нікелю, що призводить до появи мікротріщин в структурі НХТБ40 (рис.4.2.10).

Таким чином, на основі проведених досліджень можна зробити висновок, що в системі $NiCrBSiC-TiB_2$ відбувається хімічна взаємодія з утворенням *in-situ* нових високотвердих сполук CrB , TiC , $Cr(Ti)_{23}C(B)_6$. При цьому вміст добавок TiB_2 впливає на кількість та розмір тугоплавких сполук, що утворюються в матеріалі.

В табл. 4.2.5 представлено дані про розмір та кількість тугоплавких фаз в композиційних матеріалах на основі самофлюсівного сплаву з різним вмістом добавок дибориду титану. Введення до самофлюсівного сплаву 10 % дибориду титану призводить до інтенсифікації хімічної взаємодії між компонентами системи, що призводить до повного розчинення частинок дибориду титану та утворення нових тугоплавких сполук. При цьому в матриці композиційного матеріалу НХТБ10 виявлено до 4 ат.% хрому. Це свідчить про те, що не весь вільний хром провзаємодіє з компонентами системи $NiCrBSiC-TiB_2$. Найбільша кількість тугоплавких сполук (до 30 об.%) утворюється при введенні в сплав 20 % TiB_2 , при цьому в структурі композиційного матеріалу НХТБ20 виявлено численні частинки дибориду титану. Вміст хрому в матриці композиту НХТБ20 становить менше 0.5 ат.%.

Таблиця 4.2.5 – Кількість та розмір зміцнюючі фаз в композиційних матеріалах системи NiCrBSiC–TiB₂

Матеріал	Вміст добавок TiB ₂ мас. %	CrB+ Cr(Me) ₂₃ C(B) ₆ об. %	Розмір зерен, мкм			
			TiB ₂	TiC	CrB	Cr(Me) ₂₃ C(B) ₆
NiCrBSiC	-	22	-	-	1000	200
НХТБ10	10	25	-	5	15–50	50
НХТБ20	20	30	1–5	1–3	до 30	10–15
НХТБ40	40	20	1–5	1–3	до 30	до 10

Отже, при введенні 20 % добавок TiB₂ до самофлюсівного сплаву весь вільний хром провзаємодіяв з бором, що утворюється при розчиненні дибориду титану металевим розплавом. При подальшому збільшенні вмісту добавок дибориду титану до 40% (матеріал НХТБ40) спостерігається зменшення інтенсивності утворення тугоплавких сполук. Це пояснюється тим, що зі збільшенням в композиційному матеріалі вмісту дибориду титану зменшується вміст металевого сплаву, а отже і зменшується вміст хрому, що є основним фазоутворюючим елементом в системі NiCrBSiC–TiB₂.

Крім того, введення добавок дибориду титану до самофлюсівного сплаву призводить до зменшення розмірів in-situ зерен тугоплавких сполук, що утворюються в результаті хімічної взаємодії між компонентами системи NiCrBSiC–TiB₂. Найменші розміри зерен боридів хрому та складних карбоборидів спостерігаються в структурі композиційних матеріалів НХТБ20 та НХТБ40. З одного боку, при введенні добавок дибориду титану збільшується кількість центрів кристалізації, а з іншого – частинки TiB₂ є перешкодою для дифузійних процесів в сплаві.

Таким чином, кількістю добавок дибориду титану до самофлюсівного сплаву можна керувати процесами формування структурно-фазового складу композиційного матеріалу в процесі високотемпературного спікання.

4.3 Технологія отримання композиційних порошкових матеріалів НХТБ системи NiCrBSiC–TiB₂

На структуру, фазовий склад, пористість, когезію та адгезію газотермічних покриттів впливає не лише склад композиційних порошкових матеріалів, а й спосіб їх отримання. На даний час розроблено ряд способів отримання композиційних порошкових матеріалів: дифузійне насичення порошків металів, поверхневе осадження металів чи сплавів в вакуумі, прокатка сумішей порошків з подальшим подрібненням, високотемпературний синтез, інші [2, 5, 9, 181].

Для виготовлення композиційних порошків на основі самофлюсівних сплавів з добавками тугоплавких сполук в промисловості застосовують метод конгломерування сумішей порошків на органічній зв'язці. В процесі газотермічного напилення таких порошків органічна складова вигорає, що призводить до сегрегації компонентів через різну питому вагу та розміри частинок самофлюсівного сплаву і тугоплавкої сполуки. Це, в свою чергу, приводить до часткової втрати частинок зміцнюючої фази та до формування структури з нерівномірним розподілом фаз.

Саме тому в рамках роботи для отримання композиційних порошкових матеріалів пропонується метод конгломерування порошків рідкофазним спіканням в вакуумі з подальшим подрібненням і класифікацією. За рахунок процесів змочування і контактної взаємодії при спіканні забезпечується високий адгезійний зв'язок частинок зміцнюючої добавки з матричним сплавом. Окрім того, при спіканні у вакуумі вихідні компоненти очищуються від оксидних плівок, які погіршують когезійний зв'язок у покриттях. При такому способі отримання порошків процеси міжфазної взаємодії між самофлюсівним сплавом та тугоплавкою сполукою визначають структуру і властивості покриттів. За рахунок вибору фазових складових з'являється можливість керувати процесами фазоутворення у частинках композиційного порошку, а отже і керувати структурно-фазовим складом покриттів, що дозволяє отримувати поверхні з необхідними для трибологічного контакту експлуатаційними властивостями.

В рамках роботи отримували композиційні порошкові матеріали на основі промислового самофлюсівного евтектичного сплаву NiCrBSiC з добавками 10, 20, 40 мас.% TiB₂. На рис. 4.3.1. представлено технологічну схему виготовлення порошкових композиційних матеріалів НХТБ. Вихідні порошки дибориду титану (2–5 мкм) та самофлюсівного евтектичного сплаву NiCrBSiC марки ПГ-СРЗ (–100 +60 мкм) змішували в відповідних пропорціях та подрібнювали в планетарному млині протягом шести годин в середовищі ацетону. В якості розмольних тіл використовували сталеві кульки діаметром 5–10 мм, співвідношення маси шихти до маси кульок – 1:3. Отриману суміш висушували, а потім просіювали через сито. За результатами гранулометричного аналізу середня величина частинок шихти після 6 годин розмолу становила 7–10 мкм (рис. 4.3.2). Отриману шихту брикетували на пресі, спресовані зразки поміщали в алунові тиглі і спікали в печі СШВЛ в вакуумі

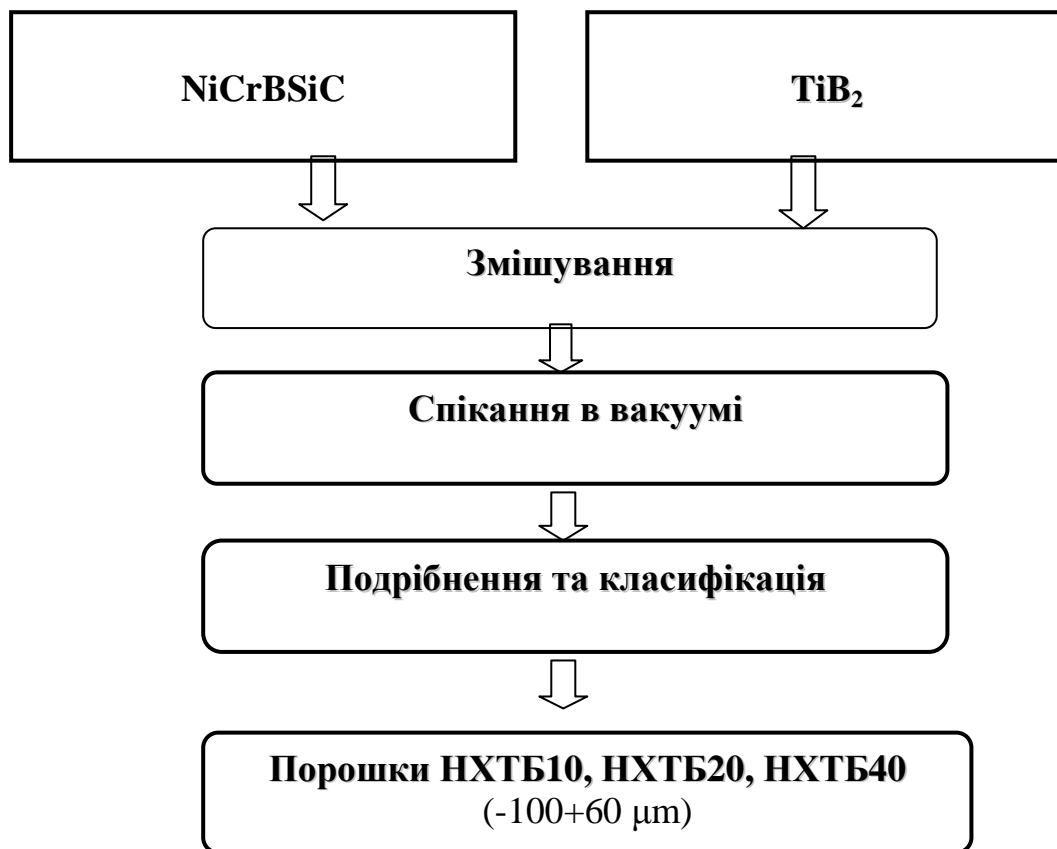


Рисунок 4.3.1 – Технологічна схема виготовлення композиційних порошкових матеріалів системи NiCrBSiC–TiB₂

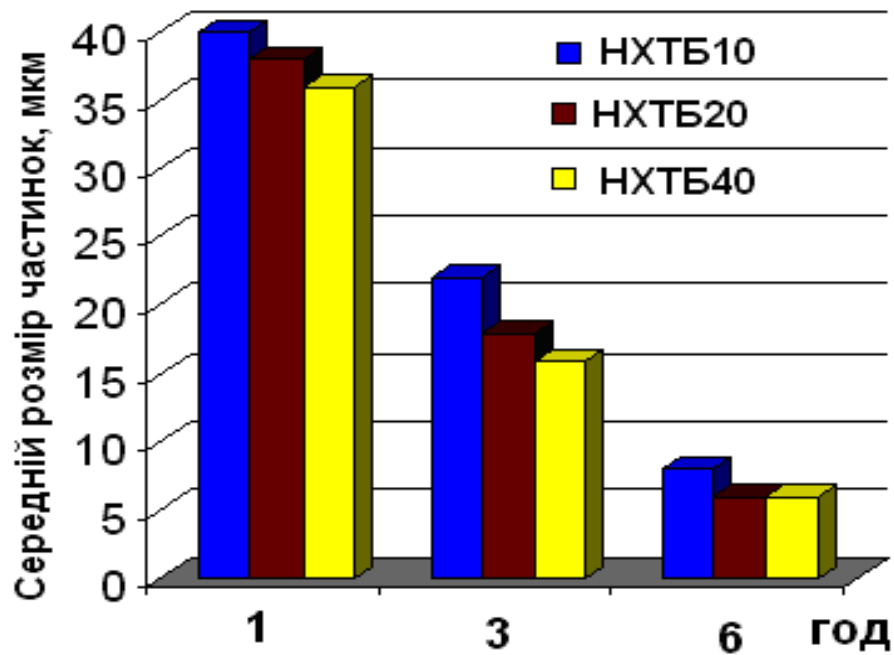


Рисунок 4.3.2 – Середній розмір частинок шихти композиційних матеріалів НХТБ залежно від часу розмолу

В процесі відпрацювання технологічних режимів були визначені оптимальні температури спікання композиційних матеріалів системи NiCrBSiC–TiB₂: 1100 °C – для НХТБ10, 1200 °C – для НХТБ20, 1400 °C – для НХТБ40. Час витримки для всіх матеріалів НХТБ становив 30 хв.

Після спікання композиційні матеріали НХТБ мають гетерофазну структуру, що складається з світло-сірої матриці на основі нікелю, в якій розподілено зерна тугоплавких сполук (рис. 4.3.3). Виявлено, що в процесі спікання відбувається хімічна взаємодія між компонентами самофлюсівного евтектичного сплаву і диборидом титану, що призводить до утворення боридів хрому та складних карбоборидів титану-хрому.

В структурі композиційного матеріалу НХТБ10 наявні зерна боридів хрому та складних карбоборидів титану-хрому розміром до 50 мкм. Внаслідок активної хімічної взаємодії в системі NiCrBSiC–10%TiB₂ відбувається розчинення зерен дибориду титану з наступним утворенням боридів хрому, складних карбоборидів титану-хрому і карбідів титану.

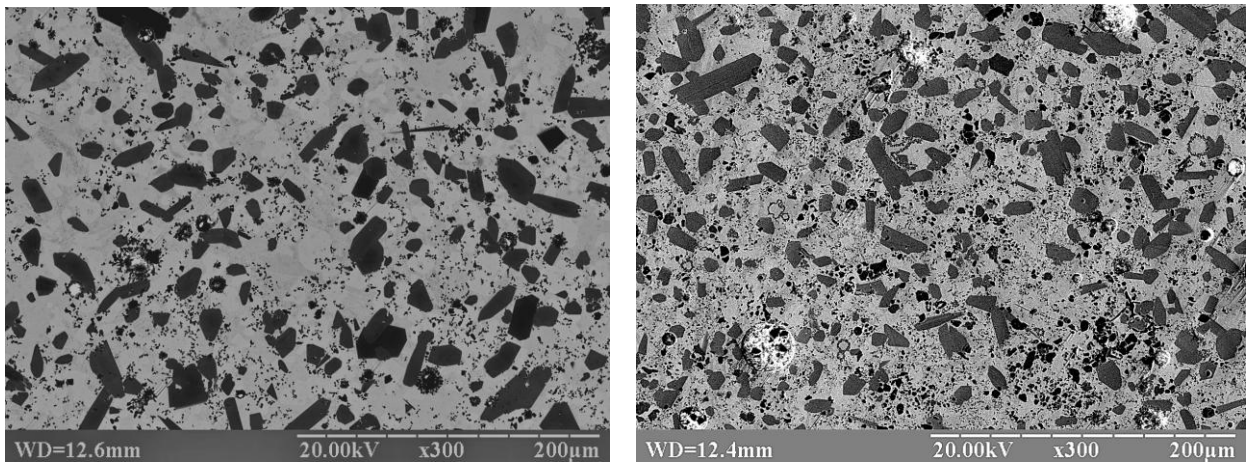
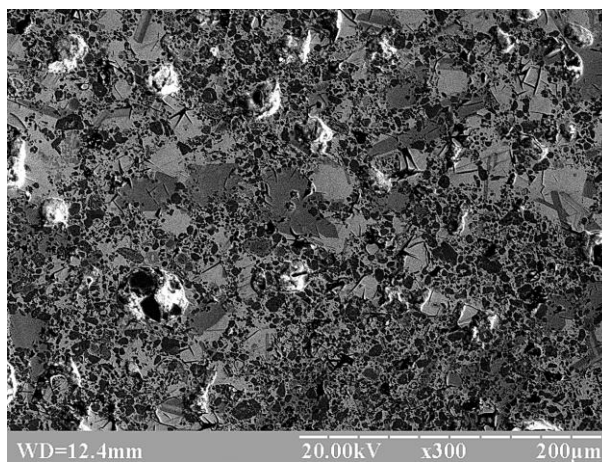
*a**б**в**a* – НХТБ10; *б* – НХТБ20; *в* – НХТБ40

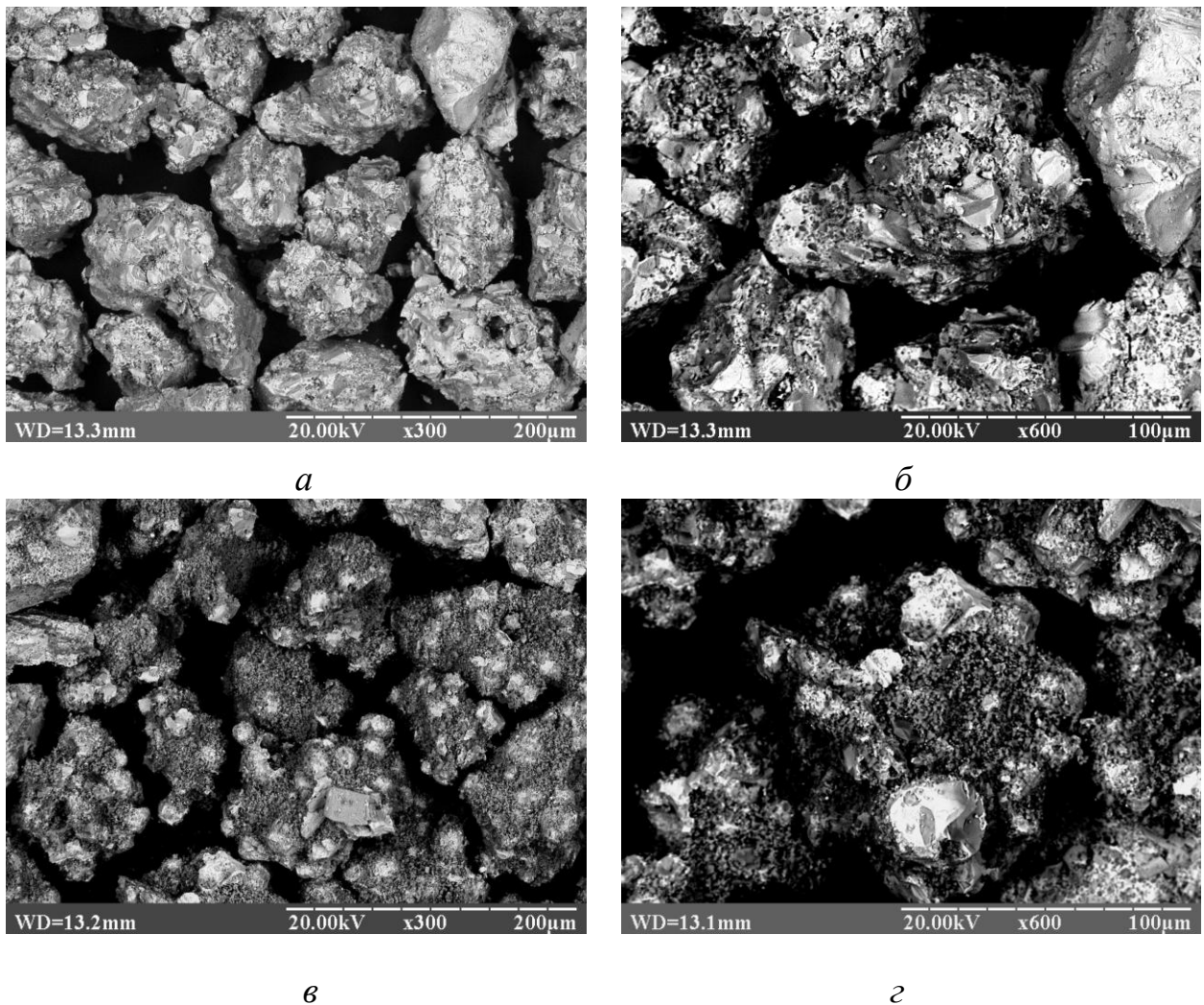
Рисунок 4.3.3 – Структура компактних композиційних матеріалів системи NiCrBSiC-TiB₂

Найбільша кількість боридів хрому утворюється при спіканні композиційного матеріалу на основі сплаву NiCrBSiC з добавками 20% TiB₂, при цьому їх розмір становить 10–20 мкм. Структура компактного композиційного матеріалу НХТБ40 характеризується найбільшим вмістом частинок дибориду титану, кількість боридів хрому при цьому дещо менша в порівнянні з композитом НХТБ40. Матриця композиційних матеріалів НХТБ має евтектичну структуру і згідно з даними МРСА складається з фаз Ni, Ni₃B та Ni₃Si. В матричному сплаві також було виявлено титан (до 2%), що свідчить про процеси розчинення дибориду титану в процесі спікання.

4.4 Композиційні порошки НХТБ системи NiCrBSiC–TiB₂ для напилення газотермічних покриттів

Для нанесення покриттів методами газотермічного напилення компактні композиційні матеріали дробили механічним способом і просівали через сито. Для напилення плазмових покриттів відбирали фракцію порошку (–100 + 63) мкм.

Отримані композиційні порошкові матеріали НХТБ на основі самофлюсівного сплаву NiCrBSiC з 10, 20, 40 % добавок дибориду титану є конгломератами неправильної форми, що містять одночасно тугоплавку і металеву фази (рис. 4.4.1). Структура частинок порошку НХТБ наслідуює структуру компактних композиційних матеріалів і складається з металевої матриці та частинок тугоплавких сполук різної форми і розміру (рис. 4.4.2) [312].



a, б – НХТБ20; *в, г* – НХТБ40

Рисунок 4.4.1 – Морфологія композиційних порошків системи NiCrBSiC–TiB₂

Методами МРСА та РФА в композиційних порошках НХТБ з різним вмістом дибориду титану було виявлено ті самі фази, що й в компактних композиційних матеріалах: CrB , TiB_2 , $\text{Cr}(\text{Ti})_{23}\text{C}(\text{B})_6$, TiC , Ni_3B та Ni_3Si (рис. 4.4.2, табл. 4.4.1). Слід зазначити, що спікання композиційних матеріалів НХТБ проводили при температурах менших ніж ДТА, тому частинки дибориду титану не розчиняються повністю. Зокрема, в структурі композиційного компактного та порошкового матеріалу НХТБ10 було виявлено включення дибориду титану розміром 2 – 3 мкм.

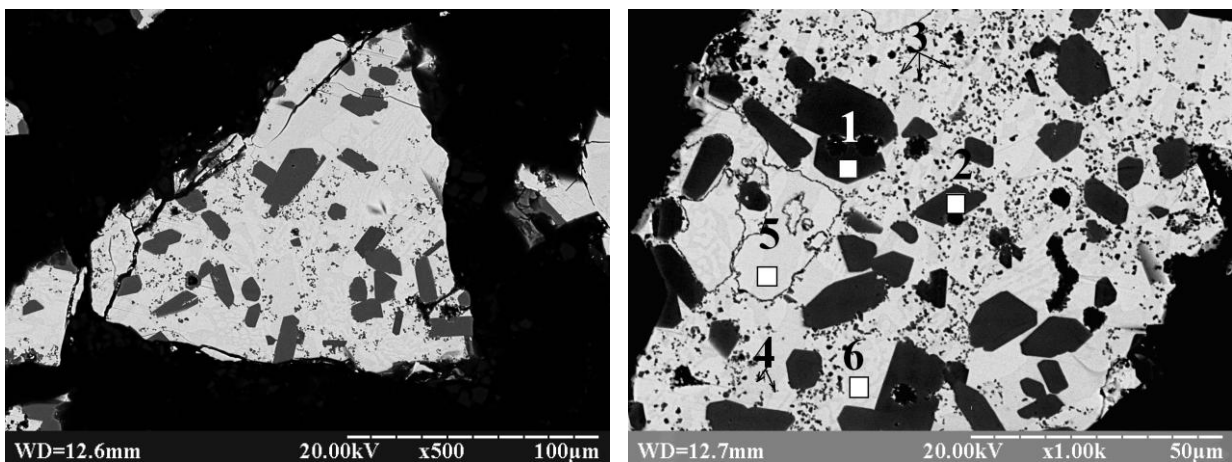


Рисунок 4.4.2 – Структура композиційного порошку НХТБ10

Таблиця 4.4.1 – Хімічний і фазовий склад композиційного порошку НХТБ10

Спектр	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Ti	Fe	Ni	
№ 1	44.8	2.5	-	48.6	1	1.8	-	CrB
№ 2	64.8	2.4	-	-	32.6	-	-	TiB_2
№ 3	6.2	45.2	-	-	48.6	-	-	TiC
№ 4	22.1	28.2	-	27.5	22.1	-	-	$\text{Cr}(\text{Ti})_{23}\text{C}(\text{B})_6$
№ 5	14.5	2.4	-	-	1.2	5.5	77.4	Ni_3B
№ 6	-	2.6	19.3	0.4	0.9	2.2	74.6	Ni_3Si

В роботі визначали технологічні властивості отриманих композиційних порошків, а саме плинність та насипну вагу. Аналізуючи отримані результати вимірювань технологічних властивостей порошків НХТБ (табл. 4.4.2), можна зробити висновок, що зі збільшенням кількості TiB_2 плинність та насипна вага порошків зменшується.

Таблиця 4.4.2 – Технологічні параметри композиційних порошкових матеріалів НХТБ системи $NiCrBSiC-TiB_2$

Технологічні параметри	Порошковий матеріал (-100 + 63)			
	ПГ-СРЗ	НХТБ10	НХТБ20	НХТБ40
Плинність, с	$22 \pm 0,3$	$30 \pm 0,3$	$41 \pm 0,3$	$54 \pm 0,3$
Насипна вага, $г/см^3$	$4,8 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,4$

Слід відмітити, що всі розроблені композиційні порошки НХТБ мають плинність менш ніж 60 с, а тому є придатними для напилення газотермічних покриттів.

4.5 Структурно-фазовий склад плазмових покриттів НХТБ системи $NiCrBSiC-TiB_2$

В рамках виконання дисертаційної роботи наносили покриття з розроблених композиційних матеріалів НХТБ на основі самофлюсівного сплаву $NiCrBSiC$ марки ПГ-СРЗ з добавками TiB_2 методами плазмового та HFAV-напилення на підкладку зі сталі [312, 313].

Для плазмового напилення покриттів використовували установку УПУ-3Д з плазматроном потужністю 50 кВт марки F4-VD фірми Metco. В роботі відпрацьовували режими плазмового напилення покриттів з розроблених порошків НХТБ: напругу, силу струму та дистанцію напилення. Оптимальні технологічні режими нанесення покриттів НХТБ наведено в табл. 2.5.1.2.

Слід зазначити, що товщину покриттів можна змінювати в процесі напилення, при цьому слід прийняти до уваги, що чим більша товщина, тим

менша адгезія поверхневих шарів. В рамках даної роботи отримували плазмові покриття товщиною $h=300\text{--}600$ мкм.

Для вивчення структурно-фазового складу плазмових покриттів НХТБ було виготовлено поперечні шліфи зразків покриттів, на яких проводили металографічні, мікродюрOMETричні дослідження та МРСА. Для порівняння вивчали структуру плазмового покриття з серійного порошку самофлюсівного евтектичного сплаву NiCrBSiC марки ПР-НХ16СР3.

Плазмове покриття NiCrBSiC має яскраво-виражену ламельну структуру, що є типовою для самофлюсівних покриттів, отриманих методами газотермічного напилення (рис. 4.5.1). Утворення ламелей пов'язано з тим, що формування покриття відбувається у відкритій атмосфері з розплавлених частинок порошку, на поверхні яких присутні оксидні плівки. Такі оксидні плівки утворюються вже на стадії виготовлення вихідного порошку методом розпилення розплаву стисненим повітрям, а також в процесі напилення внаслідок взаємодії частинок порошку з киснем атмосфери. Методом МРСА між окремими ламелями в структурі покриття NiCrBSiC виявлено прошарки оксидів, що є негативним фактором. Наявність таких оксидів в складі покриття призводить до зниження когезійної міцності покриття.

За даними МРСА та РФА структура покриття NiCrBSiC являє собою матрицю на основі нікелю-заліза, дисперсно зміцнену боридами (Ni_3B , CrB), силіцидами (Ni_3Si), карбідами (Cr_3C_2 , Cr_7C_3) та карбоборидами $\text{Cr}_{23}\text{C}(\text{B})_6$. Як було показано в роботах [108–110], структурно-фазовий склад самофлюсівних покриттів залежить від методу нанесення і в значній мірі визначається температурою та швидкістю частинок порошку в газовому потоці. За рахунок високих швидкостей охолодження при плазмовому напиленні (більше 1000 °C/хв) розмір твердих боридних та карбідних фаз не перевищує 1 мкм.

Покриття NiCrBSiC досить щільне, але в структурі наявні одиничні неповністю розплавлені частинки порошку та мікропори (7–9 об.%). Мікротвердість покриття з промислового самофлюсівного сплаву NiCrBSiC становить 6–7 ГПа.

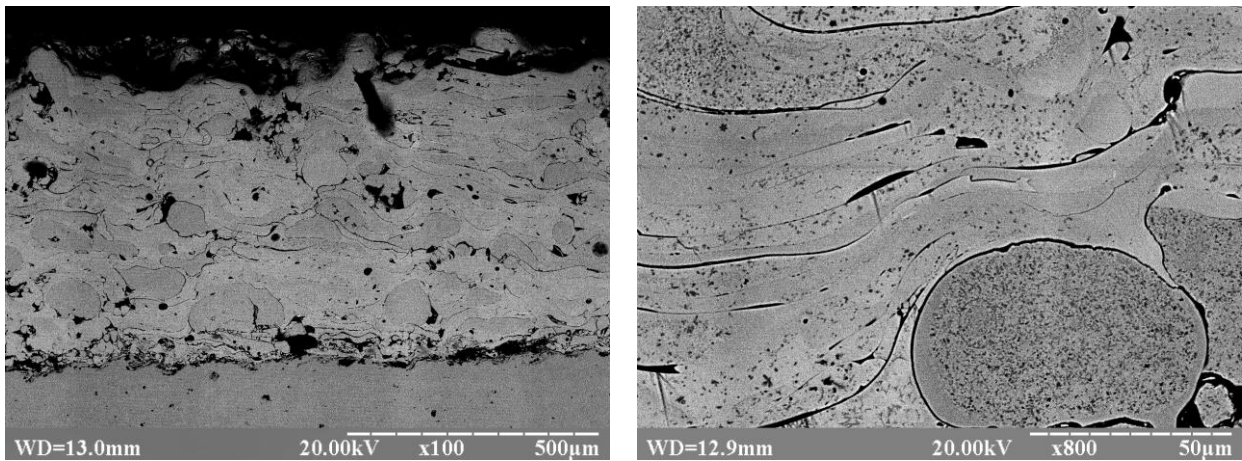
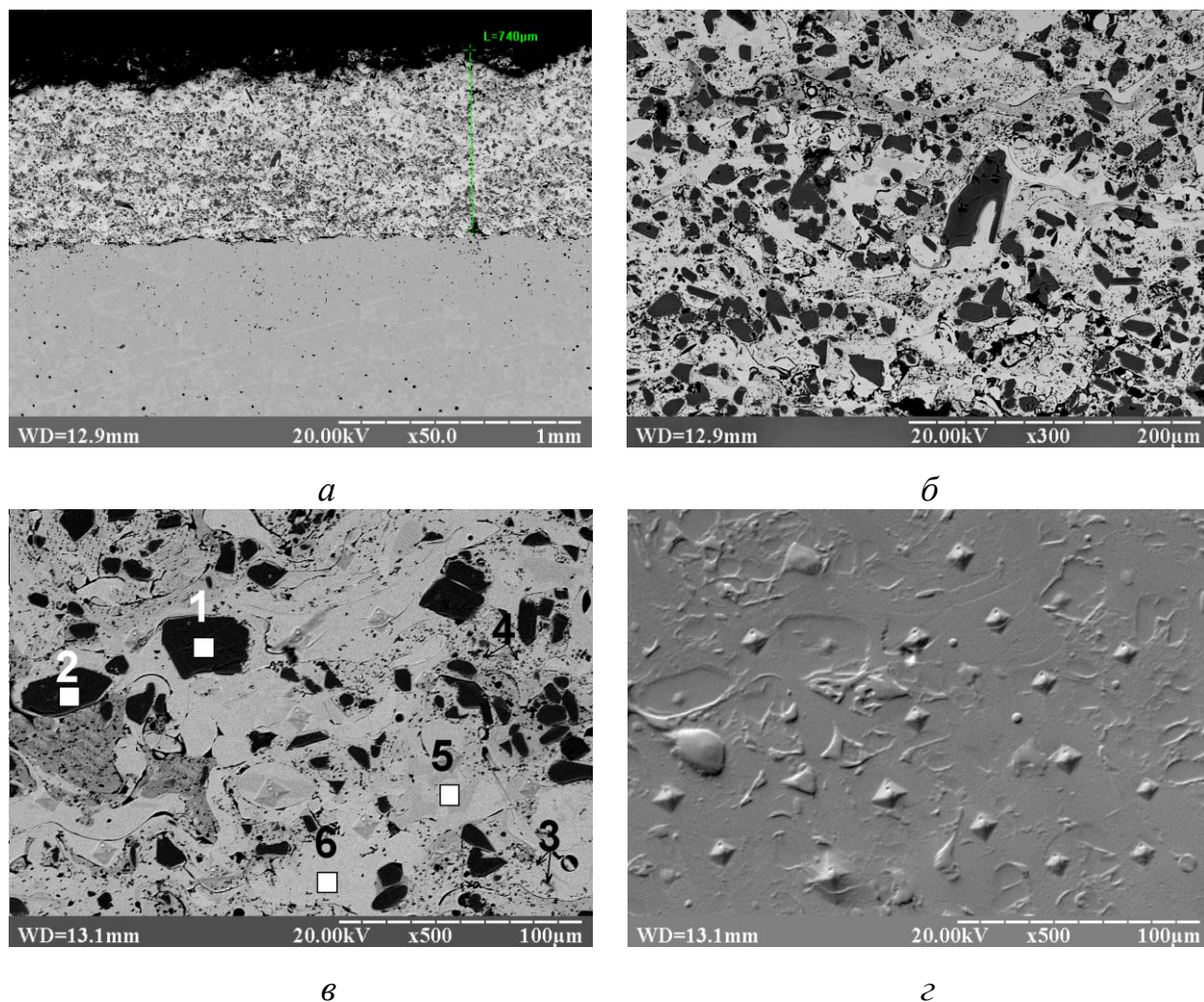


Рисунок 4.5.1 – Структура плазмового покриття NiCrBSiC

Плазмове покриття з композиційного порошку НХТБ10 також характеризується ламельною структурою. На відміну від покриття NiCrBSiC, ламелі в структурі покриття НХТБ10 менш виражені, що пов'язано з меншою товщиною оксидних плівок між ламелями. Металографічні дослідження виявили, що покриття досить щільне, пористість не перевищує 7%.

Гетерофазна структура плазмового покриття НХТБ10 подібна до структури композиційного матеріалу і складається з металевої матриці, в якій розподілено зеруф зміцнюючих фаз. За даним МРСА включення сірого та темно-сірого кольору розміром до 40 мкм були ідентифіковані як борид хрому CrV (рис. 4.5.2, табл. 4.5.1, спектр 1) та складні карбобориди хрому-титану Cr(Ti)₂₃C(B)₆ (рис. 4.5.2, табл. 4.5.1, спектр 2). Розмір боридів та карбоборидів хрому в структурі покриття НХТБ10 становить до 40 мкм, а мікротвердість знаходить в межах 14-16 ГПа. Методом січних встановлено, що кількість включень фаз CrV та Cr(Ti)₂₃C(B)₆ становить 14–16 ГПа. В структурі покриття НХТБ10, як і в структурі компактного та порошкового композиційного матеріалу НХТБ10, виявлено частинки TiV₂ (рис. 4.5.2, табл. 4.5.1, спектр 3) та TiC (рис. 4.5.2, табл. 4.5.1, спектр 4), розмір яких не перевищує 5 мкм.

Металева матриця неоднорідна і за даними МРСА складається з трьох фаз: твердого розчину на основі нікелю з включеннями Ni₃V (рис. 4.5.2, табл. 4.5.1, спектр 5) та Ni₃Si (рис. 4.5.2, табл. 4.5.1, спектр 6). За рахунок формування евтектики мікротвердість матриці становить 6–9 ГПа.



a – загальний вигляд; *б, в* – структура покриття НХТБ10;

г – топографія поверхні покриття НХТБ10

Рисунок 4.5.2 – Плазмове покриття НХТБ10

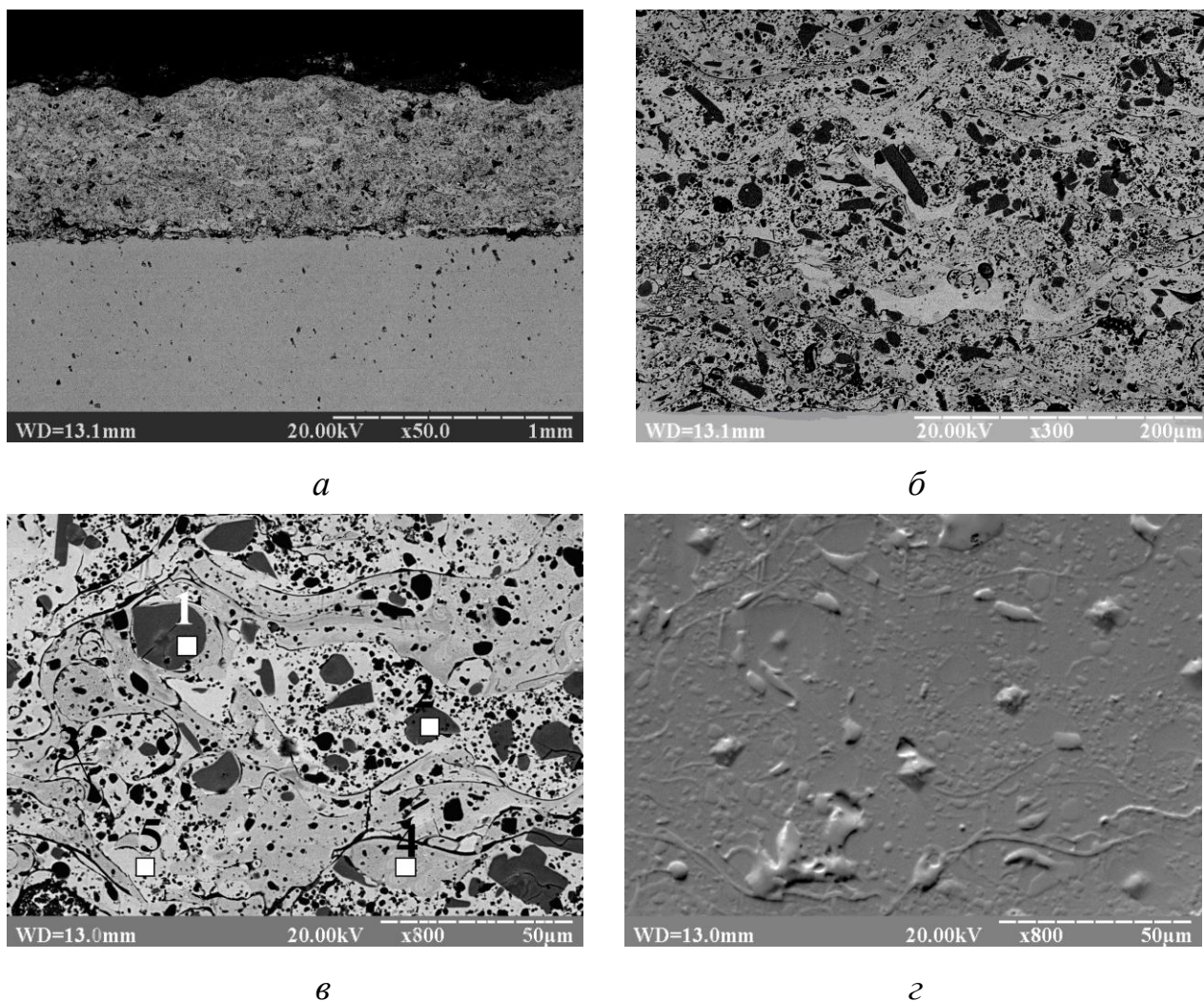
Таблиця 4.5.1 – Хімічний і фазовий склад плазмового покриття НХТБ10

Спектр	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Ti	Fe	Ni	
№ 1	46.8	2.7	-	46.6	1	1.6	-	CrB
№ 2	22.1	26.2	-	29.1	22.2	-	-	Cr(Ti) ₂₃ C(B) ₆
№ 3	6.2	45.2	-	-	48.6	-	-	TiC
№ 4	64.8	2.4	-	-	32.6	-	-	TiB ₂
№ 5	14.5	2.4	-	-	1.2	5.5	77.4	Ni ₃ B
№ 6	-	2.6	19.3	0.4	0.9	2.2	74.6	Ni ₃ Si

Збільшення вмісту частинок дибориду титану в самофлюсівному сплаві до 20% не призводить до істотних змін у мікроструктурі плазмового покриття. В структурі покриття НХТБ20 ламелі менш виражені в порівнянні з покриттям НХТБ10. Це сприяє утворенню досить щільного покриття, відкрита пористість не перевищує 6%.

Плазмове покриття НХТБ20 має гетерофазну структуру, що складається з металевої матриці та рівномірно розподілених в ній зміцнюючих фаз. Відповідно до результатів МРСА включення сірого кольору являють собою борид хрому CrV та карбоборид титану-хрому $\text{Cr}(\text{Ti})_{23}\text{C}(\text{B})_6$ (рис. 4.5.3, табл. 4.5.2, спектри 1, 2 відповідно). Середній розмір включень бориду хрому та складного карбобориду в структурі плазмового покриття НХТБ20 становить 2–30 мкм, що менше порівняно з покриттям НХТБ10. Мікротвердість зерен CrV становить 12–16 ГПа. Така розбіжність в значеннях мікротвердості пов'язана з нестехіометричністю складу, а також з крихкістю бориду хрому, що призводить до розтріскування окремих зерен при вдавлюванні в них пірамідки. Включення фази $\text{Cr}(\text{Ti})_{23}\text{C}(\text{B})_6$ мають розмір 5–15 мкм, а їх мікротвердість становить 21 ГПа. Загальна кількість включень зміцнюючих фаз, що утворились в процесі рідкофазного спікання композиційного матеріалу становить 19–20 ГПа, що дещо більше в порівнянні з покриттям НХТБ10. Дрібнодисперсні включення чорного кольору розміром 1–5 мкм методом МРСА були ідентифіковані як TiB_2 (рис. 4.5.3, табл. 4.5.2, спектр 3).

Як і випадку композиційного компактного матеріалу, матриця плазмового покриття НХТБ20 характеризується неоднорідністю складу. На світліших ділянках матриці методом МРСА виявлено нікель та бор у пропорціях, що близькі до сполуки Ni_3B (рис. 4.5.3, табл. 4.5.2, спектр 4). На більш темних ділянках матриці виявлено нікель та силіцій, що дозволило ідентифікувати цю фазу як Ni_3Si (рис. 4.5.3, табл. 4.5.2, спектр 5). Мікротвердість матриці становить 6–7 ГПа.



a – загальний вигляд; *б, в* – структура покриття НХТБ20;

г – топографія поверхні покриття НХТБ20

Рисунок 4.5.3 – Структура плазмового покриття НХТБ20:

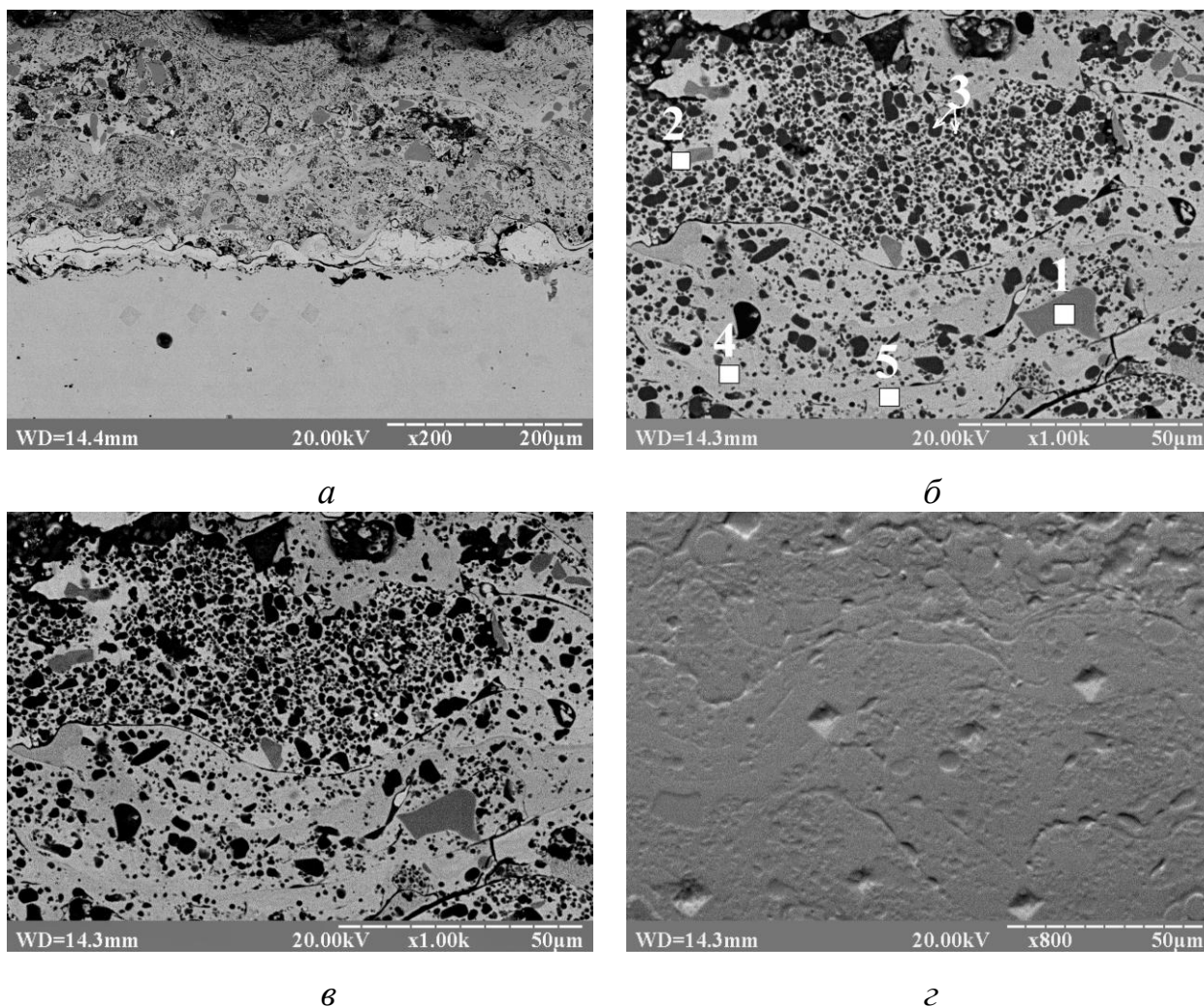
Таблиця 4.5.2 – Хімічний і фазовий склад плазмового покриття НХТБ20

Спектр	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Ti	Fe	Ni	
№ 1	47.3	1.7	-	47.6	0.8	2.6	-	CrB
№ 2	22.1	21.2	-	29.1	27.6	-	-	Cr(Ti) ₂₃ C(B) ₆
№ 3	64.8	2.4	-	-	32.6	-	-	TiB ₂
№ 4	15.2	1.2	-	-	2.8	4.1	77.7	Ni ₃ B
№ 5	-	2.4	17.2	0.4	0.9	2.2	76.9	Ni ₃ Si

Структурно-фазовий склад плазмового покриття НХТБ40 аналогічний компактному композиційному матеріалу та подібний до структури розглянутих вище покриттів НХТБ10 та НХТБ20: в металевій матриці рівномірно розподілено включення зміцнюючі фаз сірого та чорного кольору. Слід відмітити, що в структурі покриття НХТБ40 зменшується кількість включень бориду хрому та складного карбобориду титану (рис. 4.5.4, табл. 4.5.3 спектри 1, 2 відповідно). Середній розмір частинок бориду хрому та карбобориду титану-хрому становить 2–30 мкм. Мікротвердість включень CrV становить 12 ГПа, а $\text{Cr}(\text{Ti})_{23}\text{C}(\text{B})_6$ – 23 ГПа. Методом січних встановлено, що їх загальна кількість в покритті НХТБ40 становить 10–12 об.%, що дещо менше в порівнянні з покриття НХТБ20. При цьому в покритті НХТБ40 збільшується вміст дрібнодисперсних частинок дибориду титану (рис. 4.5.4, табл. 4.5.3, спектр 3). Слід зазначити, що в покритті НХТБ40 було виявлено лише одиничні включення карбиду титану. В даному випадку розмір зерен TiC не перевищує 1 мкм. Ці результати узгоджуються з раніше отриманими даними при проведенні ДТА. Як було показано вище, в даному випадку за рахунок зменшення в композиційному матеріалі вмісту самофлюсівного евтектичного сплаву NiCrBSiC, зменшується і вміст вуглецю, що призводить до зниження інтенсивності утворення карбиду титану.

Матриця плазмового покриття з композиційного порошкового матеріалу НХТБ40 має неоднорідну структуру, що складається з твердого розчину на основі нікелю, Ni_3B (рис. 4.5.4, табл. 4.5.3, спектр 4) та Ni_3Si (рис. 4.5.4, табл. 4.5.3, спектр 5). В матриці розчинено до 1 ат% хрому, 3 ат.% титану та 3 ат.% вуглецю. Мікротвердість матриці становить 6–7 ГПа.

Збільшення кількості частинок TiB_2 до 40% в покритті НХТБ призводить до збільшення пористості (10–12%). Крім того, на деяких ділянках шліфа спостерігається викришування частинок, що свідчить про зниження когезії покриття через недостатню кількість пластичного металевого сплаву і може негативно вплинути на експлуатаційні властивості покриття.



а – загальний вигляд; *б, в* – структура покриття;

г – топографія поверхні покриття НХТБ20

Рисунок 4.5.4 – Структура плазмового покриття НХТБ40

Таблиця 4.5.3 – Хімічний і фазовий склад плазмового покриття НХТБ40

Спектр	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Ti	Fe	Ni	
№ 1	46	2.7	-	44.6	1.5	2.6	-	CrB
№ 2	22.1	21.2	-	29.1	27.6	-	-	Cr(Ti) ₂₃ C(B) ₆
№ 3	64.8	2.4	-	-	32.6	-	-	TiB ₂
№ 4	14.1	1.2	-	-	3.2	5.2	77.3	Ni ₃ B
№ 5	-	2.4	17.8	0.4	0.9	2.2	76.3	Ni ₃ Si

В табл. 4.5.4 наведено функціональні характеристики плазмових покриттів з розроблених композиційних порошкових матеріалів НХТБ. Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що введення до складу самофлюсівного сплаву добавок TiB_2 в кількості до 20% призводить до зменшення пористості та збільшення адгезії покриття. Це пов'язано зі зменшенням залишкових термічних напружень в покритті через їх часткове розсіювання на зернах тугоплавких сполук. При подальшому збільшенні вмісту TiB_2 в покритті до 40% спостерігається збільшення крихкості та пористості, що призводить до зменшення адгезії покриття з основою. Тому подальше збільшення вмісту дибориду титану в покритті на основі самофлюсівного сплаву є недоцільним.

Таблиця 4.5.4 – Функціональні характеристики плазмових покриттів з матеріалів ПГ-СРЗ та НХТБ

№	Параметр	Матеріал покриття			
		NiCrBSiC	НХТБ10	НХТБ20	НХТБ40
1	Пористість, %	7–9	7–8	5–6	10–12
2	Адгезія, МПа	30–32	30–32	32–35	23–25

Отже, завдяки технології отримання композиційних порошкових матеріалів НХТБ, що включає в себе рідкофазне спікання в вакуумі з наступним подрібненням, вдається забезпечити високий адгезійний зв'язок між частинками тугоплавкої сполуки та металевим сплавом за рахунок міжфазної взаємодії, що дозволяє уникнути сегрегації компонентів в процесі газотермічного напилення і реалізувати в покриттях структуру композиційних матеріалів. Структура плазмових покриттів НХТБ на основі самофлюсівного евтектичного сплаву NiCrBSiC наслідує структуру компактних композиційних матеріалів і складається з пластичної металевої матриці, в якій розподілено тверді частинки бориду титану, бориду хрому та карбобориду титану-хрому.

4.6 Дослідження триботехнічних властивостей плазмових покриттів НХТБ системи NiCrBSiC–TiB₂

При створенні композиційних покриттів з високим рівнем зносостійкості прагнуть до реалізації такої структури, в якій пластична матриця ефективно запобігає крихкому руйнуванню, а тугоплавкі включення сприймають основне навантаження і підвищують зносостійкість. При оптимальному співвідношенні складових металокерамічних покриттів вдається досягти більш високого рівня триботехнічних властивостей в порівнянні з металевими або керамічними покриттями. В рамках дисертаційної роботи з метою дослідження впливу добавок дибориду титану на зносостійкість плазмових покриттів на основі самофлюсівного евтектичного сплаву NiCrBSiC проводили триботехнічні випробування зразків покриттів НХТБ10, НХТБ20 та НХТБ40.

Слід зазначити, що зношування є комплексною функцією трибосистеми, а не окремо взятого матеріалу, тому зносостійкість покриттів залежить від багатьох факторів і визначається домінуючим механізмом зношування, який реалізується в процесі тертя. Розвиток того чи іншого механізму зношування, з одного боку, визначається структурою і фізико-механічними властивостями матеріалів, а з іншого – експлуатаційними параметрами, такими як швидкість, навантаження, температура, інш. Тому при розробці зносостійких покриттів важливо не тільки визначити їх триботехнічні властивості, а й вивчити механізми зношування, що дозволить цілеспрямовано впливати на трибосистему з метою вдосконалення її експлуатаційних властивостей.

Ефективне застосування зносостійких покриттів значною мірою визначається правильним вибором матеріалу контртіла. Наприклад, в роботі [197] встановлено, що введення до складу самофлюсуючого сплаву NiCrSiB карбиду вольфраму підвищує твердість і зносостійкість самого покриття, але при цьому знос пари тертя (NiCrSiB-WC)/Al в умовах тертя ковзання без мастила збільшується в порівнянні з парою тертя NiCrSiB/Al. Автори пояснюють це тим, що в даному випадку тверді карбідні зерна покриття виступають в ролі абразиву по відношенню до м'якого матеріалу алюмінієвого контртіла, що і призводить до

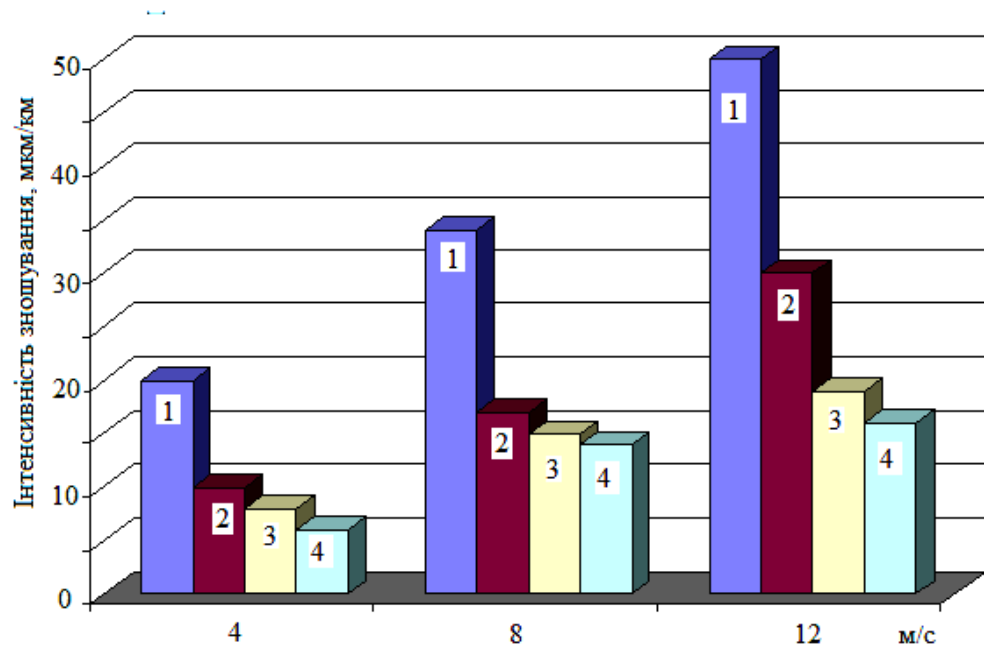
його катастрофічного зносу. Саме тому в роботі досліджували триботехнічні властивості плазмових покриттів з розроблених композиційних порошків НХТБ в парі тертя з різними контртілами.

4.6.1 Зносостійкість та механізми зношування плазмових покриттів НХТБ в парі зі сталевим контртілом

Триботехнічні дослідження розроблених покриттів НХТБ проводили в парі зі сталевим контртілом в умовах тертя ковзання без мастила при кімнатній температурі за схемою вал-вкладиш на установці МТ-68 [314]. В якості зразків використовували сталеві стержні з нанесеними на їх поверхню покриттями. В якості контртіла використовували диск зі сталі 65Г. Триботехнічні випробування проводили при навантаженні $P=5\text{МПа}$, швидкостях $v=4, 8, 12\text{ м/с}$, шлях тертя становив 5 км. В процесі триботехнічних випробувань визначали лінійний знос зразків, а потім визначали інтенсивність зношування (рис. 4.6.1.1).

Аналізуючи отримані результати, слід відмітити, що умовах тертя ковзання без мастила в усьому діапазоні досліджуваних швидкостей композиційні покриття НХТБ на основі самофлюсівного сплаву з добавками дибориду титану мають менші значення інтенсивності зношування в порівнянні з покриттям NiCrSiBC. Введення до самофлюсівного сплаву 10 % добавок дибориду титану призводить до зменшення інтенсивності зношування покриття НХТБ10 в 1,6–2 рази в порівнянні з покриттям NiCrSiB. З подальшим збільшенням вмісту TiB_2 до 20–40% спостерігається підвищення зносостійкості плазмових покриттів НХТБ. Покриття НХТБ40, що містить 40 % дибориду титану характеризується найменшими значення інтенсивності зношування (6–15 мкм/км) серед розроблених покриттів в усьому інтервалі досліджуваних швидкостей. Зі збільшенням швидкості спостерігається загальна тенденція до збільшення інтенсивності зносу всіх досліджуваних плазмових покриттів.

Для виявлення механізмів зношування розроблених покриттів, вивчали поверхні тертя методом МРСА на електронному мікроскопі РЕМ.



1 – NiCrSiB; 2 – НХТБ10; 3 – НХТБ20; 4 – НХТБ40

Рисунок 4.6.1.1 – Інтенсивність зношування плазмових покриттів:

Виявлено, що переважна більшість поверхні тертя зразка НХТБ10 після триботехнічних випробувань при швидкості $v=8$ м/с являє собою поверхневий шар на основі нікелю, який покриває вихідну структуру покриття (рис.4.6.1.1, табл. 4.6.1.1, спектри 1, 2). При цьому на поверхні тертя спостерігаються численні пошкодження в вигляді ритвин та подряпин. На локальних ділянках, що характеризуються рівномірним та вигладженим рельєфом, виявлено плівки за участю оксидів заліза та нікелю (рис. 4.6.1.2 в–г, табл. 4.6.1.1, спектр 4).

На поверхні тертя плазмового покриття НХТБ10 після триботехнічних випробувань при швидкості $v=12$ м/с виявлено три характерні ділянки, на яких виявлено значну кількість нікелю та заліза (рис. 4.6.3). На окремих ділянках, які мають вигладжену поверхню, також виявлено значну кількість кисню (рис. 4.6.3, табл. 4.6.1, спектр 5), що свідчить про утворення складних оксидних плівок нікелю та заліза. Ділянки білого кольору з шарувато-пелюстковою структурою являють собою поверхневий шар неокисленого нікелю (рис. 4.6.3, табл. 4.6.1, спектр 6). Також виявлено ділянки з шарувато-пелюстковою структурою та слідами виривів, які, імовірно, утворилися внаслідок адгезійної взаємодії з сталлю.

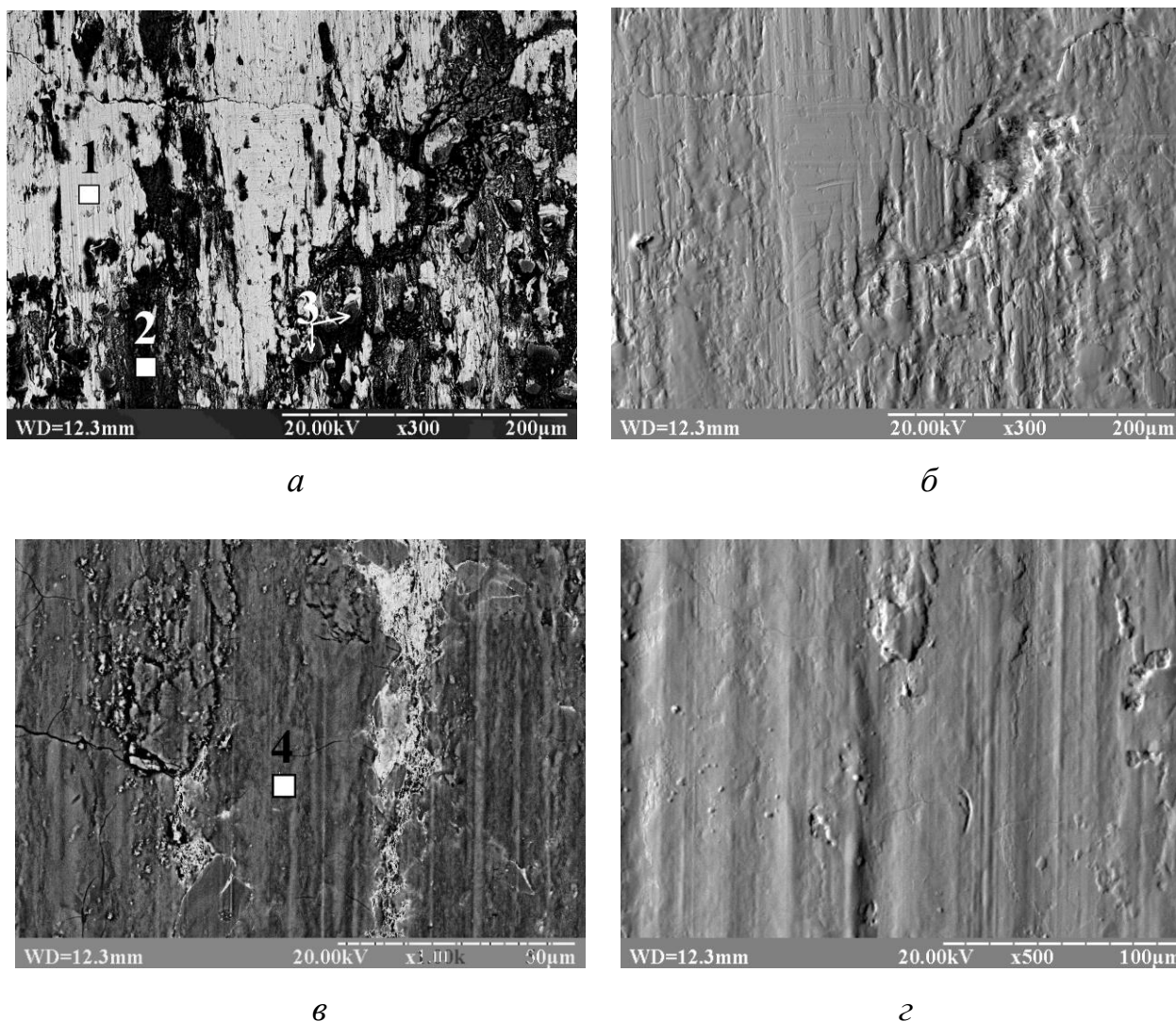


Рисунок 4.6.1.2 – Мікроструктура та топографія поверхні тертя плазмового покриття НХТБ10 після триботехнічних випробувань при швидкості $v=8$ м/с

Таблиця 4.6.1.1 – Хімічний склад поверхні тертя покриття НХТБ10 після триботехнічних випробувань при швидкості 8 і 12 м/с

Рис.	Спектр	Вміст елементів, мас. %					
		O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si
4.6.1.2 $v=8$ м/с	№1	2.3	80.8	7.8	1.2	6.8	1.1
	№2	23.3	51.6	11.0	3.5	5.1	5.4
	№3	12.0	1.1	84.5	1.3	1.1	-
	№4	23.3	22.6	8.4	1.9	41.8	1.9
4.6.1.3 $v=12$ м/с	№5	25.6	25.7	2.7	7.8	34.2	3.9
	№6	3.4	58.9	5.0	1.9	29.9	1.9
	№7	34.4	28.0	10.8	4.0	16.6	6.0

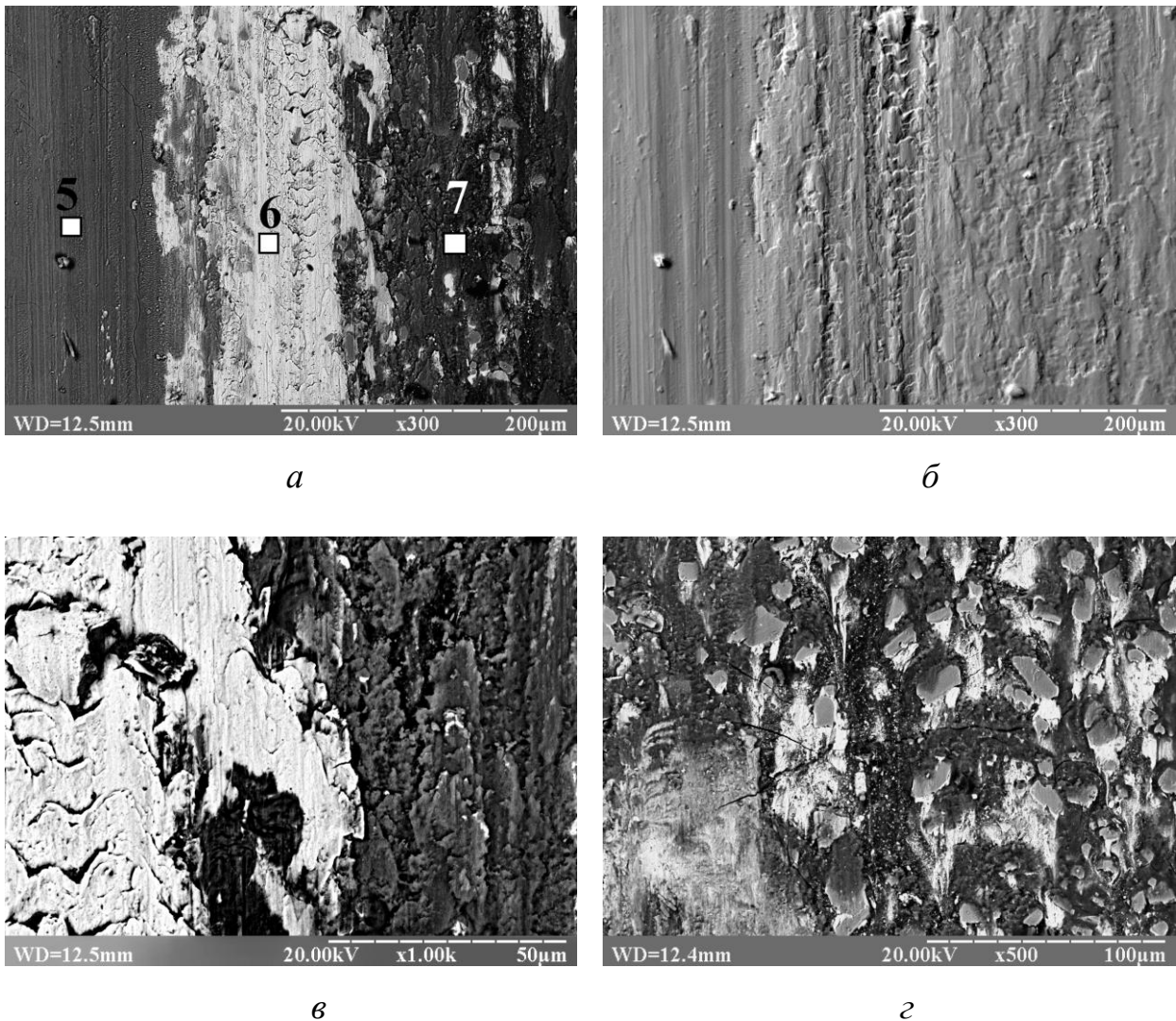


Рисунок 4.6.1.3 – Мікроструктура та топографія поверхні тертя плазмового покриття НХТБ10 після триботехнічних випробувань при швидкості $v=12$ м/с

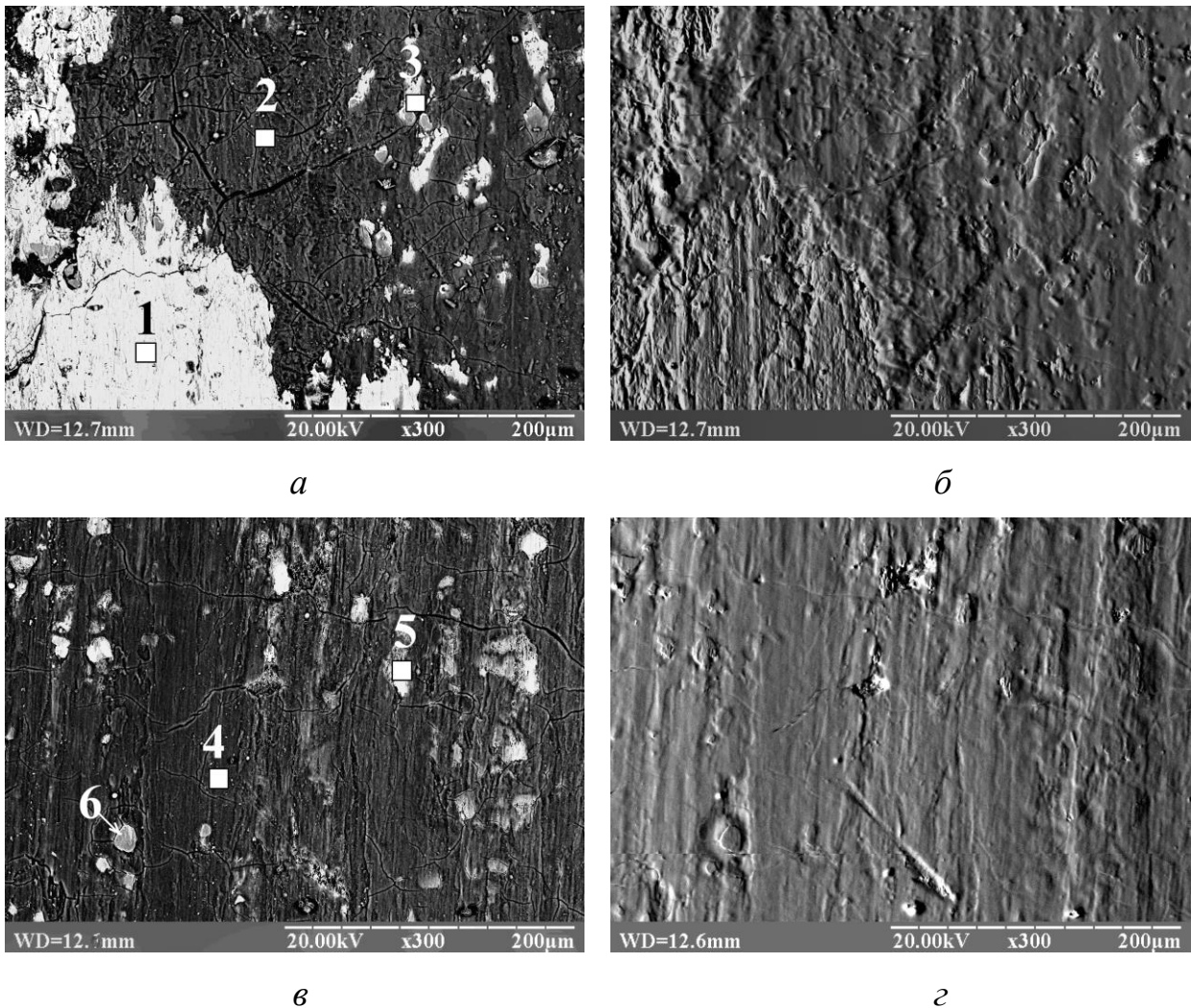
За даними МРСА такі ділянки містять значну кількість нікелю, заліза та кисню (рис. 4.6.1.3, табл. 4.6.1.1, спектр 7). Крім того, на окремих ділянках поверхні тертя НХТБ10 було виявлено зерна бориду хрому, що виступають з поверхні покриття.

Слід зазначити, що за даними МРСА кількість заліза в поверхневому шарі покриття НХТБ10 на поверхнях тертя (до 40 %) значно перевищує його вміст в вихідному матеріалі (до 5%). Тому можна припустити, що в результаті адгезійної взаємодії відбувається перенесення матеріалу сталевого контртіла на поверхню покриття НХТБ10.

Поверхня тертя плазмового покриття НХТБ20 після триботехнічних випробувань характеризується більш рівномірним рельєфом в порівнянні з покриттям НХТБ10 (рис. 4.6.1.4). Методом МРСА на поверхні тертя плазмового покриття НХТБ20 після триботехнічних випробувань при швидкості 8 м/с виявлено формування плівок двох типів. Переважна більшість поверхні тертя зразка НХТБ20 покрита плівками на основі оксидів титану, нікелю, хрому та кремнію (рис 4.6.1.4 а, табл. 4.6.1.2, спектр 2). При цьому в поверхневому шарі фактично не виявлено заліза (2–3%). На локальних ділянках виявлено формування поверхневого шару на основі нікелю, що фактично не містить кисню (рис 4.6.1.4 а, табл. 4.6.1.2, спектр 1).

Збільшення швидкості випробувань до $v=12$ м/с призводить до більш інтенсивного формування оксидних плівок на основі оксидів титану, нікелю, хрому та кремнію, які покривають всю поверхню зразка НХТБ20 (рис 4.6.1.4 в, табл. 4.6.1.2, спектр 4). З рис. 4.6.1.4 б і г можна побачити, що формування таких плівок сприяє вигладжуванню поверхні тертя та заліковуванню дефектів, при цьому плівки покритті сіткою тріщин. Слід зазначити, що при збільшенні швидкості зменшується площа ділянок неокисненого нікелю на поверхнях тертя (рис 4.6.1.4 в, табл. 4.6.1.2, спектр 5). На поверхні тертя покриття НХТБ20 також можна спостерігати окремі зерна боридів хрому, що дещо виступають над поверхнею сформованих оксидних плівок (рис 4.6.1.4 в, табл. 4.6.1.2, спектри 3, 5).

При збільшенні вмісту дибориду титану в покриття на основі самофлюсівного евтектичного сплаву NiCrBSiC до 40% формування суцільних трибоокисних плівок на поверхнях тертя відбувається більш інтенсивно. Після триботехнічних випробувань при швидкості 8 м/с поверхня тертя покриття НХТБ40 має вигладжений рельєф за рахунок формування суцільного шару на основі заліза, нікею та титану. При підвищенні швидкості випробувань до 12 м/с процес формування трибошару на поверхні покриття НХТБ40 відбувається більш інтенсивно. За даними МРСА поверхня тертя плазмового покриття НХТБ40 після триботехнічних випробувань при швидкості 12 м/с

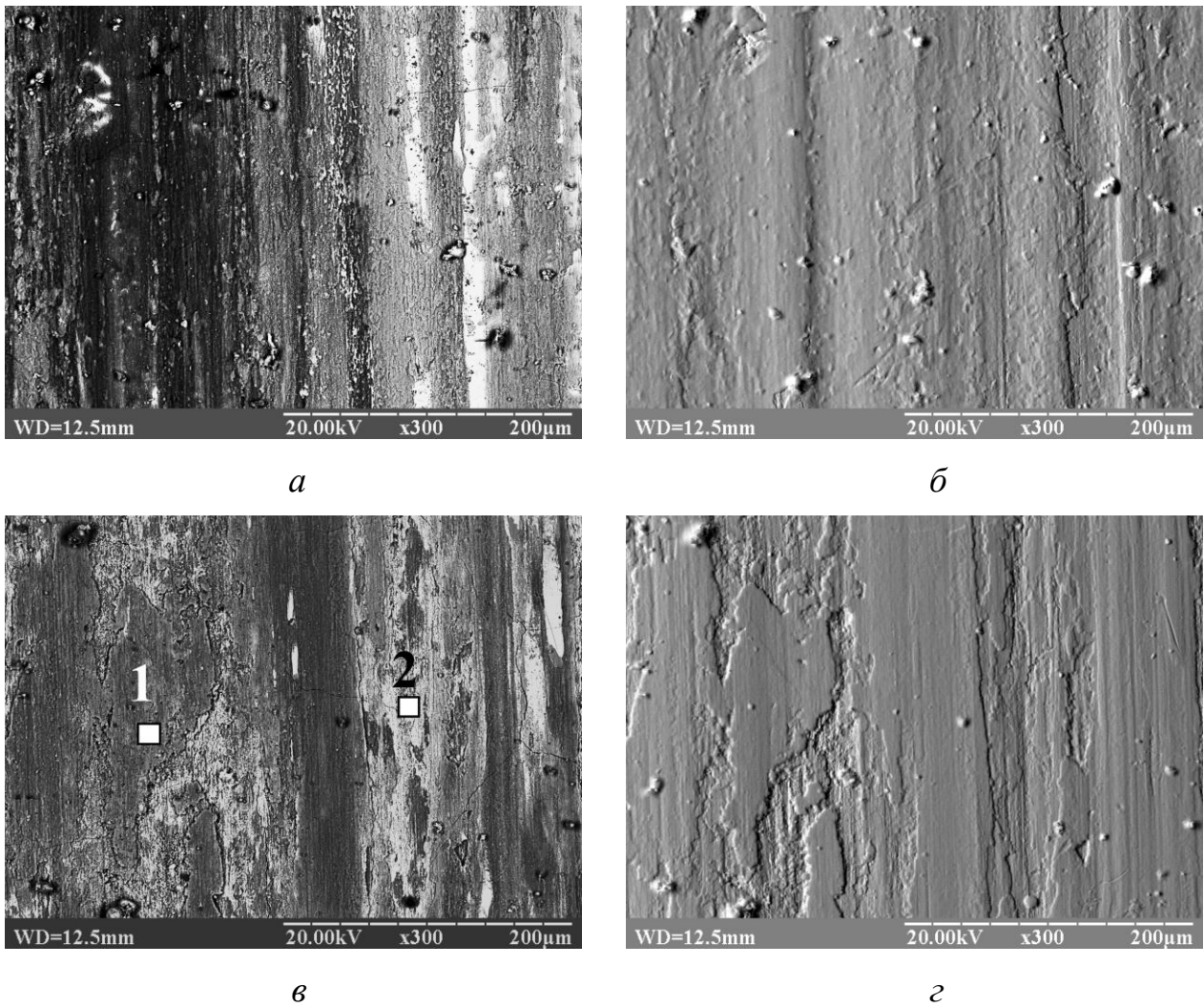


а,б – при швидкості $v=8$ м/с; в, г– при швидкості $v=12$ м/с

Рисунок 4.6.1.4 – Мікроструктура та топографія поверхні тертя плазмового покриття НХТБ20 після триботехнічних випробувань

Таблиця 4.6.1.2 – Хімічний склад поверхні тертя покриття НХТБ20 після триботехнічних випробувань при швидкості 8 і 12 м/с

Рис.	Спектр	Вміст елементів, мас. %					
		O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si
4.6.1.2 а $v=8$ м/с	№1	1.05	87.84	2.41	0.86	7.44	0.41
	№2	43.81	12.93	17.39	15.53	2.77	7.57
	№3	10.44	0.48	82.16	5.28	1.64	0.00
4.6.1.2 б $v=12$ м/с	№4	43.64	12.09	17.66	17.10	2.66	6.85
	№5	9.68	79.38	3.31	4.03	1.86	1.74
	№6	9.44	0.31	83.32	6.12	0.81	0.00



a, б – при швидкості $v = 8$ м/с; *в, г* – при швидкості $v = 12$ м/с

Рисунок 4.6.1.5 – Мікроструктура та топографія поверхні тертя плазмового покриття НХТБ40 після триботехнічних випробувань:

Таблиця 4.6.1.3 – Хімічний аналіз поверхні тертя покриття НХТБ40 після триботехнічних випробувань при швидкості 12 м/с

Рис	Спектр	Вміст елементів, мас. %					
		O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si
4.6.1.5	№1	45.8	21.8	9.7	18.4	2.6	1.7
	№2	2.8	72.5	7.6	12.0	3.2	1.9

також покрита плівками на основі оксидів титану, нікелю, хрому (рис 4.6.1.5, табл.4.6.1.3, спектр 1). При цьому поверхня тертя зразка НХТБ40 має рельєфну структуру, що містить сліди утворення та відшарування оксидних плівок внаслідок їх значної товщини.

Розвиток того чи іншого механізму зношування визначається структурою, фізико-механічними властивостями покриттів та швидко-навантажувальними параметрами триботехнічних випробувань. Аналізуючи отримані результати триботехнічних випробувань та дані МРСА поверхонь тертя, механізми зношування розроблених покриттів НХТБ можна пояснити наступним чином.

В процесі тертя під дією високих навантажень та швидкостей в локальних точках контакту стержня та диска розвиваються високі температури. В результаті відбувається інтенсивне нагрівання зразка з покриттям, що, в свою чергу, призводить до збільшення пластичності металевої матриці. В умовах триботехнічних випробувань плазмового покриття НХТБ10 нікель, що є основною складовою матриці, інтенсивно деформується і намазується на поверхню боридних зерен. Матеріал сталевого контртіла також деформується, окислюється і частково переноситься на більш тверду поверхню покриття НХТБ10. Тому на поверхні тертя НХТБ10 відбувається формування оксидних плівок за участю оксидів нікелю, заліза та хрому. Внаслідок інтенсивної пластичної деформації поверхневого шару покриття НХТБ10 ці плівки руйнуються і відшаровуються, а тому не захищають поверхні тертя від пошкоджень. При збільшенні швидкості випробувань відбувається інтенсифікація процесів пластичної деформації поверхонь, що призводить до їх адгезійної взаємодії і, як наслідок, до збільшення інтенсивності зношування покриття НХТБ10.

Вміст твердих зерен боридів хрому та титану в структурі покриттів НХТБ20 та НХТБ40 вищий в порівнянні з покриттям НХТБ10, а тому вони більш ефективно сприймають навантаження під час тертя і ефективно запобігають пластичній деформації матриці. Крім того, зерна тугоплавких

сполук приймають активну участь в формуванні оксидних плівок на поверхні тертя покриттів НХТБ20 та НХТБ40. Приймаючи до уваги результати МРСА, можна припустити, що в процесі триботехнічних випробувань на поверхні плазмових покриттів НХТБ20 та НХТБ40 відбувається формування оксидної плівки, що складається з оксидів B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , SiO_2 та NiO . В процесі тертя оксидна плівка пом'якшується, оплавляється, покриває поверхню зразків і виконує роль мастила, запобігаючи пошкодженню покриттів НХТБ20 та НХТБ40. Отже, окиснювальний механізм зношування є основним для плазмових покриттів НХТБ на основі самофлюсівного сплаву $NiCrSiB$ з добавками 20 та 40 % дибориду титану.

Слід зазначити, що на процеси формування та руйнування оксидних плівок впливають два основні фактори. З одного боку, збільшення вмісту включень дибориду титану в структурі покриттів сприяє більш інтенсивному та рівномірному утворенню оксидних плівок. З іншого боку, при збільшенні швидкості випробувань процеси формування оксидних плівок інтенсифікуються, товщина плівок зростає, а тому вони легко руйнуються та виносяться з зони контакту, що призводить до збільшення інтенсивності зношення покриттів НХТБ20 та НХТБ40.

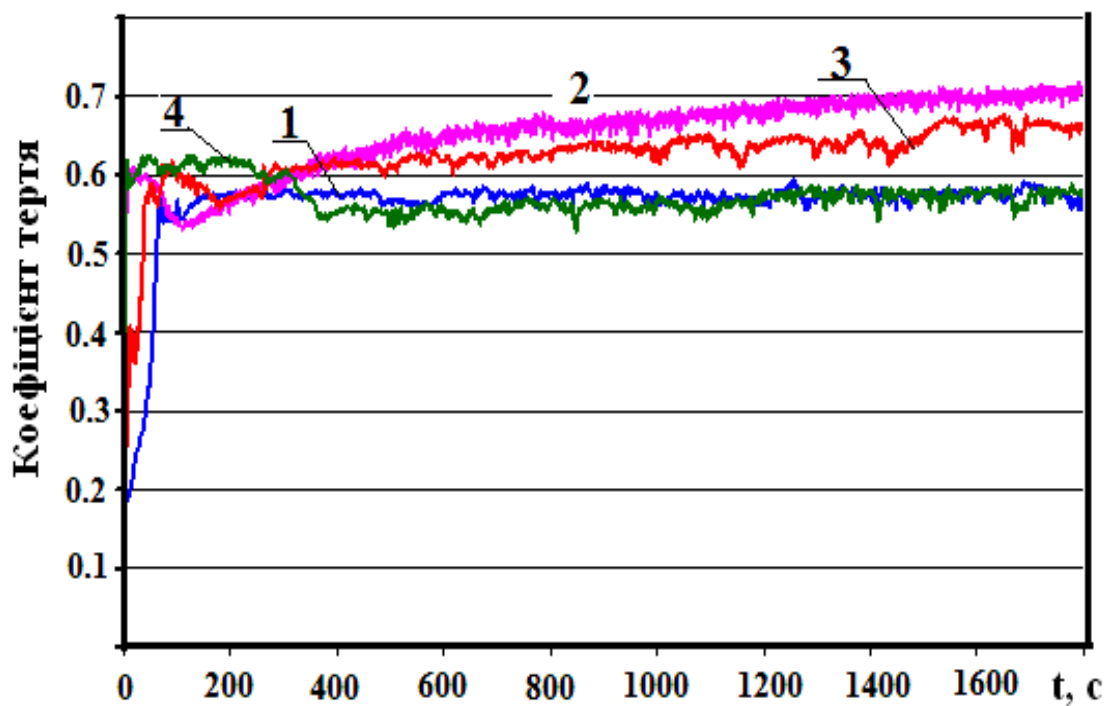
В результаті виконаних досліджень можна зробити висновок, що плазмові покриття НХТБ20 та НХТБ40 можуть застосовуватись в парі зі сталевим контртілом лише при невисоких швидкостях (до 4 м/с) та температурах. При більш жорстких умовах експлуатації доцільним є застосуванням розроблених покриттів на основі самофлюсівного евтетичного сплаву $NiCrBSiC$ в парі з контртілами, що мають більшу твердість. Зокрема, в якості контртіл для розроблених покриттів НХТБ можуть виступати металокерамічні покриття. Саме тому в рамках дисертаційної роботи було проведено дослідження зносостійкості розроблених покриттів НХТБ в одноімених парах тертя.

4.6.2 Триботехнічні властивості плазмових покриттів НХТБ в одноіменних парах тертя

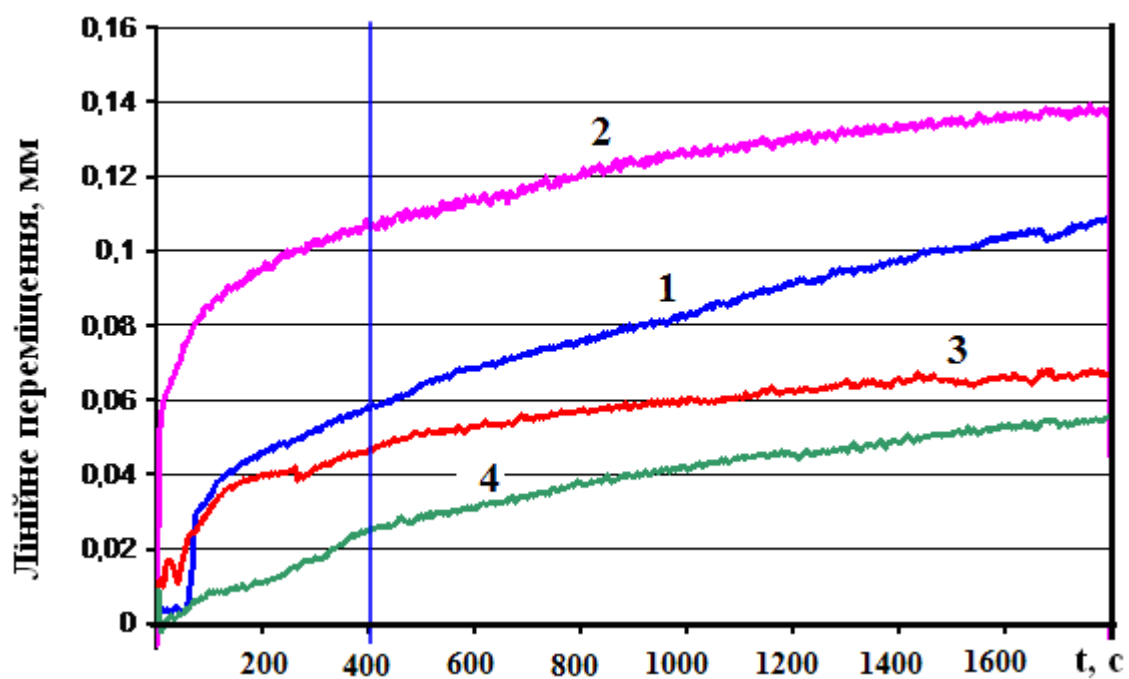
Триботехнічні випробування плазмових покриттів проводили на триботестері CETR UMT Multi-Specimen Test System (рис. 2.7.1.2.) в умовах тертя ковзання без мастила за схемою стержень-диск. В якості зразків використовували сталіні циліндричні стержні довжиною 15 мм і діаметром 5 мм, а в якості контртіла – сталевий диск діаметром 40 мм і товщиною 10 мм. На торцеві поверхні стержня і диску наносили плазмові покриття з розроблених композиційних порошків НХТБ. Поверхні покриттів шліфували та полірували до шорсткості $R_a=0.5$ мкм. В експерименті досліджували триботехнічну поведінку пар тертя НХТБ10–НХТБ10, НХТБ20–НХТБ20, НХТБ40–НХТБ40 в умовах тертя ковзання без мастила при температурі навколишнього середовища. Для порівняння визначали зносостійкість і коефіцієнт тертя для пари тертя NiCrSiB–NiCrSiB.

Перед триботехнічними випробуваннями зразки очищували ультразвуком в середовищі ацетону протягом 2 хвилин. Для забезпечення щільного контакту пару тертя припрацьовували. Для цього на поверхню диску кріпили шліфувальний папір і по ньому терли стержень. Після припрацювання поверхні диску та стержня очищували спиртом для видалення продуктів зносу.

Триботехнічні випробування проводили при постійному навантаженні $P=0,8$ Н та лінійній швидкості $v=0,5$ м/с; тривалість випробувань становила 30 хв. В процесі випробувань триботестер автоматично фіксувала коефіцієнт тертя та вертикальне переміщення стержня (рис. 4.6.2.1). На початковому етапі роботи, що триває 300–400 с, значення коефіцієнтів тертя коливаються, а потім стабілізуються. Коливання значень коефіцієнтів тертя пов'язані з приробкою поверхонь пар тертя, а їх стабілізація свідчить про перехід до сталих режимів роботи пар тертя. Після випробувань визначали сумарний знос кожної пари тертя для сталих режимів і приводили ці значення до 1 км шляху. На рис. 4.6.2.2 представлено узагальнені дані по інтенсивності зношування досліджуваних пар тертя [315].



a

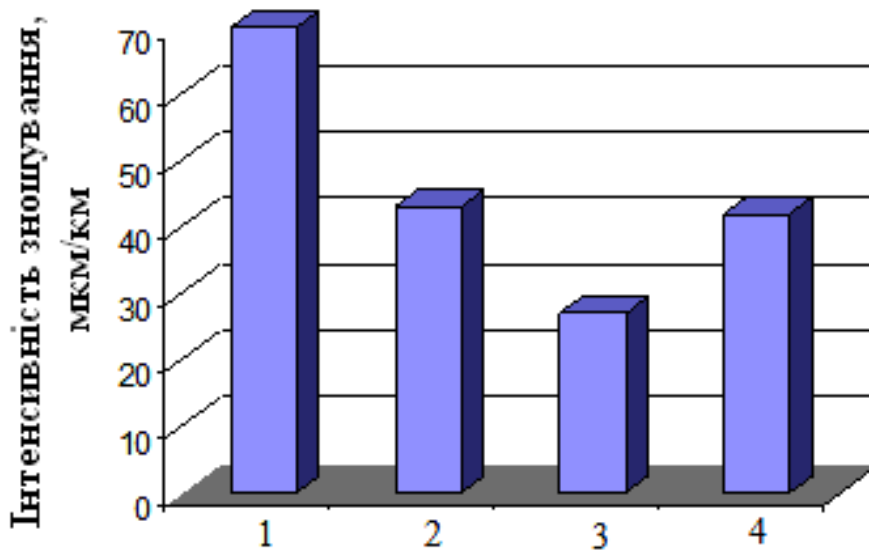


б

1 – NiCrBSiC–NiCrBSiC; 2 – НХТБ10–НХТБ10;

3 – НХТБ20–НХТБ20; 4– НХТБ40–НХТБ40

Рисунок 4.6.2.1 – Зміна коефіцієнту тертя (*a*) та лінійного переміщення (*б*) під час триботехнічних випробувань пар тертя

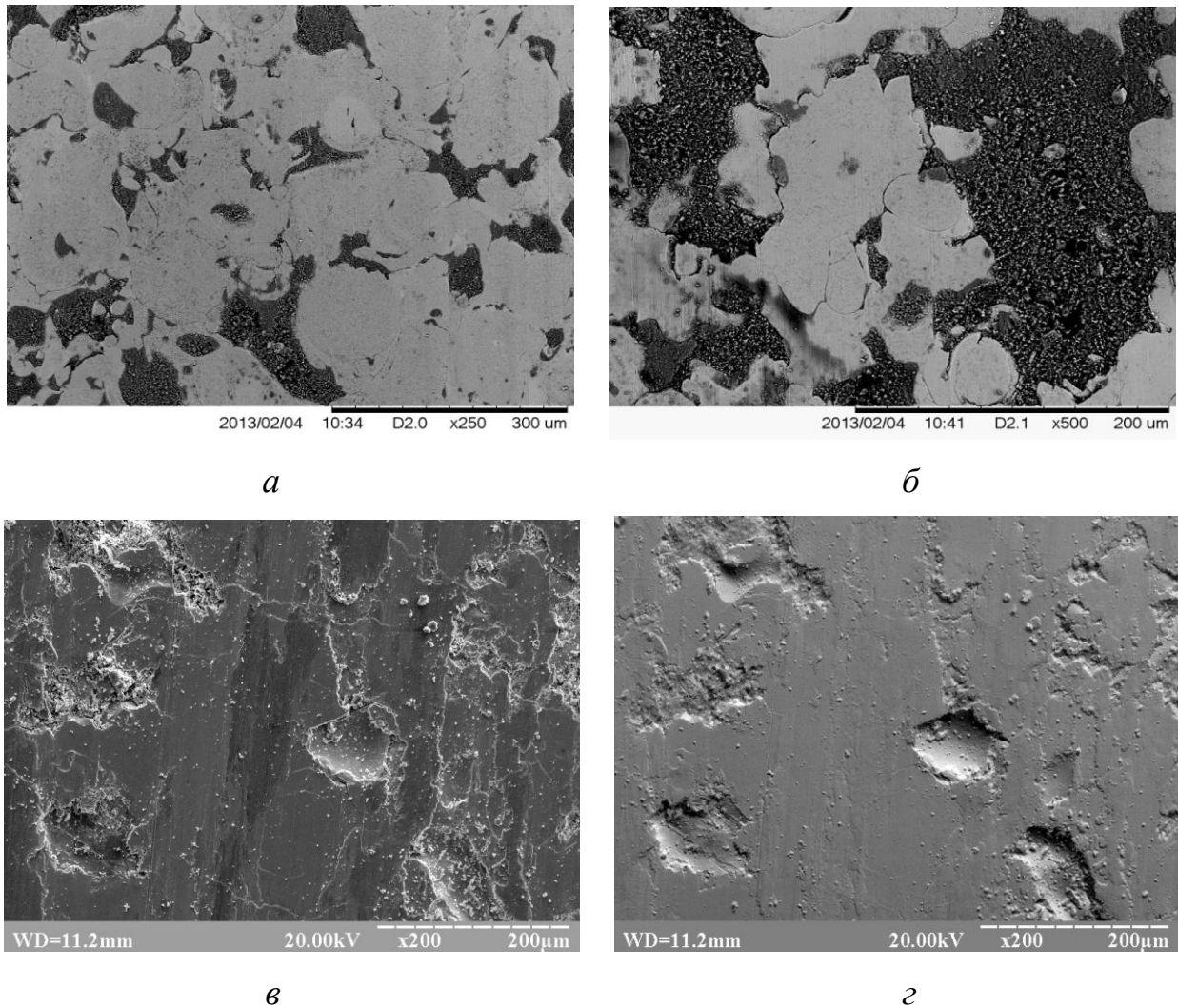


1 – NiCrBSiC–NiCrBSiC; 2 – НХТБ10–НХТБ10;
3 – НХТБ20–НХТБ20; 4 – НХТБ40–НХТБ40

Рисунок 4.6.2.2 – Інтенсивність зношування пар тертя

Аналізуючи отримані результати, слід відмітити, що найбільшою інтенсивністю зношування (70 мкм/км) характеризується пара тертя NiCrBSiC–NiCrBSiC. На поверхнях стержня та диску з плазмовим покриттям зі сплаву NiCrBSiC після триботехнічних випробувань спостерігаються лінії направленої пластичної деформації та численні сліди пошкоджень в вигляді виривів та налипань матеріалу (рис.4.6.2.3). В процесі тертя в зоні контакту підвищується температура, що сприяє інтенсивній пластичній деформації поверхонь та призводить до адгезійної взаємодії контактуючих поверхонь. Як було визначено раніше, розмір включень твердих боридів та карбідів в покриттях NiCrSiB не перевищує 1 мкм, що, вочевидь, недостатньо для ефективного запобігання процесам схоплювання в умовах тертя ковзання без мастила. Отже, для пари тертя NiCrBSiC–NiCrBSiC основним механізмом зношування є адгезійний.

При введенні до сплаву NiCrBSiC 10% TiB₂ збільшується зносостійкість покриттів – інтенсивність зношування пари тертя НХТБ10–НХТБ10 становить 42 мкм/км (рис. 4.6.2.2). Коефіцієнт тертя дещо збільшувався протягом всього часу триботехнічних випробувань і становив в середньому 0,68 (рис 4.6.2.1).

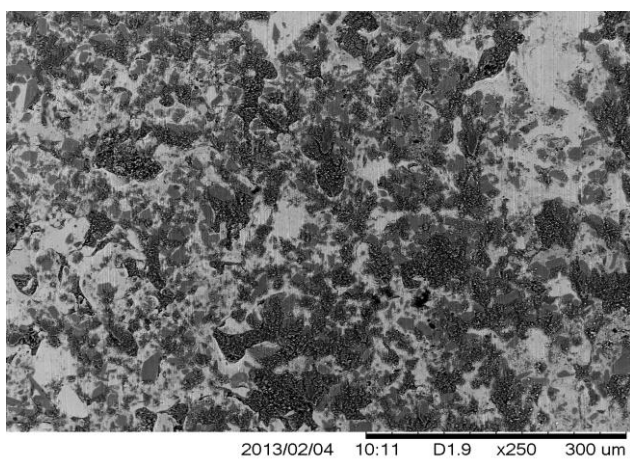


a, б – структура поверхні тертя на стержні NiCrBSiC;
в, г – структура та топографія поверхні тертя на диску NiCrBSiC

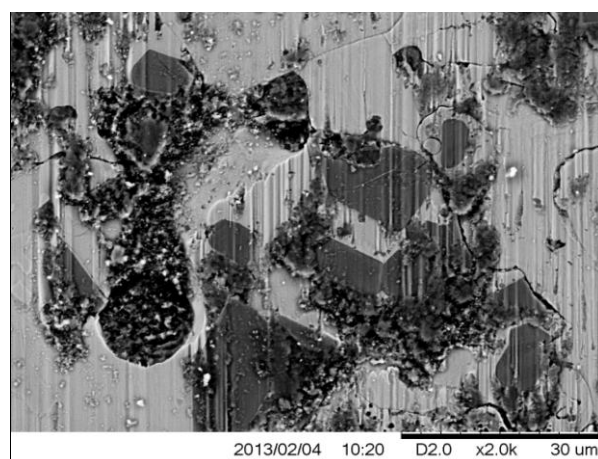
Рис. 4.6.2.3. Поверхня тертя плазмового покриття NiCrBSiC

На поверхнях тертя плазмового покриття НХТБ10 виявлено як сліди адгезійної взаємодії, так і сліди крихкого руйнування (рис. 4.6.2.4). Зерна тугоплавких боридів хрому та складних карбоборидів титану-хрому в процесі тертя зберігають твердість, гальмують процеси пластичної деформації металевої матриці, а отже і адгезійної взаємодії з матеріалом контртіла. Але в даному випадку включення тугоплавких сполук розміщені вкрай нерівномірно по поверхні покриття. Крім того, за рахунок великих розмірів включення боридів хрому та карбоборидів титану-хрому в процесі тертя зазнають крихкого руйнування.

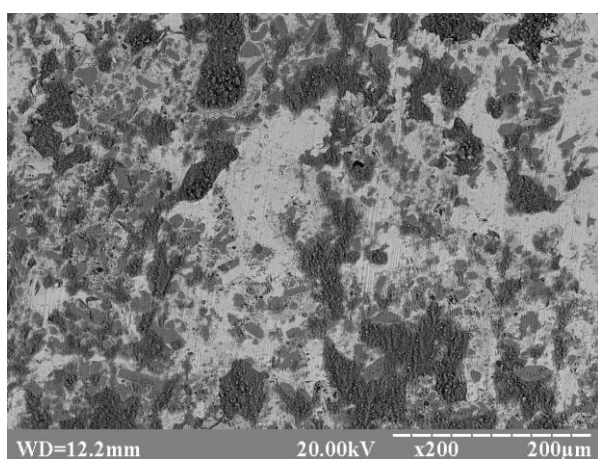
Слід зазначити, що на поверхні стержня з покриттям НХТБ10 візуально спостерігається значно більше слідів пошкоджень, ніж на диску. Це пов'язано з тим, що внаслідок менших розмірів стержня, а отже і меншої площі контакту покриття на стержні нагрівається до більших температур ніж на поверхні диску. Саме тому в процесі тертя на поверхні стержня процеси адгезійної взаємодії з матеріалом контр тіла відбувається більш інтенсивно, що й призводить до більших пошкоджень.



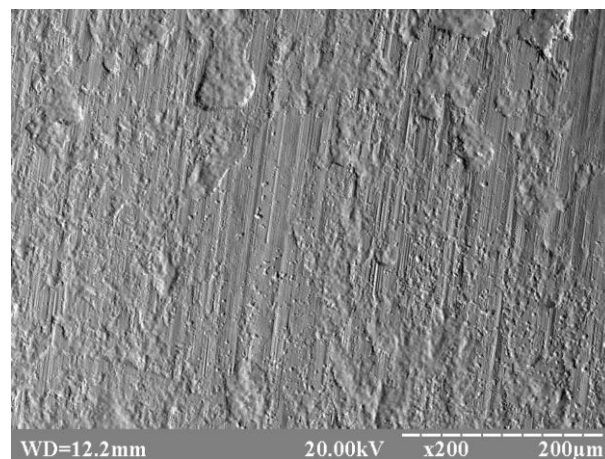
а



б



в



г

а, б – структура поверхні тертя на стержні НХТБ10;

в, г – структура і топографія поверхні тертя на диску НХТБ10

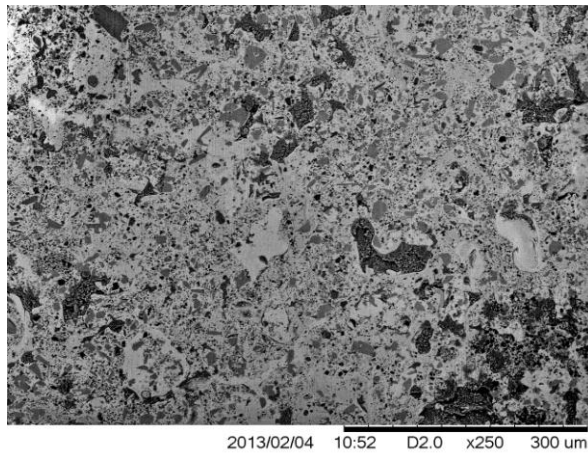
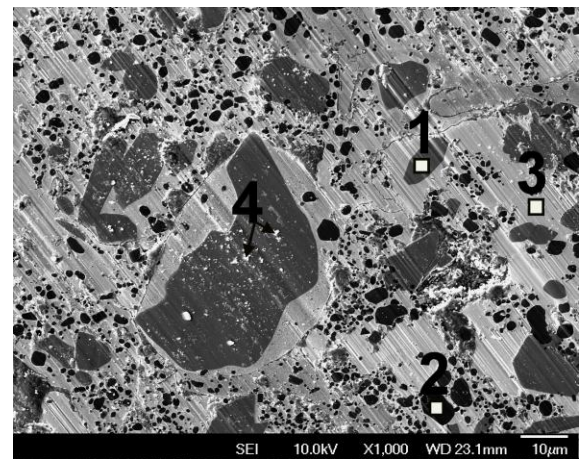
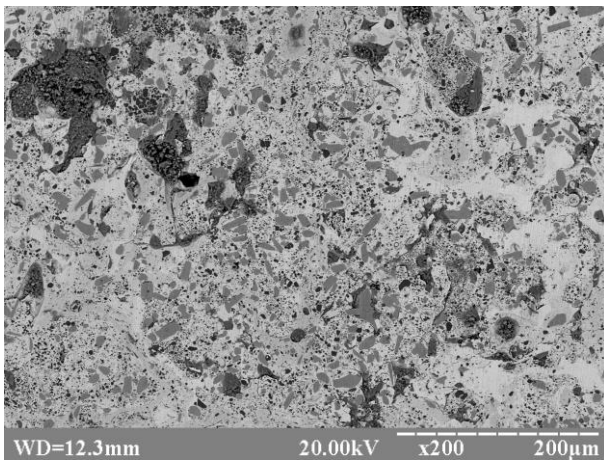
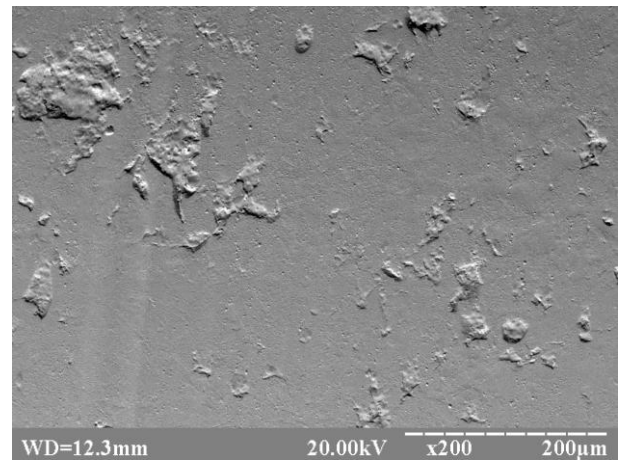
Рисунок 4.6.2.4 – Поверхня тертя плазмового покриття НХТБ10

Пара тертя НХТБ20–НХТБ20 має найменшу інтенсивність зношування серед випробуваних покриттів – 24 мкм/км (рис. 4.6.2.2). Коефіцієнт тертя зростає під час випробувань і в середньому становить 0,63 (рис. 4.6.2.1).

Поверхні тертя покриття НХТБ20 не зазнають значних пошкоджень в процесі тертя (рис. 4.6.2.5). Методом МРСА встановлено формування оксидних плівок на поверхні тертя стержня та диску з покриттям НХТБ20. Найбільшу інтенсивність кисню виявлено на зернах бориду хрому та дибориду титану (рис. 4.6.2.5, табл. 4.6.2.1, спектри 1, 2 відповідно). Продукти зносу являють собою оксиди нікелю, титану і хрому (рис. 4.6.2.5, табл. 4.6.2.1, спектри 1, 2 відповідно) і акумулюються в заглибленнях на поверхні покриття.

При подальшому збільшенні вмісту дибориду титану в покриттях на основі самофлюсівного сплаву до 40% спостерігається зменшення зносостійкості порівняно з покриттям НХТБ20 – інтенсивність зношування покриття НХТБ40 становить 40 мкм/км (рис. 4.6.2.2). Процес тертя пари НХТБ40–НХТБ40 характеризується найменшим серед розроблених покриттів коефіцієнтом тертя 0,58, який залишався сталим протягом всього часу триботехнічних випробувань (рис. 4.6.2.1).

При дослідженні поверхонь тертя плазмового покриття НХТБ40 було виявлено численні сліди пошкоджень, що утворилися внаслідок крихкого руйнування (рис. 4.6.2.6). Ділянки крихкого руйнування на поверхні тертя співпадають зі скупченням зерен дибориду титану та бооридів хрому в структурі покриття НХТБ40. Лінії пластичної деформації на поверхні НХТБ40 менш виражені порівняно з покриттями НХТБ20 та НХТБ10, що пов'язано зі зменшенням вмісту пластичної металевої складової в матеріалі. Методом МРСА на поверхні тертя покриття НХТБ40 було виявлено формування оксидних плівок (рис. 4.6.2.6, табл. 4.6.2.2) Слід зазначити, що інтенсивність кисню по поверхні тертя НХТБ40 вища в порівнянні з поверхнею тертя НХТБ20, що свідчить про більшу інтенсивність процесів окиснення. Вочевидь, саме це є причиною дещо меншого коефіцієнту тертя покриття НХТБ40 порівняно з покриттям НХТБ20.

*a**б**в**г*

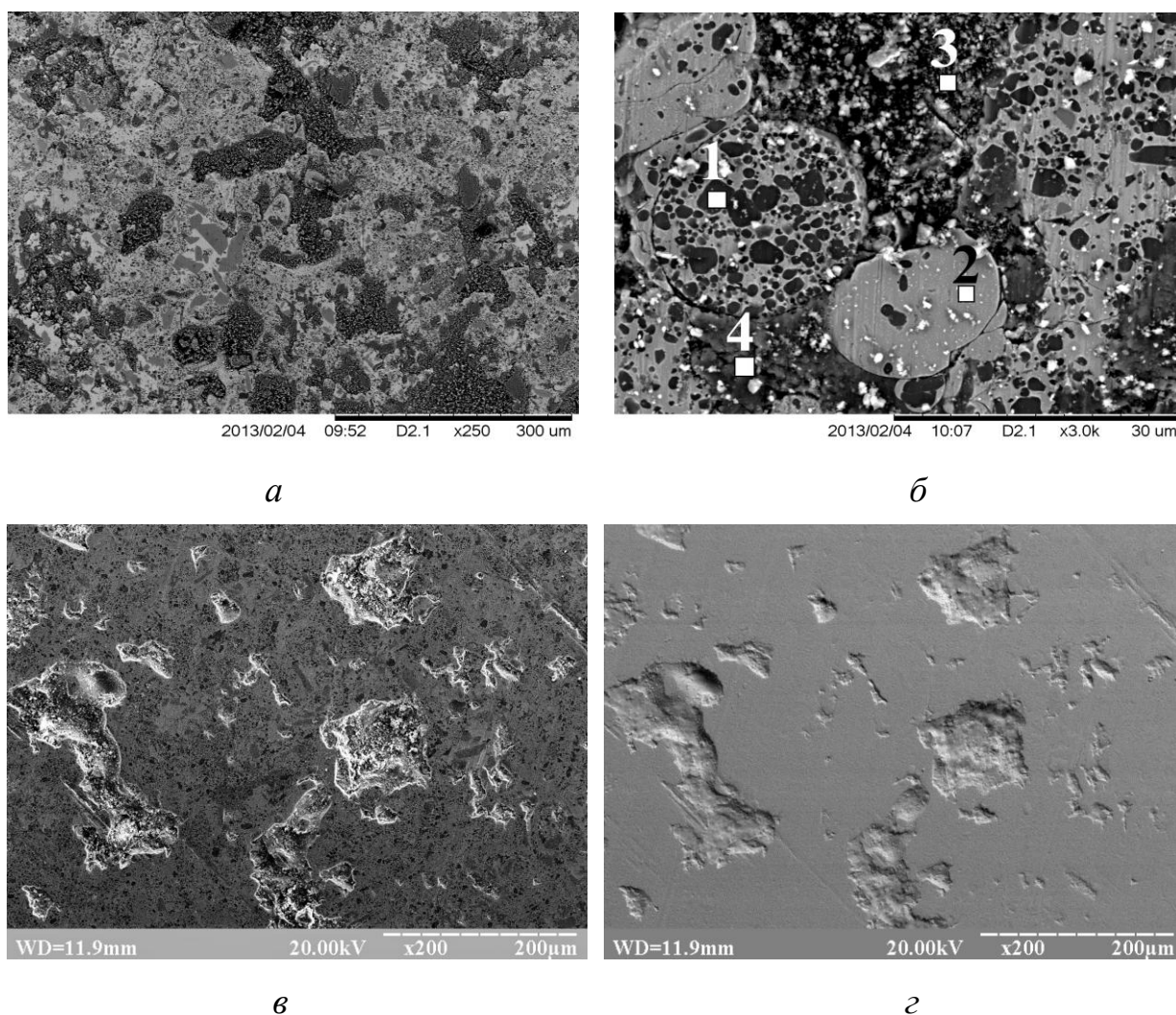
a, б – структура поверхні тертя на стержні НХТБ20;

в, г – структура і топографія поверхні тертя на диску НХТБ20

Рисунок 4.6.2.5 – Поверхня тертя плазмового покриття НХТБ20

Таблиця 4.6.2.1 – Хімічний склад поверхні тертя покриття НХТБ20 після триботехнічних випробувань в парі тертя з покриттям НХТБ20

Спектр	Хімічний склад, ат. %								Фаза
	B	C	O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si	
№1	44.2	1.2	2.4	0.6	49.5	1.3	0.8	-	Борид хрому
№2	57.5	1.2	2.3	0.6	-	38.4	-	-	Диборид титану
№3	15	2.9	1.1	74.1	0.5	0.6	4.4	1.4	Матриця на основі Ni
№4	12.3	1.2	44.4	33.5	3.2	4.2	0.6	2.6	Частинки зносу



a, б – структура поверхні тертя на стержні;

в, г – структура і топографія поверхні тертя на диску

Рисунок 4.6.2.6 – Поверхня тертя плазмового покриття НХТБ40

Таблиця 4.6.2.2 – Хімічний склад поверхні тертя покриття НХТБ40 після триботехнічних випробувань в парі тертя з покриттям НХТБ40

Рис	Спектр	Вміст елементів, мас. %					
		O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si
4.6.2.5	№1	17.2	10.4	5.2	65.8	1	0.4
	№2	2.5	55.8	24.4	9.5	4.5	3.1
	№3	39.6	38.3	8.7	8.1	2.3	3.1
	№4	41.4	32.2	8.6	13.5	2.1	2.2

Розроблені покриття НХТБ мають гетерофазну структуру, в якій частинки дибориду титану та карборидів хрому розподілені в пластичній матриці. Внаслідок різної твердості після завершення процесу шліфування тверді включення боридів та карборидів дещо підносяться над матрицею на основі нікелю. Тому процес тертя та зношування розроблених покриттів можна представити як контакт тугоплавких боридів та карборидів на поверхні стержня з такими ж твердими боридними включеннями на поверхні диску.

З одного боку, включення твердих фаз на основі дибориду титану та карборидів хрому сприймають навантаження в процесі тертя та перешкоджають інтенсивній пластичній деформації поверхневих шарів і тим самим запобігають розвитку процесів схоплювання контактуючих поверхонь. З іншого боку, методом МРСА було виявлено, що в процесі тертя на частинках дибориду титану формуються оксидні плівки, які також запобігають адгезійній взаємодії та сприяють зменшенню коефіцієнтів тертя. Саме тому при збільшенні вмісту дибориду титану в матеріалі покриття НХТБ зменшуються коефіцієнти тертя. Разом з тим в процесі тертя розроблених покриттів відбуваються супутні процеси абразивного зношування, що пов'язані з крихким руйнуванням великих зерен боридів хрому у випадку з покриттям НХТБ10, або з викришування тугоплавких зерен з матеріалу покриття у випадку покриття НХТБ40.

В випадку пари тертя НХТБ10/НХТБ10 можна зробити висновок, що кількості зміцнюючих фаз в структурі покриття недостатньо для ефективного запобігання процесам схвачування. В результаті адгезійної взаємодії з'являються вириви з поверхневого шару матеріалу пластичної матриці, а частинки тугоплавких боридів та карборидів зазнають крихкого руйнування через великі розміри (до 50 мкм). Попадаючи в зону контакту такі зерна відіграють роль абразиву та пошкоджують контактуючі поверхні. Отже для пари тертя НХТБ10–НХТБ10 характерним є адгезійно-абразивний механізм зношування.

Покриття НХТБ20 характеризується гетерофазною структурою з найбільш рівномірним розподілом зміцнюючих фаз, які збільшують твердість поверхневого шару і запобігають процесам пластичного деформування та адгезійної взаємодії.

Крім того, в процесі тертя покриттів НХТБ20 важливу роль відіграють процеси трибоокислення, внаслідок яких на поверхнях тугоплавких боридів та карбоборидів утворюються оксидні плівки, які ефективно перешкоджають адгезійній взаємодії. Таким чином для даної пари тертя основним механізмом зношування є окиснювальний.

В структурі покриття НХТБ40 також велика кількість включень тугоплавких боридів та карбідів, які приймають участь в трибоокисленні. Про більш інтенсивне утворення оксидних сполук свідчить зменшення коефіцієнту тертя НХТБ40 порівняно з НХТБ20. Але в даному випадку відбуваються супутні процеси крихкого руйнування матеріалу покриття, що призводить до появи в зоні тертя абразивних зерен. Так як ці абразивні частки утворилися внаслідок викришування боридних чи карбідних зерен, їх твердість відповідає або перевищує твердість матеріалу самого покриття НХТБ. Внаслідок дії абразиву відбуваються процеси мікрорізання та подальшого викришування матеріалу покриття. Отже покриття НХТБ40 мають більший знос в порівнянні з покриттям НХТБ20 оскільки домінує абразивний механізм зношування.

Таким чином, всі розроблені покриття системи NiCrSiBC-TiB_2 мають вищу зносостійкість в порівнянні з плазмовим покриттям NiCrSiBC . Серед плазмових покриттів НХТБ найвищу зносостійкість в одноіменній парі тертя має покриття НХТБ20 з 20% TiB_2 . В даному випадку кількості зміцнюючих фаз в структурі покриття достатньо для того щоб перешкоджати процесам адгезійної взаємодії, що сприяє реалізації окиснювального механізму зношування. Подальше збільшення в покритті вмісту TiB_2 до 40% в покритті є недоцільним, оскільки призводить до крихкого руйнування поверхневого шару покриттів та сприяє абразивному механізму зношування.

В результаті контакту пар тертя НХТБ/НХТБ відбувається викришуванням тугоплавких сполук з матеріалу покриття та появи абразиву в зоні контакту, що перешкоджає реалізації окислювального механізму зношування. Тому доцільним є проведення триботехнічних випробувань розроблених покриттів НХТБ в парі з NiCrSiBC покриттям.

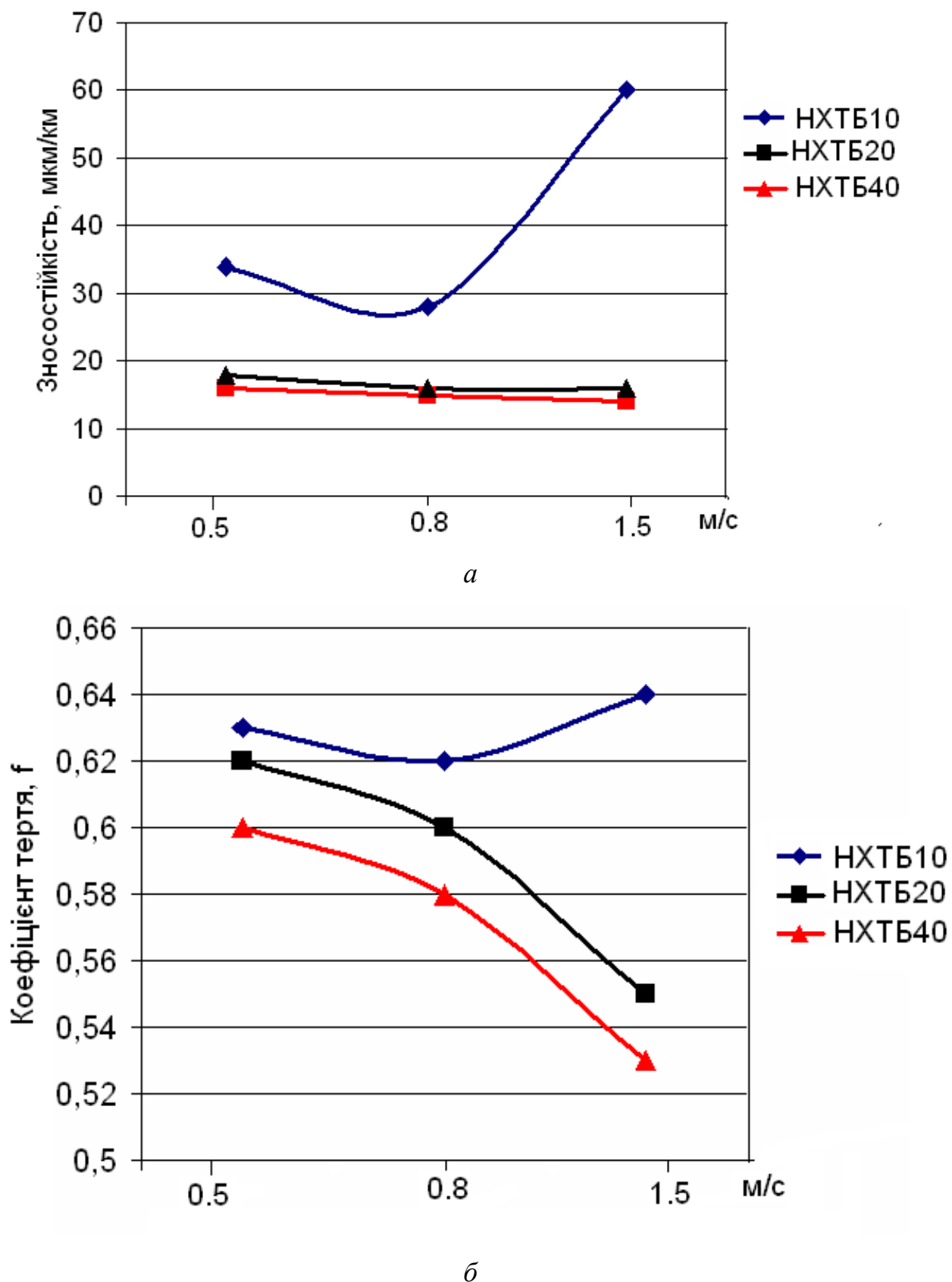
4.6.3 Триботехнічні властивості та механізми зношування плазмових покриттів НХТБ в парі з покриттям NiCrBSiC

Триботехнічні випробування плазмових покриттів НХТБ в парі тертя з плазмовим покриттям NiCrBSiC проводили на машині тертя CETR UMT Multi-Specimen Test System (рис. 2.7.1.2.) в умовах тертя ковзання без мастила за схемою стержень-диск. Плазмові покриття НХТБ наносили на торці сталевих стержнів довжиною 15 мм і діаметром 5 мм, а покриття NiCrBSiC – на торцьові поверхні сталевих дисків діаметром 40 мм і товщиною 10 мм. Перед триботехнічними випробуваннями зразки очищували ультразвуком в середовищі ацетону протягом 2 хвилин.

Триботехнічні випробування проводили при постійному навантаженні $P=0,8$ Н та швидкостях $v=0,5; 0,8$ і $1,5$ м/с; тривалість випробувань становила 30 хв. В процесі випробувань фіксували коефіцієнт тертя та знос пари тертя. Після випробувань визначали сумарний знос кожної пари тертя для сталих режимів і приводили ці значення до 1 км шляху. Для виявлення механізмів зношування розроблених покриттів НХТБ в парі тертя з покриттям NiCrBSiC вивчали поверхні тертя на стержнях та дисках методом МРСА та Оже-аналізу.

Узагальнені дані по інтенсивності зношування та коефіцієнту тертя пар НХТБ–NiCrBSiC представлено на рис. 4.6.3.1 [316]. При всіх швидкостях ковзання найбільшу інтенсивність зношування має плазмове покриття НХТБ10 ($I=35–60$ мкм/км). Найменше значення інтенсивності зношування покриття НХТБ10 ($I=28$ мкм/км) в парі з покриттям NiCrBSiC спостерігається при швидкості $v=0,8$ м/с, при подальшому збільшенні швидкості до $1,5$ м/с спостерігається значне підвищення інтенсивності зношування ($I=60$ мкм/км). Коефіцієнти тертя пари НХТБ10–NiCrBSiC також є найвищими серед досліджуваних покриттів і становлять $0,62–0,64$.

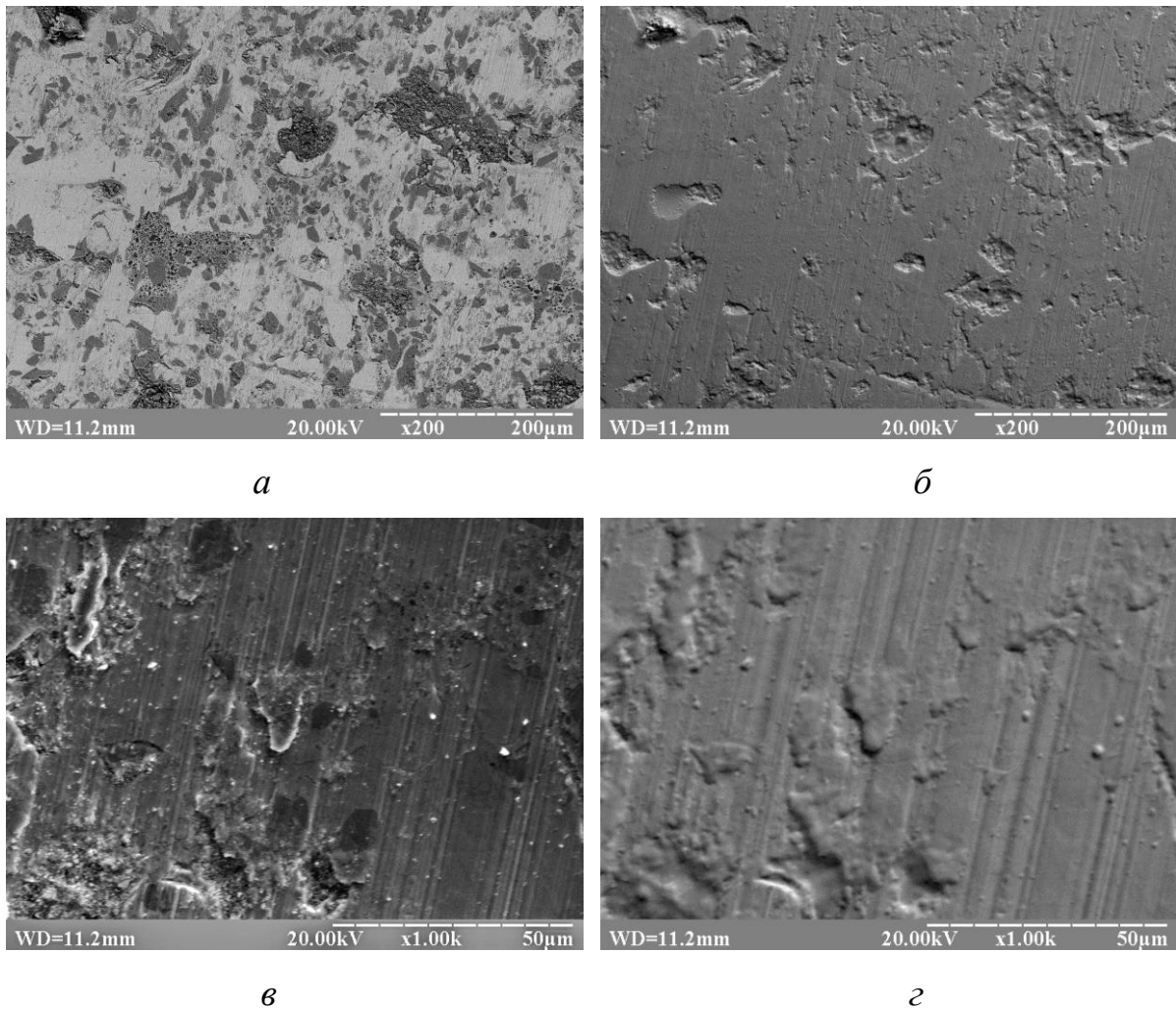
На поверхнях тертя стержня з покриттям НХТБ10 та диску з покриттям NiCrBSiC виявлено характерні сліди адгезійної взаємодії у вигляді численних виривів (рис. 4.6.3.2, 4.6.3.3), що свідчить про адгезійний механізм зношування.



a – інтенсивність зношування; b – коефіцієнт тертя

Рисунок 4.6.3.1 – Результати триботехнічних випробувань плазмових покриттів НХТБ в парі тертя з покриттям NiCrBSiC

В структурі композиційного матеріалу НХТБ10 тугоплавкі сполуки хрому та титану розподілено нерівномірно, тому в процесі тертя контакт з матеріалом контртіла відбувається переважно по металевій матриці. В процесі триботехнічних випробувань під дією під дією контактних навантажень в зоні тертя підвищується температура, що призводить до збільшення пластичності матеріалу покриттів. Тому в процесі тертя поверхневі шари покриттів НХТБ10 та NiCrBSiC зазнають інтенсивної пластичної деформації, внаслідок чого виникають вільні міжмолекулярні зв'язки. В зоні локального контакту поверхонь контртіл виникають вузли зварювання між матеріалом металеві матриці покриття НХТБ10 і матеріалом покриття NiCrBSiC.

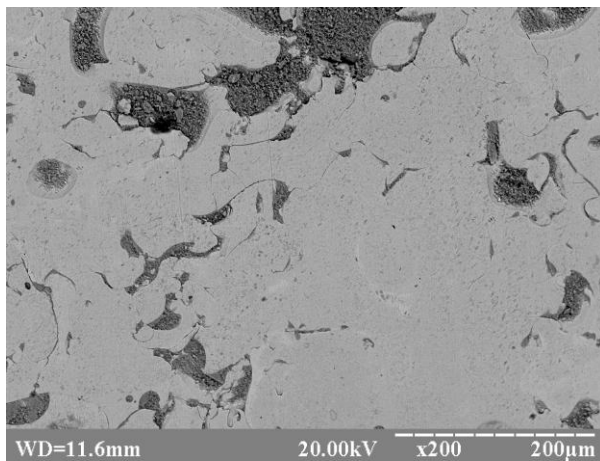


а, в – структура; *б, г* – топографія поверхні

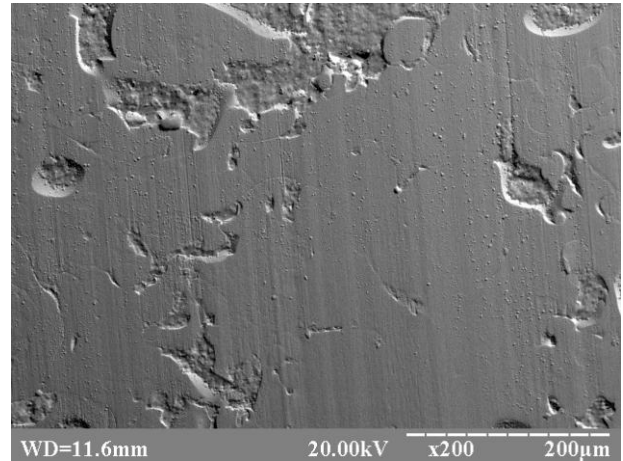
Рисунок 4.6.3.2 – Поверхня тертя плазмового покриття НХТБ10 після триботехнічних випробувань в парі з покриттям NiCrBSiC при швидкості $v=0,8$ м/с

Можна припустити, що сили адгезійної взаємодії контактуючих поверхонь в даному випадку міцніші за когезійний зв'язок поверхневого шару з основою, що й призводить до глибинного виривання часток з поверхні покриття.

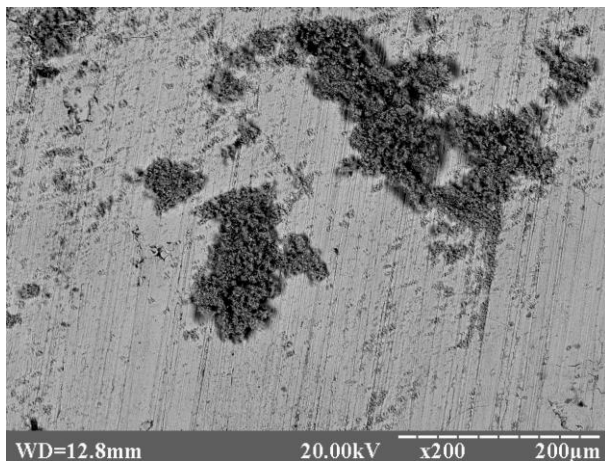
При підвищенні швидкості випробувань до 1,5 м/с лінії направленої пластичної деформації на поверхні покриттів НХТБ10 та NiCrBSiC стають більш вираженими (4.6.3.3 в і з). Це свідчить про інтенсифікацію процесів пластичного деформування та адгезійної взаємодії внаслідок підвищення температури в зоні контакту і обумовлює збільшення інтенсивності зношування пари тертя НХТБ10–NiCrBSiC.



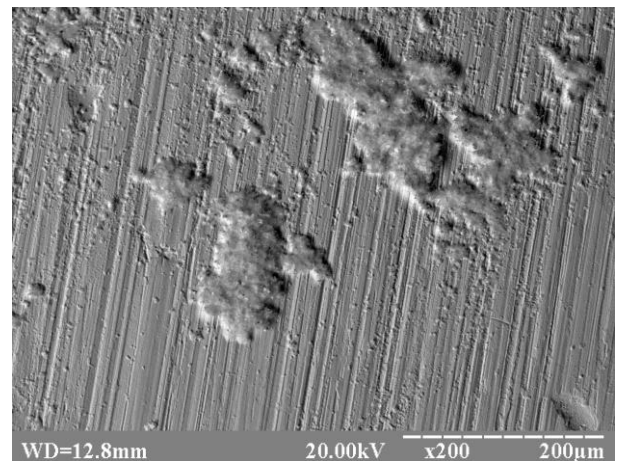
а



б



в



з

а, б – при швидкості $v=0,8$ м/с; в, з – $v=1,5$ м/с

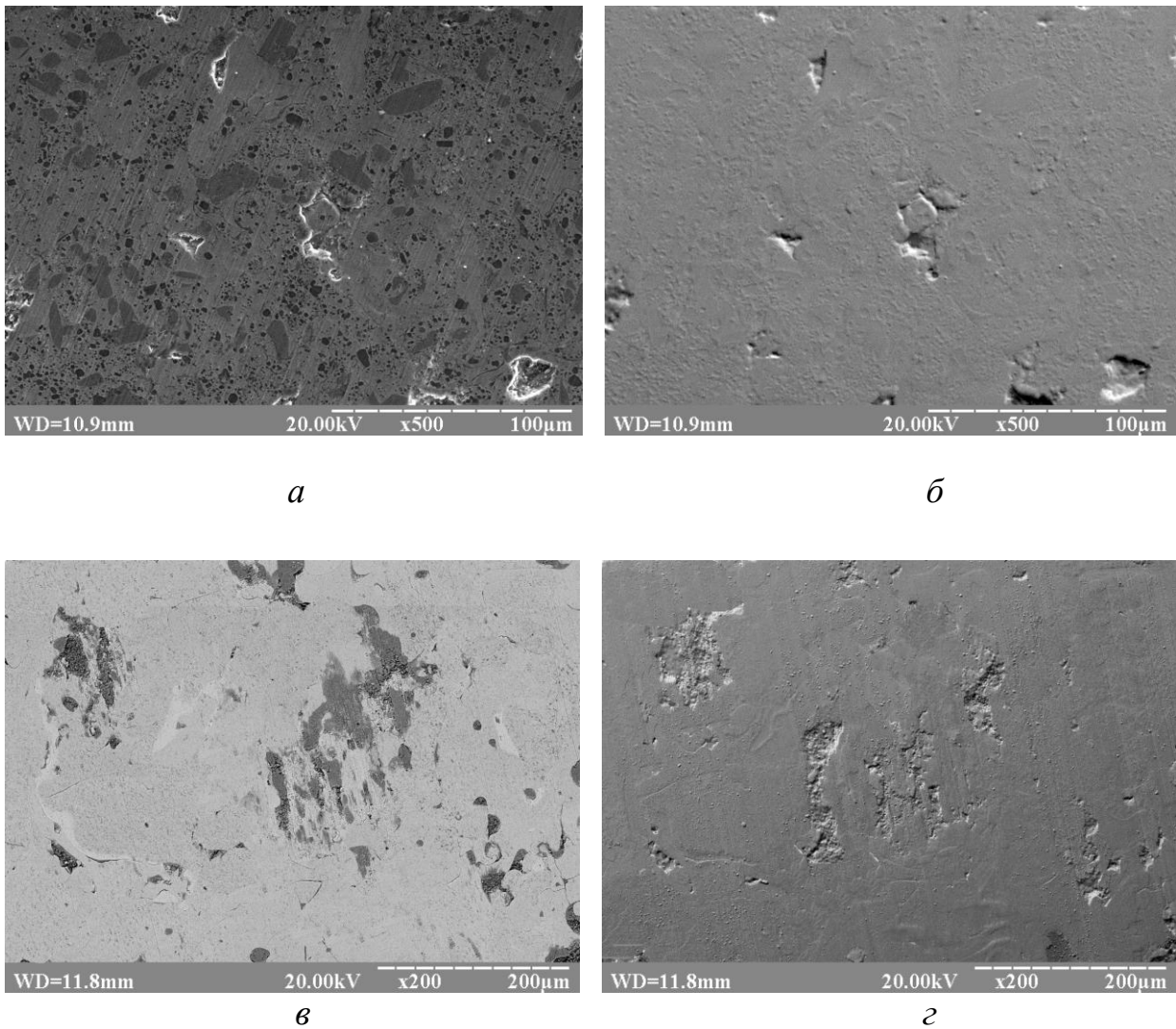
Рисунок 4.6.3.3 – Структура та топографія поверхні тертя плазмового покриття NiCrBSiC після триботехнічних випробувань в парі з покриттям НХТБ10

Отже, в структурі плазмового покриття НХТБ10 включень тугоплавких боридів недостатньо для запобігання процесам пластичної деформації та контакту металевої матриці з матеріалом контртіла з покриттям NiCrBSiC. Загалом механізм зношування пари тертя НХТБ10–NiCrBSiC подібний до механізму зношування пари тертя NiCrBSi–NiCrBSiC і полягає в утворенні та руйнуванні адгезійних зв'язків між матеріалами контактуючих тіл.

Пара тертя НХТБ20–NiCrBSiC характеризується найменшою інтенсивністю зношування ($I=14-16$ мкм/км) та значеннями коефіцієнтів тертя ($f=0,53-0,6$). Слід зазначити, що в даному випадку підвищення швидкості випробувань не впливає суттєво на значення інтенсивності зношування покриття НХТБ20. Значення коефіцієнтів тертя пари НХТБ20–NiCrBSiC монотонно зменшуються при збільшенні швидкості.

Поверхні стержня і диска пари НХТБ20–NiCrSiB не зазнають значних пошкоджень в процесі тертя (рис 4.3.6.4). Поверхня тертя покриття НХТБ20 має рівну і гладку поверхню без видимих слідів адгезійної взаємодії та крихкого руйнування (рис.4.6.3.4 а,б). На поверхні покриття NiCrSiB після триботехнічних випробувань в парі з покриттям НХТБ20 також не спостерігається суттєвих дефектів (рис. 4.6.3.4 в, г). Як видно, з рис. 4.6.3.5 основна маса частинок зносу в процесі тертя акумулюється у впадинах на поверхні плазмового покриття НХТБ20.

Після триботехнічних випробувань при швидкості 1,5 м/с на поверхнях тертя пари НХТБ20–NiCrSiB більш чітко проявляються сліди направленої пластичної деформації (рис. 4.6.3.5), які мають однаковий рельєф на поверхні пластичної матриці та твердих зерен бориду хрому і дибориду титану. Це свідчить про формування трибоплівки по всій поверхні покриття. Однак через дуже малу товщину такої плівки методом МРСА не вдалося виявити її точний склад (4.6.3.5, табл. 4.6.3.1). Тому для вивчення складу та товщини оксидної плівки було проведено детальні дослідження поверхні тертя покриття НХТБ20 методом Оже-аналізу.



a, б – покриття НХТБ10; *в, г* – покриття NiCrBSiC

Рисунок 4.6.3.4 – Структура та топографія поверхонь тертя пари НХТБ10–NiCrBSiC після триботехнічних випробувань при швидкості $v=0,8$ м/с;

Оже-аналіз проводили на поверхні різних фаз покриття НХТБ20 після триботехнічних випробувань при швидкості $v=1,5$ м/сек, результати наведено на рис. 4.6.3.6: борид хрому (точка 1), диборид титану (точка 2) матриця на основі нікелю (точка 3). Можна побачити, що піки кисню присутні на поверхні кожної з фаз. Однак після іонного травлення поверхні тертя (глибиною 30 нм) концентрація кисню знижується до нуля. Очевидно, що на поверхні тертя плазмового покриття НХТБ20 утворюється трибоплівка товщиною до 30 нм.

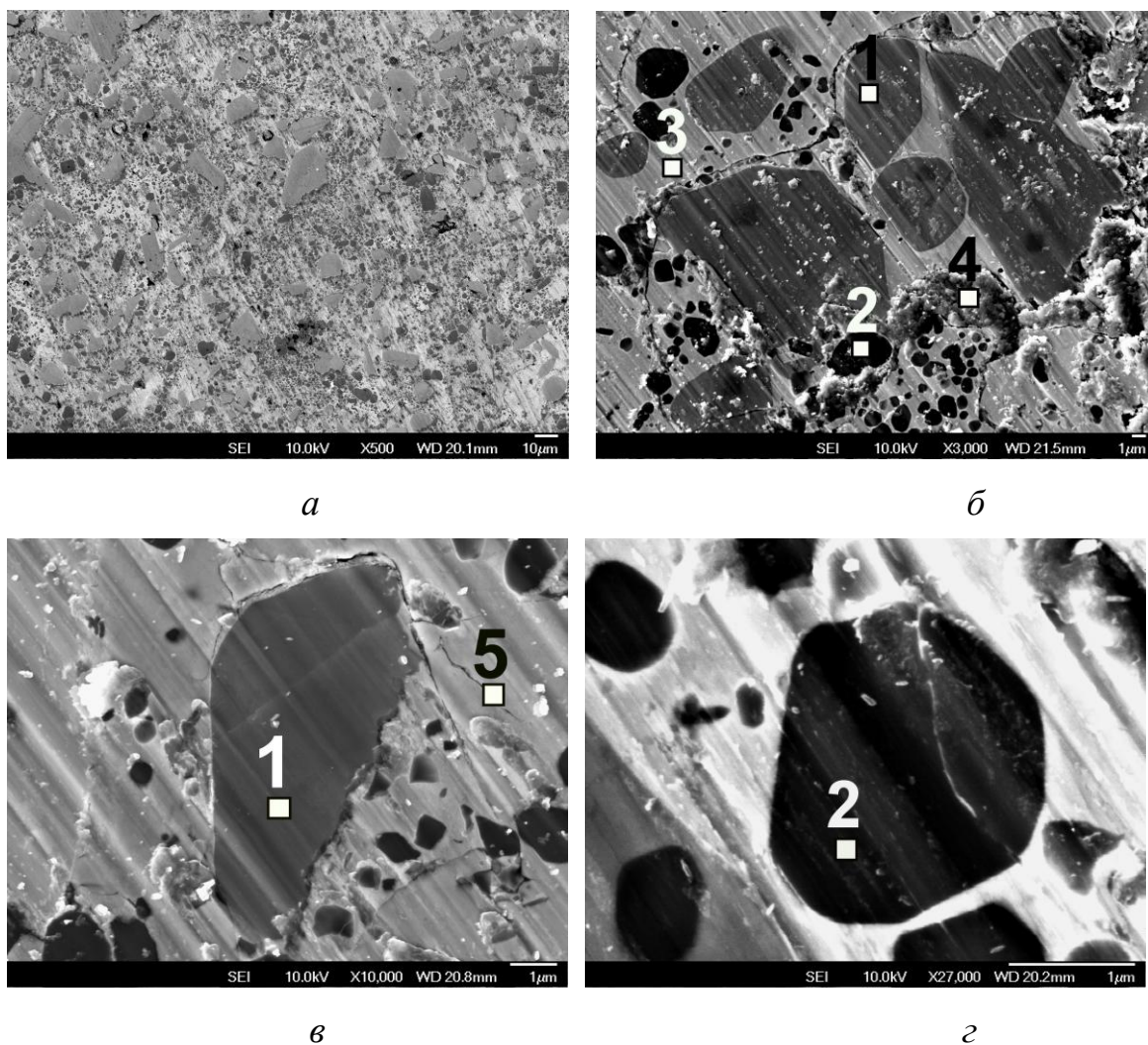
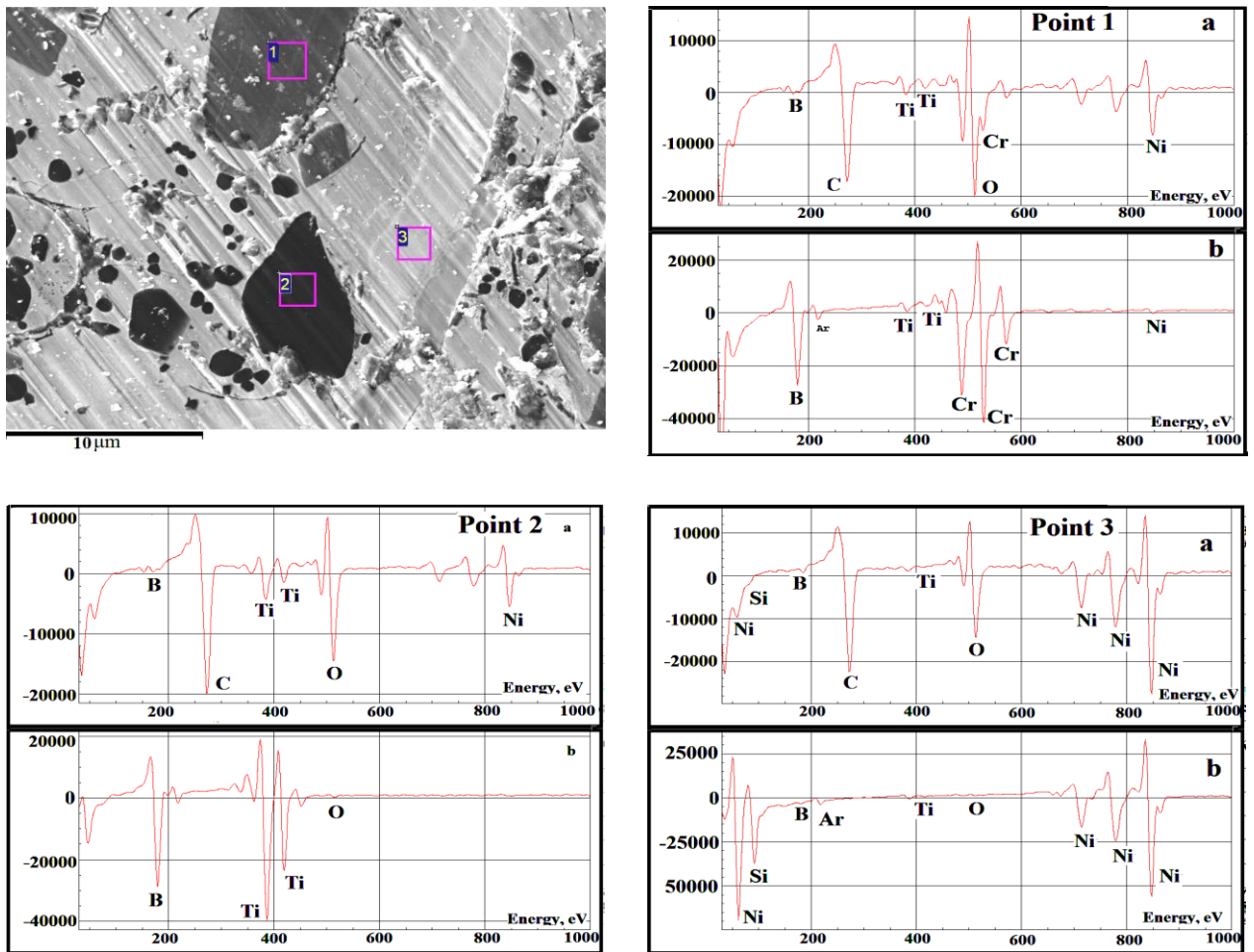


Рисунок 4.6.3.5 – Структура поверхні тертя покриття НХТВ20 після триботехнічних випробувань в парі з покриттям NiCrBSiC при швидкості $v=1,5$ м/с;

Таблиця 4.6.3.1 – Хімічний аналіз поверхні тертя покриття НХТВ20 після триботехнічних випробувань в парі тертя з покриттям NiCrBSiC

Спектр	Хімічний склад, ат. %								Фаза
	B	C	O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si	
№1	43.7	1.2	2.2	0.8	50.0	1.2	0.9	-	Борид хрому
№2	58.6	1.1	2.3	0.6	-	37.4	-	-	Диборид титану
№3	2.4	2.2	1.1	74	0.5	0.6	2.4	16.8	Матриця на основі Ni
№4	12.3	1.2	44.4	33.5	3.2	4.2	0.6	2.6	Частинки зносу
№5	14	2.2	0.8	77	0.6	0.5	3.4	1.2	Матриця на основі Ni

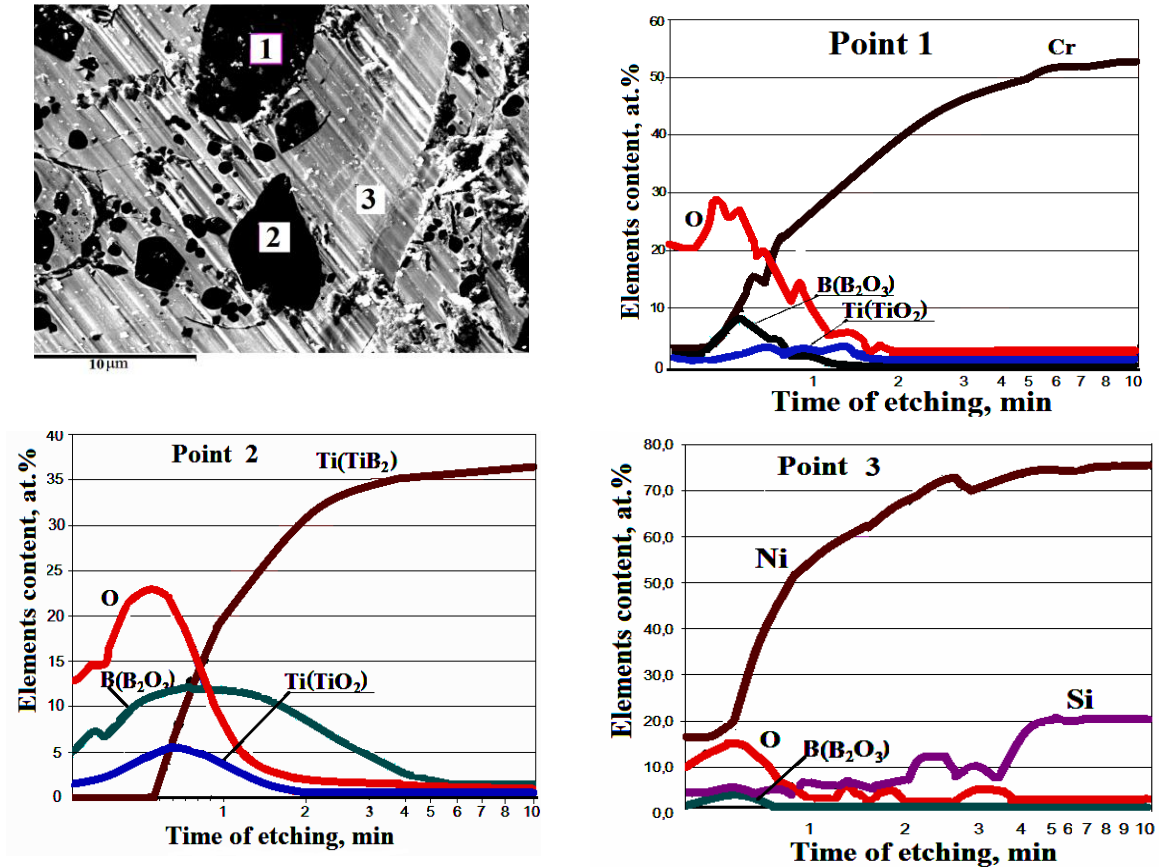


1 – зерно бориду хрому; 2 – зерно дибориду титану; 3 – матриця

Рисунок 4.6.3.6 – Результати Оже-аналізу поверхні тертя покриття НХТБ20

З метою виявлення особливостей формування оксидних плівок на поверхні тертя НХТБ20 проводили детальне дослідження їх складу методом покровкового ОЖЕ-аналізу (рис. 4.3.6.7).

На зернах бориду хрому товщина трибоплівки становить лише 9–15 нм і складається з декількох шарів (рис. 4.6.3.7). Безпосередньо на поверхні зерен бориду хрому виявлено фазу, що містить хром та кисень (відповідає 4–5 хв іонному травленню). Відомо, що щільний шар Cr_2O_3 завжди присутній на поверхні зерен боридів хрому і запобігає їх подальшому окисненню [317]. Над плівкою Cr_2O_3 виявлено шар неокисленого нікелю товщиною 6–9 нм. Зовнішній шар на поверхні зерен бориду хрому складається з оксидів нікелю, хрому, титану і бору.



1 – зерно бориду хрому; 2 – зерно дибориду титану;
3 – матриця на основі нікелю

Рисунок 4.6.3.7 – Оже-спектри поверхні покриття НХТБ20 (10 хвилин травлення відповідає приблизно 30 нм вилученого матеріалу)

Як відомо, процес окислення дибориду титану супроводжується утворенням оксиду титану TiO_2 і оксиду бору B_2O_3 [318]. Проте методом Оже-аналізу на поверхні зерна дибориду титану виявлено співпадання піків бору, титану, нікелю та оксигену, що свідчить про наявність оксидів B_2O_3 , TiO_2 і NiO (рис. 4.6.3.7 б). Товщина оксидної плівки на зернах TiB_2 становить приблизно 6 нм (відповідає 2 хв іонного травлення).

Оксиди B_2O_3 і TiO_2 також були виявлені на поверхні матриці на основі нікелю. Аналізуючи Оже-спектри на поверхні матриці, можна помітити, що інтенсивність оксигену, нікелю і кремнію демонструють протилежні піки по товщині трибоплівки. Цей факт вказує на те, що матриця на основі нікелю не зазнає значного окислення в умовах триботехнічних випробувань. Оскільки на

поверхні зерен дибориду титану і бориду хрому було виявлено оксиди нікелю, то можна припустити, що в формування плівок на поверхні покриття НХТБ20 приймає участь матеріал контртіла – самофлюсівного сплаву на основі нікелю.

Приймаючи до уваги отримані результати, можна прийти висновку, що при введенні до сплаву NiCrBSiC 20% TiB₂ досягається оптимальне співвідношення пластичної металевої матриці та твердих зерен тугоплавких сполук в структурі покриттів, що запобігає процесам і адгезійної взаємодії з матеріалом контртіла і крихкому руйнуванню. Це сприяє реалізації окиснювального механізму зношування покриття НХТБ20 в парі з покриттям NiCrBSiC, який полягає в формуванні та руйнуванні на поверхнях тертя захисних оксидних плівок. Як було виявлено методом МРСА, частинки зносу пари тертя НХТБ20–NiCrBSiC містять оксисен, нікель, бор та титан (рис. 4.6.3.5, табл. 4.6.3.1, спектр 4), що корелює з результатами Оже-дослідження складу оксидних плівок на поверхні тертя НХТБ20.

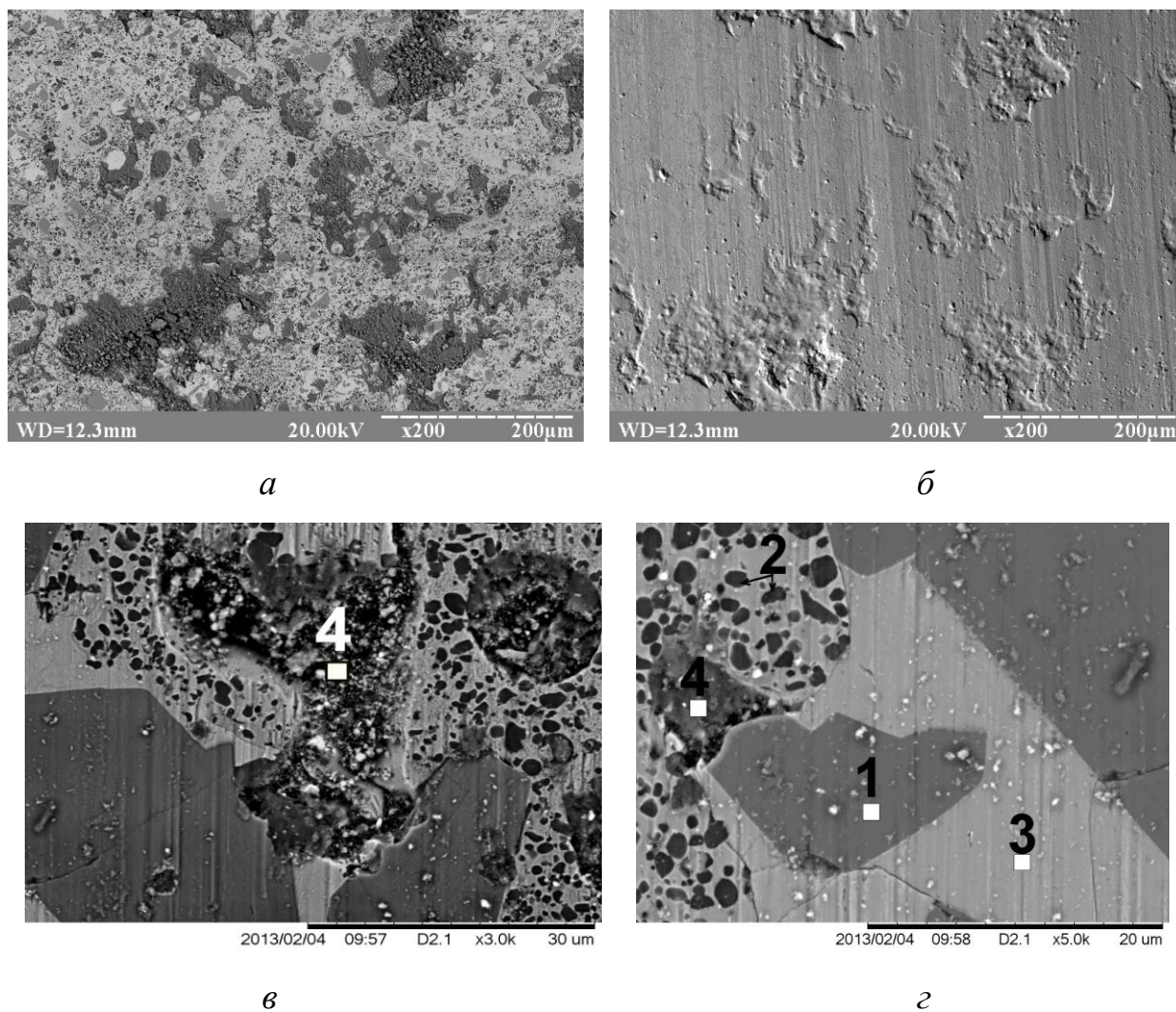
Утворення оксидної плівки на поверхні покриття НХТБ20 в процесі тертя відбувається за рахунок окислення зерен дибориду титану з утворенням оксидів В₂О₃ і TiO₂, а також окислення матеріалу покриття NiCrBSiC з утворенням оксидів нікелю. Враховуючи результати Оже-аналізу, можна припустити, що така оксидна плівка являє собою матрицю з аморфного оксиду В₂О₃, яка дисперсно зміцнена включеннями оксидів TiO₂ та NiO. Зі збільшенням швидкості випробувань в зоні контакту підвищується температура, що призводить до інтенсифікації процесів окислення, а отже і формування оксидної плівки. Саме тому зі збільшенням швидкості ковзання спостерігається зниження коефіцієнтів тертя в парі НХТБ20–NiCrBSiC (рис. 4.6.3.1 б). Інтенсивність зношування пари тертя НХТБ20–NiCrBSiC також має тенденцію до зменшення при збільшенні швидкості (рис. 4.6.3.1 а), що свідчить про те що оксидна плівка, яка формується на поверхні тертя, ефективно захищає поверхні контактуючих тіл від ушкоджень.

Покриття НХТБ40 в парі з покриттям NiCrBSiC має дещо вищі значення інтенсивності зношування ($I=16-18$ мкм/км) та коефіцієнтів тертя ($f=0,62-0,55$) порівняно з покриттям НХТБ20 на всіх режимах трибовипробувань (рис. 4.6.3.1).

Методом МРСА було виявлено, що на поверхні покриття НХТБ40, як і покриття НХТБ20, в процесі тертя відбувається формування оксидних плівок (рис. 4.6.3.8, табл. 4.6.3.2). Як було показано вище, основний вклад в формування оксидних плівок вносять частинки дибориду титану. Можна припустити, що за рахунок більшої кількості включень TiB_2 в структурі покриття НХТБ40, такі плівки розміщені більш рівномірно ніж на поверхні покриття НХТБ20, що й обумовлює дещо менші коефіцієнти тертя покриття НХТБ40 в порівнянні з НХТБ20 (рис. 4.6.3.1 б).

На відміну від покриття НХТБ20 на поверхні тертя покриття НХТБ40 спостерігаються численні ділянки крихкого руйнування покриттів (рис. 4.6.3.8). За рахунок збільшення вмісту твердих включень боридів титану та хрому в структурі покриття НХТБ40 зменшується вміст пластичної металевої матриці на основі нікелю. В процесі тертя під дією високих контактних навантажень відбувається крихке руйнування поверхневого шару покриття: розтріскування великих боридних зерен, викришування зерен дибориду титану, поширення тріщин в матриці на основі нікелю. За даними МРСА продукти зносу на поверхні покриття НХТБ40 містять значно більшу кількість титану та хрому (рис. 4.6.3.8, табл. 4.6.3.2, спектр 4) в порівнянні з покриттям НХТБ20 (рис. 4.6.3.5, табл. 4.6.3.1, спектр 4), що є підтвердженням крихкого руйнування включень твердих боридів. На поверхні тертя покриття NiCrBSiC після триботехнічних випробувань в парі з покриттям НХТБ40 можна спостерігати окремі подряпини (рис.4.6.3.9).

Приймаючи до уваги отримані результати триботехнічних випробувань та досліджень поверхонь тертя, механізм зношування пари тертя НХТБ40–NiCrBSiC можна ідентифікувати як окиснювальний з елементами абразивного. З одного боку, процес зношування покриття НХТБ40 відбувається за рахунок утворення та руйнування оксидних плівок. З іншого боку, в процесі



a, б – загальний вигляд; *в, г* – зона крихкого руйнування

Рисунок 4.6.3.8 – Структура та топографія поверхні покриття НХТБ40 після триботехнічних випробувань в парі з покриттям NiCrBSiC ($v=0,8\text{м/с}$)

Таблиця 4.6.3.2 – Хімічний аналіз поверхні тертя покриття НХТБ40 після триботехнічних випробувань в парі тертя з покриттям NiCrBSiC

Спектр	Хімічний склад, ат. %								Фаза
	B	C	O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si	
№1	43.8	1.2	2.1	0.9	49.8	1.4	0.8	-	Борид хрому
№2	57	1.0	2.6	0.8	-	38.6	-	-	Диборид титану
№3	2.4	1.6	1.1	73.5	0.6	1.2	2.2	17.4	Матриця на основі Ni
№4	12.1	1.2	34.4	18.5	8.2	26.2	0.2	0.4	Частинки зносу

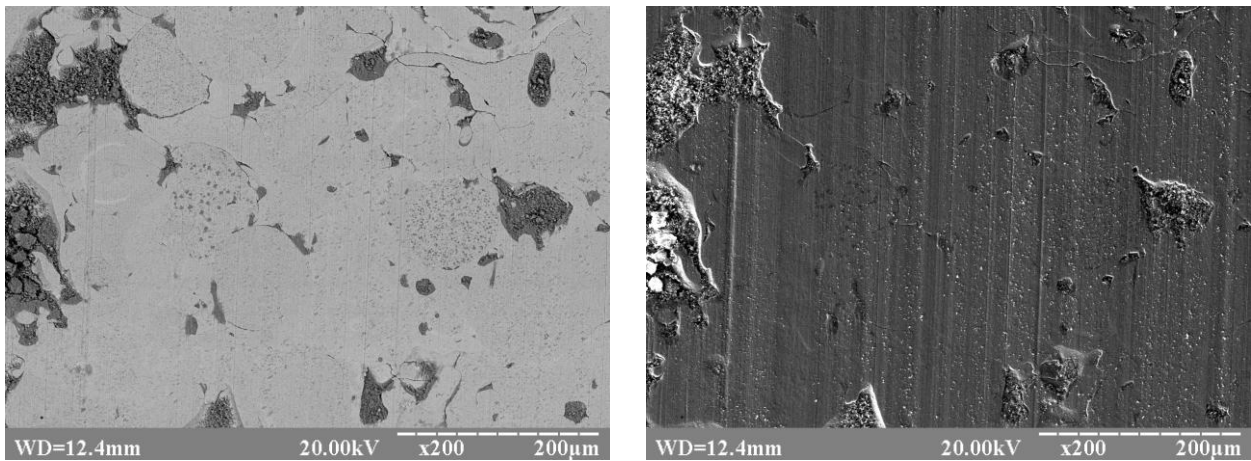
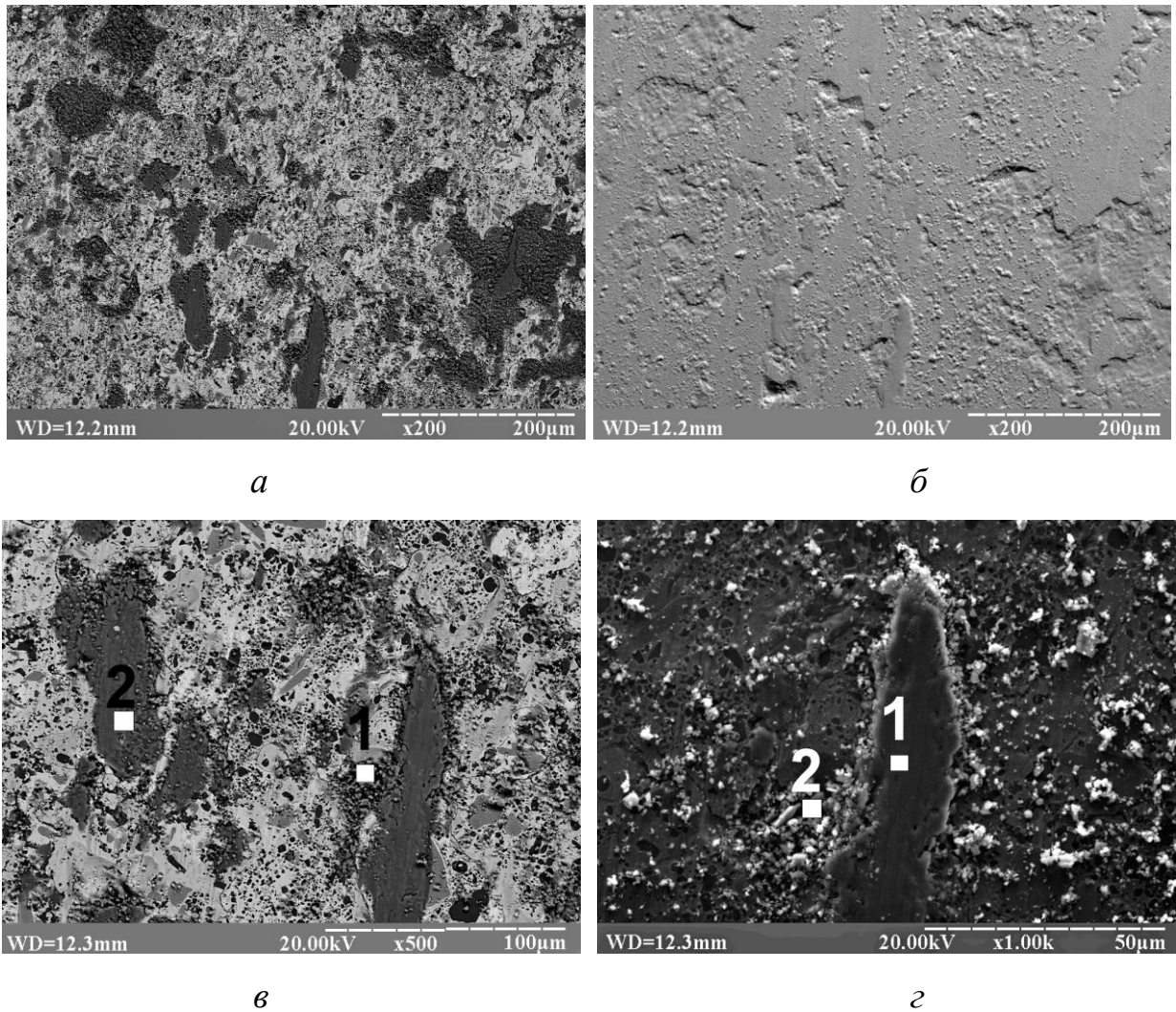


Рисунок 4.6.3.9 – Структура та топографія поверхні покриття NiCrBSiC після триботехнічних випробувань в парі з покриттям НХТБ40 при швидкості $v=0,8$ м/с

тертя відбувається пошкодження поверхневого шару покриття НХТБ40 за рахунок крихкого руйнування твердих боридних зерен. Потрапляючи в зону контактну спряжених тіл, дрібні частинки твердих боридних зерен діють як абразив по відношенню до покриттів: призводять до видалення більш м'якого матеріалу з поверхні покриття NiCrBSiC шляхом мікродряпання та інтенсифікують процеси крихкого руйнування покриття НХТБ40.

Зі збільшенням швидкості випробувань в зоні контакту зростає температура, що призводить до збільшення пластичності металевої матриці покриття НХТБ40 та інтенсифікації процесів трибоокислення [319]. Це сприяє зменшенню крихкого руйнування поверхневого шару покриття НХТБ40 та одночасно призводить до більш інтенсивного формування оксидних плівок на поверхнях тертя. Продукти зносу в вигляді оксидів титану, бору, нікелю та хрому в процесі тертя акумулюються в заглибленнях на поверхні покриття НХТБ40 (рис. 4.6.3.10, спектр 1). Під дією високих контактних навантажень та температур в процесі тертя відбувається їх «припікання» в суцільну плівку (рис. 4.6.3.10, спектр 2). За рахунок такого «самозаліковування» відбувається вигладжування поверхні тертя: візуально глибина западин на поверхні покриття



a, б – загальний вигляд; *в, г* – зона формування вторинних структур

Рисунок 4.6.3.10 – Структура та топографія поверхні покриття НХТБ40 після триботехнічних випробувань в парі з покриттям NiCrBSiC ($v=1,5\text{ м/с}$)

НХТБ40 після триботехнічних випробувань при швидкості 1,5 м/с значно менша ніж після тертя при 0,8 м/с (рис. 4.6.3.8 *б* та рис. 4.6.3.10 *б* відповідно). Більш інтенсивне формування вторинних структур на поверхні тертя НХТБ40 в вигляді оксидних плівок сприяє зменшенню коефіцієнтів тертя зі збільшенням швидкості (рис. 4.6.3.1 *б*).

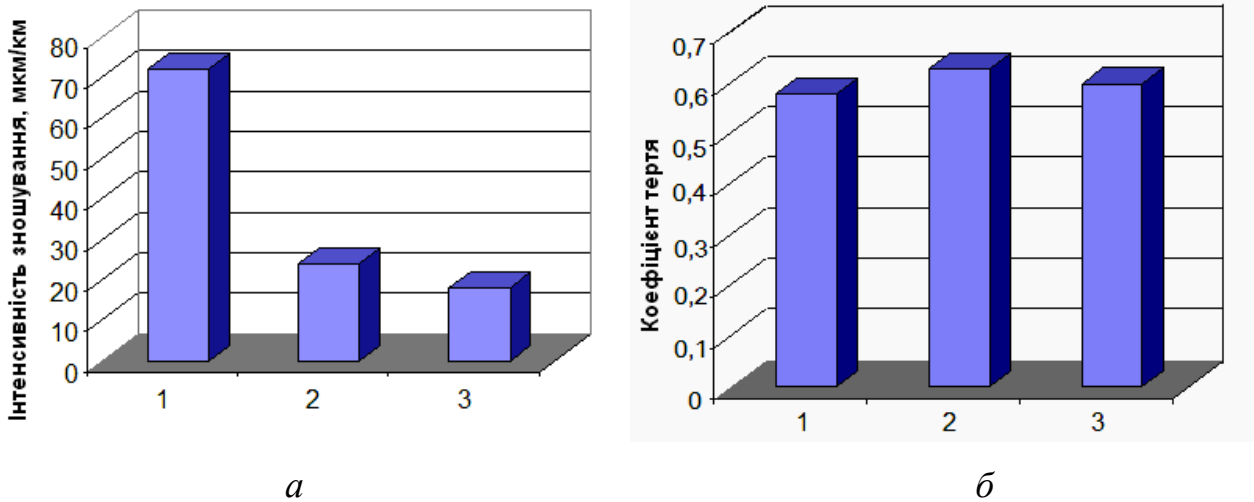
Отже, пара тертя НХТБ10–NiCrSiBC зазнає значних пошкоджень в процесі тертя внаслідок реалізації адгезійного механізму зношування.

Найбільшим рівнем зносостійкості в умовах тертя ковзання без характеризується пара тертя НХТБ20–NiCrBSiC за рахунок реалізації окисного механізму зношування. Додатки дибориду титану в кількості 20 % призводять до підвищення твердості покриття і сприяють формуванню на сполучених поверхнях тертя захисних окисних плівок, що перешкоджають адгезійній взаємодії з матеріалом покриття NiCrSiBC. Зі збільшенням швидкості ковзання процеси утворення трибоплівки на поверхні покриття НХТБ20 інтенсифікуються, що призводить до зниження інтенсивності зношування та коефіцієнтів тертя.

В процесі тертя пари НХТБ40–NiCrBSiC реалізується окиснювальний та абразивний механізми зношування. В даному випадку процеси трибоокислення супроводжуються крихким руйнуванням поверхні покриття НХТБ40 з утворенням твердих частинок зносу, які пошкожують поверхні пари тертя НХТБ40–NiCrBSiC.

Таким чином, введення до складу самофлюсівного евтектичного самофлюсівного сплаву NiCrBSiC добавок дибориду титану в кількості 20% призводить до підвищення зносостійкості покриттів в 3 рази (рис. 4.6.3.11). Слід зазначити, що інтенсивність зношування плазмового покриття НХТБ20 в парі з покриття NiCrBSiC менша ніж в парі з одноіменним покриттям НХТБ20, при цьому коефіцієнти тертя суттєво не відрізняються. (рис. 4.6.3.11).

Приймаючи до уваги результати триботехнічних випробувань і досліджень поверхонь тертя, механізм зношування пари тертя NiCrSiBC-NiCrSiBC можна пояснити наступним чином [320]. Так як в процесі тертя взаємодія поверхонь відбувається на виступах мікронерівностей, то реальна площа контакту значно менше номінальної поверхні тертя. Тому в локальних точках дотику матеріалів диска і стержня під дією високих контактних навантажень розвивається висока температура, що призводить до розм'якшення поверхневих шарів покриттів

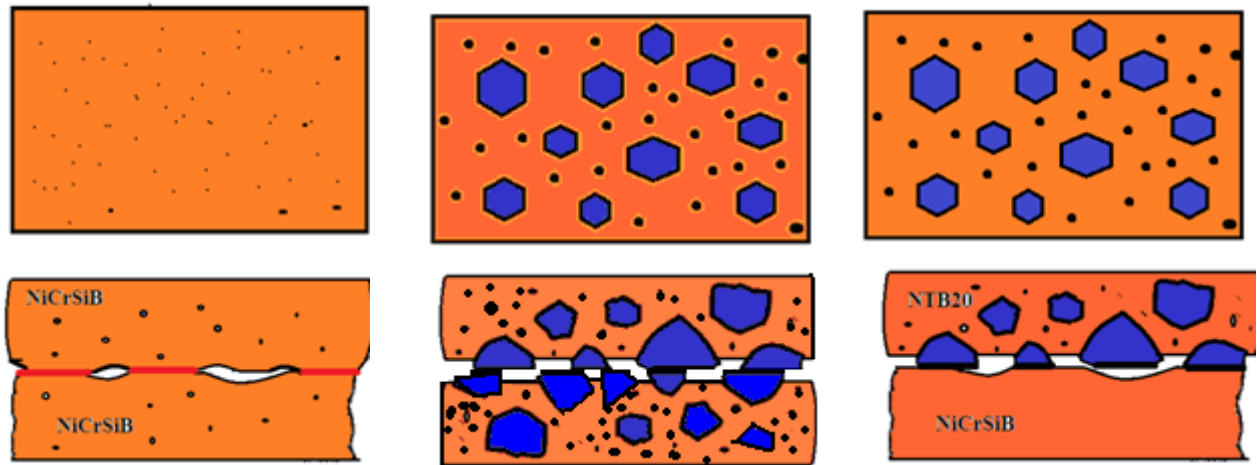


1 – NiCrSiBC–NiCrSiBC, 2 – НХТБ20–НХТБ20; 3 – НХТБ20–NiCrSiBC

Рисунок 4.6.3.11 – Інтенсивність зношування (а) та коефіцієнт тертя (б) покриттів в умовах тертя ковзання при швидкості $v=0,8$ м/с:

NiCrSiBC і їх інтенсивної пластичної деформації. В результаті деформації кристалічні решітки матеріалів покриттів пошкоджуються, виникає багато вільних зв'язків. В однойменній парі NiCrSiBC–NiCrSiBC кристалічні ґратки поверхонь тертя однакові параметри, тому вони легко вступають у взаємодію, що і призводить до утворення адгезійних зв'язків (вузлів зварювання) (рис. 4.6.3.12 а). В структурі покриттів NiCrBSiC наявні бориди хрому, але за рахунок малих розмірів (до 1 мкм) вони не можуть ефективно запобігати процесам пластичної деформації та адгезійної взаємодії

Плазмове покриття NiCrBSiC має типову ламельну структуру: між окремими шарами сплаву знаходяться прошарки оксидних фаз. Наявність таких оксидних прошарків зменшує когезію покриттів. Тому в даному випадку сили адгезійної взаємодії контактуючих поверхонь міцніші за когезійний зв'язок між шарами покриття NiCrBSiC, що й призводить до глибинного виривання часток з поверхні покриття. В результаті руйнування когезійних зв'язків на одній з поверхонь тертя утворюються заглиблення, а на іншій – частки зносу повторно схоплюються і ушкоджують поверхні тертя, викликаючи їх інтенсивне зношування.



a – NiCrSiBC–NiCrSiBC, *б* – НХТБ20–НХТБ20; *в* – НХТБ20–NiCrSiBC

Рисунок 4.6.3.12 –Схематичне зображення механізмів тертя пар тертя:

Механізм зношування пари тертя НХТБ20–НХТБ20 визначається конкуруючим впливом декількох чинників. Як зазначалося вище, структура плазмових покриттів НХТБ20 гетерофазна і складається з зерен боридов хрому і титану, розподілених у матриці на основі нікелю. За рахунок високої твердості зерна боридів виступають над поверхнею металеві матриці. Тому контакт поверхонь тертя НХТБ20–НХТБ20 здійснюється переважно по поверхні зерен CrV і TiV_2 (рис. 4.6.3.12 б). Це призводить до їх трибоокислення та формування на поверхнях тертя оксидних плівок, що складаються з оксидів титану, бору, хрому та нікелю. З іншого боку, в процесі ковзання тверді зерна боридів, потрапляючи на такі ж зерна на поверхні контртіла, частково сколюються. Частинки зносу, що при цьому утворюються, мають високу твердість і, потрапляючи в зону контакту, діють як абразив по відношенню до поверхонь тертя і тим самим спричиняють їх пошкодження.

Таким чином, в парі тертя НХТБ20–НХТБ20 реалізується механізм окиснювального зношування з елементами абразивного, який визначається дією абразивних частинок в зоні контакту і утворенням оксидних плівок на поверхнях тертя. При цьому оксидні плівки ефективно запобігають адгезійній взаємодії, а частинки зносу, що утворилися в результаті сколювання твердих боридних зерен, вносять основний внесок в процес пошкодження матеріалу.

Механізм зношування пари тертя НХТБ20–NiCrSiBC також можна ідентифікувати як окиснювальний, але в даному випадку домінуючий роль мають процеси формування та руйнування оксидних плівок на поверхнях тертя. В процесі тертя контакт поверхні покриття НХТБ20 з покриттям NiCrBSiC відбувається переважно по поверхні зерен бориду хрому і дибориду титану (рис.4.6.312 *в*). Під впливом високих температур і навантажень, які реалізуються в контактній зоні, відбувається пластична деформація матеріалу покриття NiCrSiBC, окислення і перенесення на більш тверду поверхню диска НХТБ20. Одночасно відбувається активація та самоорганізація поверхневих шарів покриття НХТБ20, в результаті на поверхні тертя формуються оксидні плівки складного компонентного складу. За рахунок введення твердих частинок дибориду титану до складу самофлюсівного сплаву пластичність покриття НХТБ20 зменшується, а тому такі плівки не руйнуються внаслідок інтенсивної пластичної деформації поверхневих шарів. Так як на поверхнях тертя покриттів НХТБ20 та NiCrBSiC не виявлено слідів адгезійної взаємодії матеріалів, то можна припустити, що оксидні плівки ефективно запобігають схопленню поверхонь тертя. Процес зношування покриттів НХТБ20 в парі тертя з покриттям зводиться до зношування оксидних плівок: при досягненні граничної товщини такі плівки руйнуються і виносяться з зони контакту. Частинки зносу, що при цьому утворюються потрапляють в заглиблення на поверхні покриття НХТБ20, сприяючи зменшенню площі дефектів на поверхні покриття. Таким чином, висока зносостійкість пари тертя НХТБ20–NiCrSiBC обумовлена процесами формування і руйнування трибооксидної плівки на поверхнях тертя.

З аналізу отриманих результатів також можна прийти до висновку, що значну роль на механізми зношування покриттів на основі самофлюсівного сплаву відіграють не лише кількість твердофазних включень, а й їх розмір. Так, в структурі плазмового покриття NiCrBSiC присутні зерна твердих боридів та карбідів розміром до 1 мкм. За рахунок малих розмірів такі зерна не можуть ефективно протидіяти процесам пластичного деформування та адгезійної

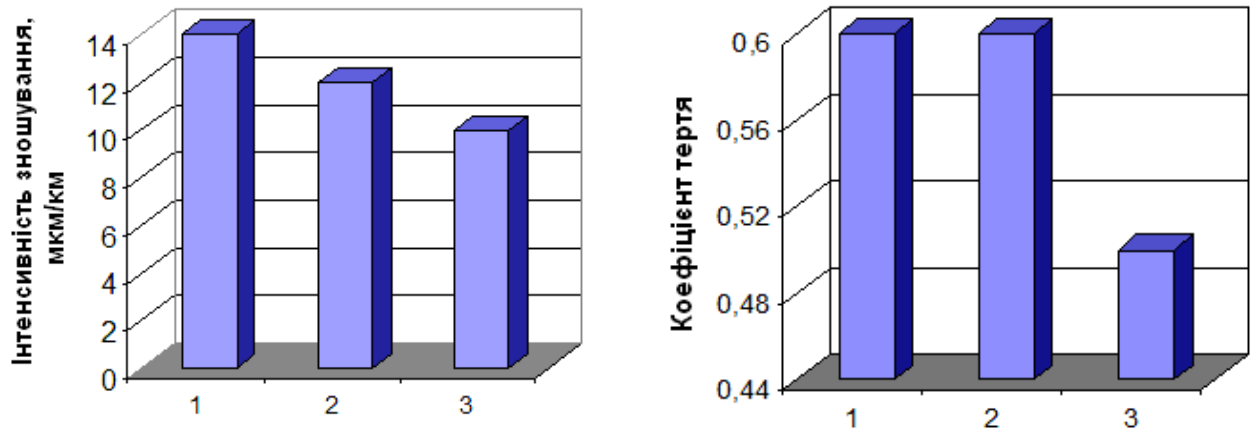
взаємодії. В випадку покриття НХТБ20, що містить частинки дибориду титану розміром до 3–5 мкм та бориду хрому розміром до 30 мкм, процеси пластичної деформації металевої матриці гальмуються твердофазними включеннями, що сприяє реалізації окислювального механізму зношування пов'язаного з формуванням захисних оксидних плівок на поверхнях тертя.

4.6.4 Триботехнічні властивості плазмового покриття НХТБ20

в парі тертя з оксидною керамікою

В результаті проведення комплексних досліджень властивостей покриттів НХТБ було встановлено, що найбільша зносостійкість досягається при реалізації окислювального механізму зношування за якого на поверхнях тертя формуються захисні оксидні плівки. З огляду на вищенаведені результати можна припустити, що в якості контртіла для покриттів НХТБ перспективними є покриття з оксидної кераміки Al_2O_3 та Cr_2O_3 , які характеризуються високою зносостійкістю і сприятимуть формуванню стабільних трибоплівок на поверхнях тертя. Тому в рамках дисертаційної роботи досліджували триботехнічні властивості плазмового покриття НХТБ20 в парі з плазмовими покриттями Al_2O_3 та Cr_2O_3 [321].

Триботехнічні випробування пар тертя проводили на машині тертя CETR UMT Multi-Specimen Test System (рис. 2.7.1.2.) в умовах тертя ковзання без мастила за схемою стержень–диск. Плазмові покриття НХТБ наносили на торці сталевих стержнів довжиною 15 мм і діаметром 5 мм, а покриття Al_2O_3 та Cr_2O_3 – на поверхні сталевих дисків діаметром 40 мм і товщиною 10 мм. Параметри триботехнічних випробувань: навантаження $P=0,8$ Н, швидкість ковзання $v=0,8$ м/с, тривалість випробувань становила 30 хв. В процесі тертя реєстрували коефіцієнти зношування, а після триботехнічних випробувань визначали лінійний знос пари тертя і приводили його до 1 км шляху. Результати досліджень інтенсивності зношування та коефіцієнтів тертя наведено на рис. 4.6.4.1, для порівняння приводяться дані для пари тертя НХТБ20–NiCrSiB.



1– NХТБ20–NiCrSiВ; 2 –NХТБ20–Cr₂O₃; 3 – NХТБ20–Al₂O₃

Рисунок 4.6.4.1 –Результати триботехнічних випробувань пар тертя

Інтенсивність зношування пар тертя NХТБ20–Cr₂O₃ та NХТБ20–Al₂O₃ менша і порівнянні з парою тертя NХТБ20–NiCrSiВ. При цьому зносостійкість пари тертя NХТБ20–Al₂O₃ (10 мкм/км) дещо вища за зносостійкість покриття NХТБ20 в парі з Cr₂O₃ (12 мкм/км). Пара тертя NХТБ20–Al₂O₃ також характеризується і найменшим коефіцієнтом тертя (0,5).

Поверхня тертя покриття NХТБ20 після триботехнічних випробувань в парі з Al₂O₃ не містить слідів крихкого руйнування, адгезійної взаємодії чи пошкоджень абразивом (рис 4.6.4.2). В процесі тертя пари NХТБ20–Al₂O₃ відбувається вигладжування поверхні NХТБ20 за рахунок заповнення западин продуктами зносу. За даними МРСА частинки зносу містять значну кількість оксигену (38 ат%), нікелю (26 ат%), алюмінію (20 ат%), а також деяку кількість титану (6 ат%), хрому (5 ат%) і кремнію (2 ат%) (рис. 4.6.4.2, табл. 4.6.4.1, спектр 4). Крім того, слід відмітити, що на поверхні зерен бориду хрому та дибориду титану теж виявлено оксиген (рис. 4.6.4.2, табл. 4.6.4.1, спектри 1 і 2). На поверхні тертя покриття Al₂O₃ виявлено локальні ділянки світло-сірого кольору, які крім алюмінію та оксигену містять значну кількість нікелю (до 24 ат%) (рис. 4.6.4.3, табл. 4.6.4.4, спектр 3), що свідчить про перенесення матеріалу NХТБ20 на поверхню контртіла. На основі отриманих даних можна зробити висновок, що для пари тертя NХТБ20–Al₂O₃ характерним є окислювальний механізм

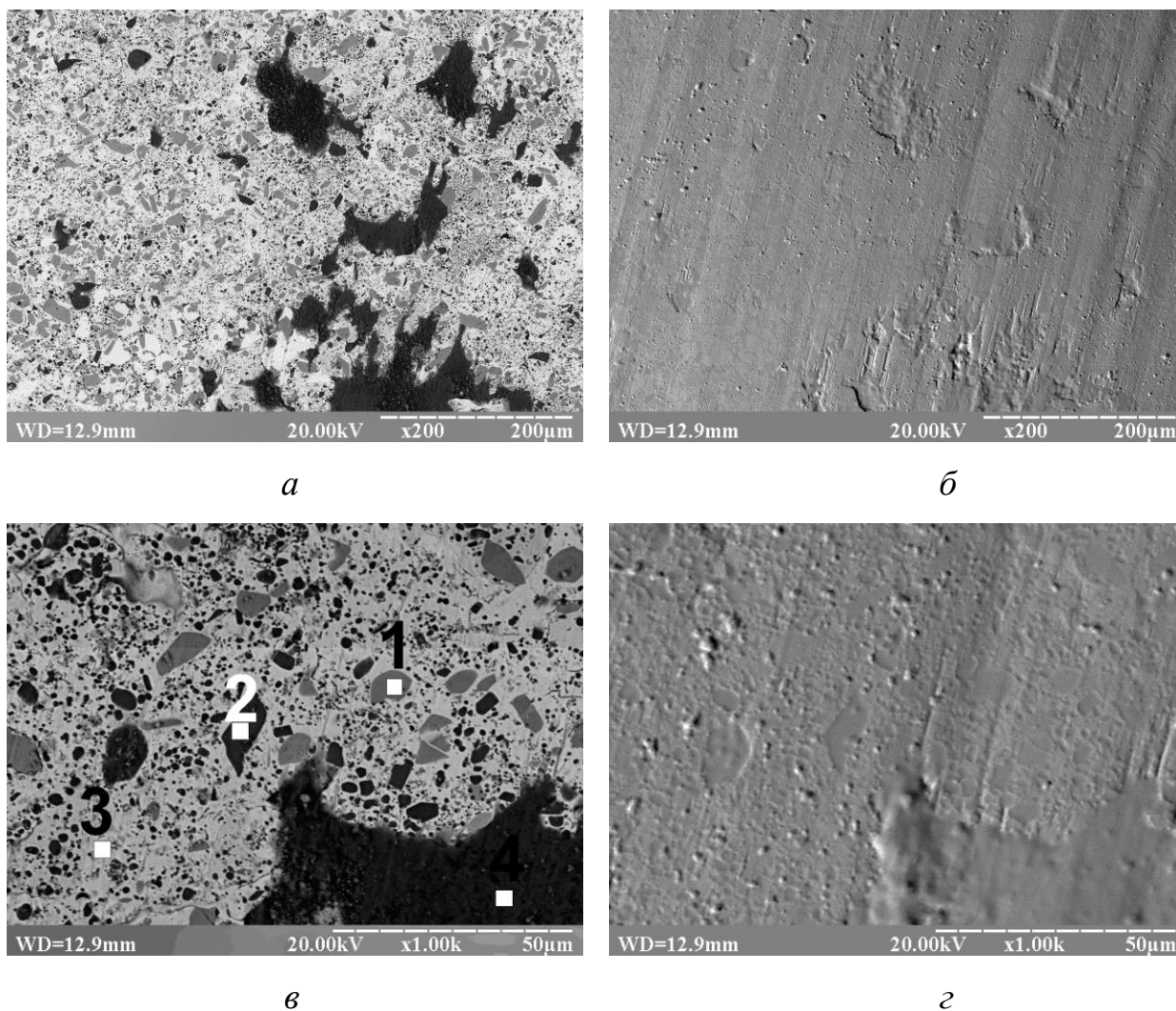


Рисунок 4.6.4.2 – Структура (а, в) та топографія (б, г) поверхні покриття НХТБ20 після триботехнічних випробувань в парі з покриттям Al_2O_3 ($v=0,8$ м/с)

Таблиця 4.6.4.1 – Хімічний аналіз поверхні тертя покриття НХТБ20 після триботехнічних випробувань в парі тертя з покриттям Al_2O_3

Спектр	Хімічний склад, ат. %									Фаза
	B	C	O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si	Al	
№1	43.4	1.3	2.8	0.8	49.8	1.1	0.8	-		Борид хрому
№2	52.4	-	7.6	-	0.8	39.2	-	-		Диборид титану
№3	1.1	1.6	0.4	77.5	0.6	0.2	2.2	16.4		Матриця на основі Ni
№4	1.6	-	38.4	25.3	5.1	6.3	1.6	2.1	19.6	Частинки зносу

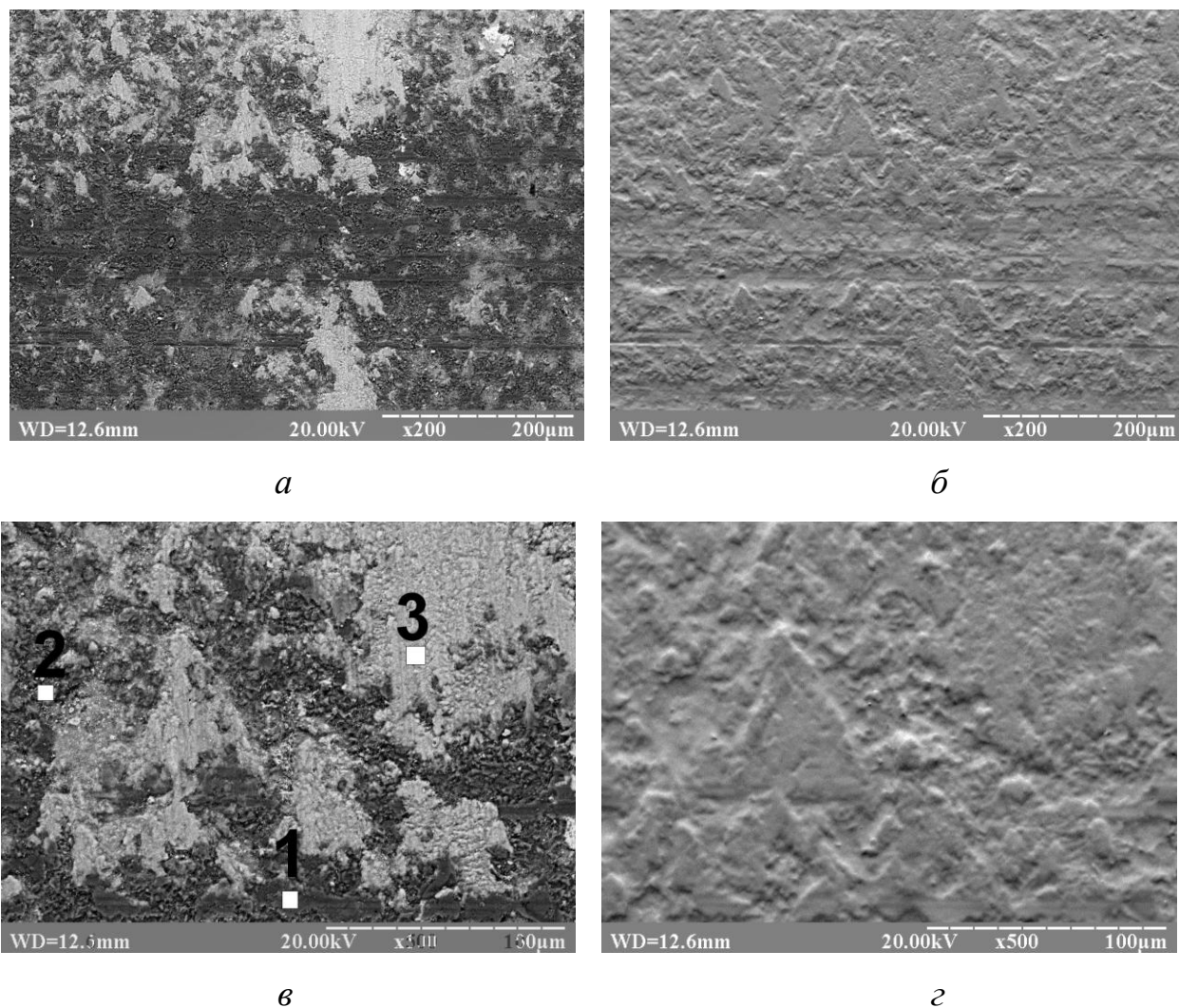


Рисунок 4.6.4.3 – Структура (*a, в*) та топографія (*б, г*) поверхні покриття Al_2O_3 після триботехнічних випробувань в парі з покриттям НХТБ20 ($v=0,8$ м/с)

Таблиця 4.6.4.3 Хімічний аналіз поверхні тертя покриття Al_2O_3 після триботехнічних випробувань в парі тертя з покриттям НХТБ20

Спектр	Хімічний склад, ат. %									Фаза
	B	C	O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si	Al	
№1	-	-	35.2	3.8	0.2	0.4	-	1.3	56.6	Al_2O_3
№2	3.6	-	37.6	14.8	4.3	5.5	1.1	2.3	30.8	Al_2O_3
№3	4.8	-	34.5	21.7	5.3	6.4	0.8	2.4	28.0	Трибоплівка

зношування. В процесі тертя на поверхнях контактуючих тіл формуються оксидні плівки складного компонентного складу, що призводить до зменшення коефіцієнтів тертя та запобігає пошкодженню покриттів. Під дією високих контактних навантажень та температур в зоні контакту така трибопідвілка має низький опір зсуву, а тому виконує роль твердого мастила. При руйнуванні оксидної плівки частинки зносу потрапляють в западини на поверхні покриття НХТБ20, що сприяє зменшенню інтенсивності зношування. З одного боку, заліковуються дефекти на поверхні покриття НХТБ20, а з іншого – частинки зносу виносяться з зони контакту, а тому не пошкоджують поверхні тертя.

Механізм зношування пари тертя НХТБ20–Cr₂O₃ подібний до механізму зношування пари НХТБ20–Al₂O₃. Поверхні покриттів НХТБ20 та Cr₂O₃ не зазнають значних пошкоджень в процесі тертя (рис. 4.6.4.4, 4.6.4.5). Особливість трибологічної поведінки покриття НХТБ20 в парі з покриттям Cr₂O₃ є більш інтенсивне утворення частинок зносу. Методом МРСА встановлено, що частинки зносу на поверхні тертя НХТБ20 в основному містять хром (18 ат%), кисень (40 ат%), нікель (31 ат%), а також титан (6 ат%), бор (2 ат%) і кремній (2 ат%) (рис. 4.6.4.4, табл. 4.6.4.3, спектр 4). Частинки зносу заповнюють заглиблення поверхні покриття НХТБ20, що призводить до формування вигладженого рельєфу (рис. 4.6.4.4 б, г). На поверхні покриття Cr₂O₃ також виявлено незакріплені частинки зносу, хімічний склад яких ідентичний частинкам зносу на поверхні тертя НХТБ20 (рис. 4.6.4.4, табл. 4.6.4.3, спектр 2). Слід відмітити, що на поверхні тертя Cr₂O₃ не було виявлено слідів перенесення матеріалу НХТБ20, на відміну від пари тертя НХТБ20–Al₂O₃.

Отже, в парі тертя НХТБ20–Cr₂O₃ реалізується окислювальний механізм зношування. При цьому формування захисної оксидної плівки відбувається переважно на поверхні покриття НХТБ20. Беручи до уваги результати триботехнічних випробувань та дослідження поверхонь тертя, можна припустити, що дещо більші значення інтенсивності зношування пари НХТБ20–Cr₂O₃ обумовленні більш інтенсивним пошкодженням матеріалу Cr₂O₃ в порівнянні з Al₂O₃.

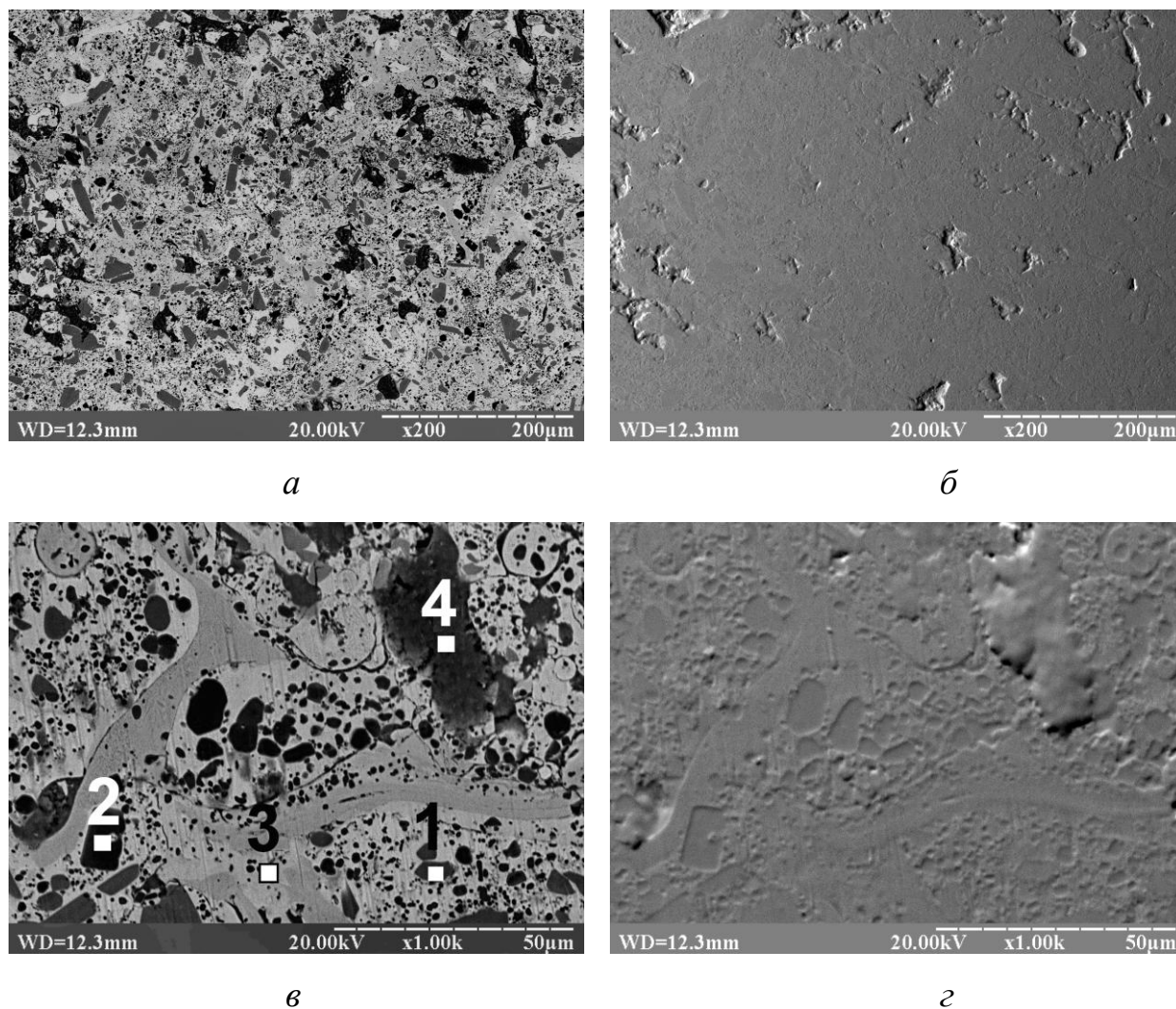


Рисунок 4.6.4.4 – Структура (*a, в*) та топографія (*б, г*) поверхні покриття НХТБ20 після триботехнічних випробувань в парі з покриттям Cr_2O_3 ($v=0,8$ м/с)

Таблиця 4.6.4.3 – Хімічний аналіз поверхні тертя покриття НХТБ20 після триботехнічних випробувань в парі тертя з покриттям Cr_2O_3

Спектр	Хімічний склад, ат. %								Фаза
	B	C	O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si	
№1	44.4	1.0	3.1	0.8	48.8	1.1	0.8	-	Борид хрому
№2	53.4	-	6.6	-	0.4	39.6	-	-	Диборид титану
№3	1.1	1.6	0.4	77.5	0.6	0.2	2.2	16.4	Матриця на основі Ni
№4	1.8	-	40.5	31.2	17.3	6.9	0.2	2.1	Частинки зносу

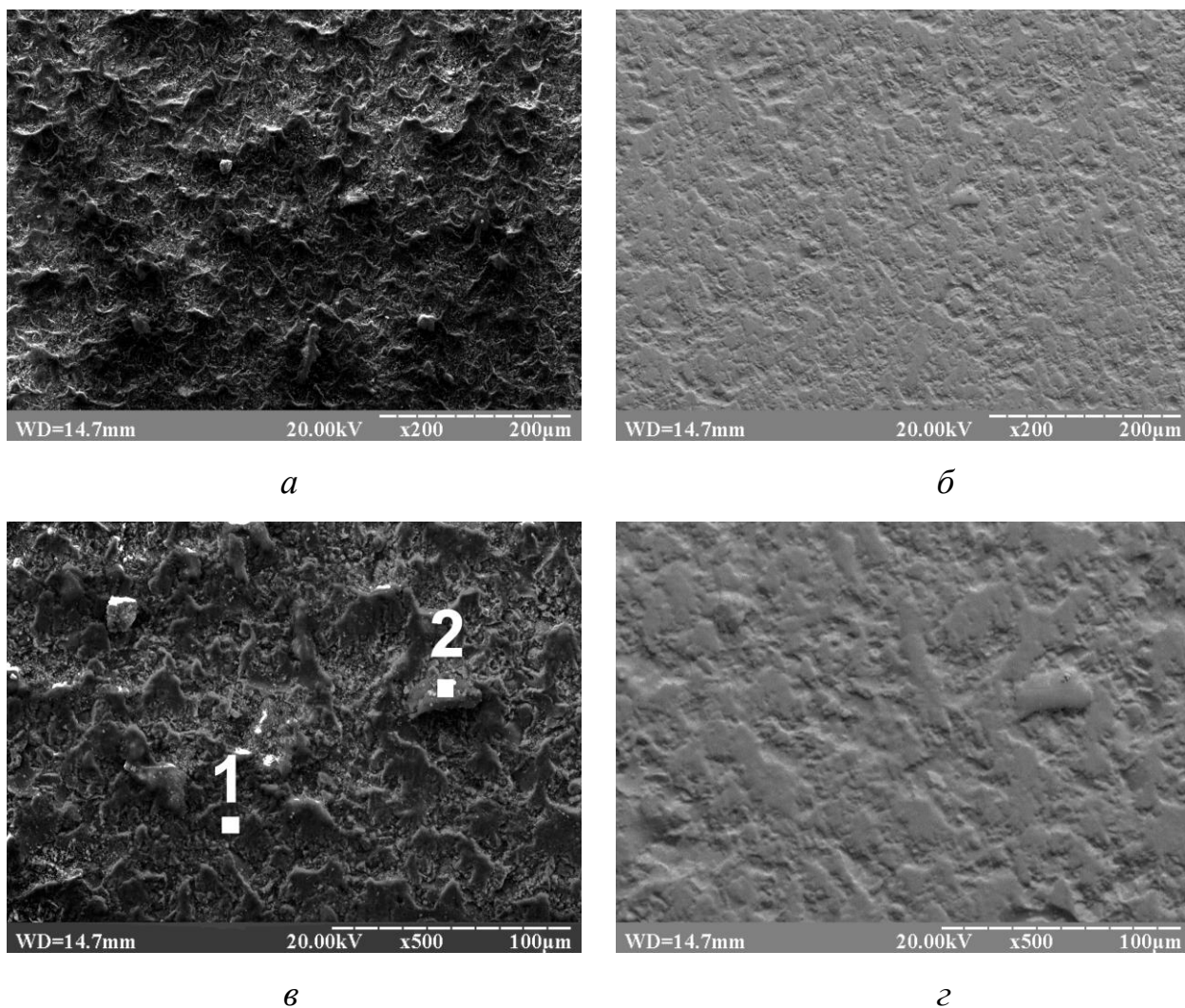


Рисунок 4.6.4.5 – Структура (*а, в*) та топографія (*б, г*) поверхні покриття Cr_2O_3 після триботехнічних випробувань в парі з покриттям НХТБ20 ($v=0,8$ м/с)

Таблиця 4.6.4.4 – Хімічний аналіз поверхні тертя покриття Cr_2O_3 після триботехнічних випробувань в парі тертя з покриттям НХТБ20

Спектр	Хімічний склад, ат. %								Фаза
	B	C	O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si	
№1	0.4	-	31.2	13.0	51.5	3.1	-	0.8	Cr_2O_3
№2	3.6	-	37.5	22.3	28.8	4.8	1.1	1.9	Частинки зносу

Висновки до розділу 4

В результаті проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Вперше проведено комплексні дослідження особливостей контактної взаємодії в системах «самофлюсівний сплав NiCrBSiC – тугоплавка сполука (TiC, ZrB₂, TiB₂, CrB₂)»: визначено кінетичні параметри змочування та вивчено структуру і фазовий склад продуктів взаємодії. Встановлено, що досліджувані системи характеризуються інтенсивною взаємодією між компонентами самофлюсівного сплаву та тугоплавкої сполуки, що призводить до утворення нових хімічних сполук. Виявлено, для створення нових композиційних матеріалів перспективною є система NiCrBSiC–TiB₂, яка характеризується малим кутом змочування ($\theta=34^\circ$) та хімічною взаємодією між компонентами сплаву та тугоплавкої сполуки з утворенням високотвердих боридів та карбоборидів хрому, які можуть позитивно впливати на зносостійкість покриттів.

2. Досліджено механізми формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів на основі самофлюсівного евтектичного сплаву NiCrBSiC з добавками 10, 20, 40 % TiB₂ в процесі рідкофазного спікання в вакуумі. Встановлено, що збільшення вмісту добавок дибориду титану в самофлюсівному сплаві призводить до зменшення розміру зерен бориду хрому (до 10–30 мкм). Отже, кількістю добавок дибориду титану можна впливати на розмір зерен бориду хрому, що дає можливість керувати структурно-фазовим складом композиційних матеріалів.

3. Вивчено морфологію, хімічний і фазовий склад отриманих композиційних порошків НХТБ (NiCrBSiC–TiB₂). Встановлено, що кожна частинка порошку має гетерофазну структуру, в якій зерна зміцнюючі фаз рівномірно розподілені в матриці на основі нікелю.

4. Виявлено, що завдяки технології отримання композиційних порошкових матеріалів НХТБ, що включає в себе рідкофазне спікання в вакуумі з наступним подрібненням, вдається забезпечити високий адгезійний зв'язок між частинками тугоплавкої сполуки та металевим сплавом за рахунок міжфазної взаємодії, що

дозволяє уникнути сегрегації компонентів в процесі газотермічного напилення і реалізувати в покриттях структуру композиційних матеріалів. Структура плазмових покриттів НХТБ на основі самофлюсівного евтектичного сплаву NiCrBSiC ідентична структурі компактних та порошкових композиційних матеріалів і складається з пластичної металевої матриці, в якій розподілено тверді зерна бориду титану, бориду хрому та карбобориду титану-хрому.

5. В результаті комплексних триботехнічних випробувань встановлено, що введення до складу самофлюсівного сплаву NiCrBSiC добавок дибориду титану в кількості 10–40% призводить до збільшення зносостійкості в 3–4 рази порівняно з покриттям з промислового порошку самофлюсівного сплаву ПГ-СРЗ. Виявлено, що зносостійкість плазмових покриттів НХТБ визначається як структурно-фазовим складом покриттів, так і матеріалом контртіла. Серед розроблених покриттів найбільшою зносостійкістю характеризується покриття НХТБ20, що пояснюється оптимальним співвідношенням твердих боридних включень та пластичної металевої зв'язки в матеріалі покриття. Встановлено, що висока зносостійкість плазмового покриття НХТБ20 в парі з плазмовими покриттями NiCrBSiC, Al₂O₃ та Cr₂O₃ досягається шляхом реалізації окислювального механізму зношування, що супроводжується процесами утворення на поверхнях тертях захисних оксидних плівок складного компонентного складу.

Основні положення четвертого розділу дисертації викладено у публікаціях автора [305, 306, 310–316, 319–322].

РОЗДІЛ 5

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ САМОФЛЮСІВНОГО СПЛАВУ FeNiCrBSiC З ДОБАВКАМИ ТУГОПЛАВКИХ БОРИДІВ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ

В результаті проведених досліджень було виявлено, що введення до самофлюсівного сплаву на основі нікелю NiCrBSiC добавок дибориду титану в кількості 20% призводить до підвищення зносостійкості покриттів в 3–4 рази порівняно з покриттям з серійного порошку самофлюсівного сплаву ПГ-СРЗ. В якості основи для створення композиційних матеріалів перспективними є також самофлюсівні сплави на основі заліза. Тому в рамках дисертаційної роботи було проведено комплекс досліджень, направлених на розробку композиційних порошкових матеріалів системи FeNiCrBSiC–MeB₂ [323, 324].

5.1. Вибір структурних складових композиційних матеріалів системи FeNiCrBSiC-MeB₂

5.1.1 Структура вихідного самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC

Для створення композиційних матеріалів в якості матриці використовували самофлюсівний евтектичний сплав FeNiCrBSiC, який серійно випускається промисловістю в вигляді порошку марки ПГ-Ж14 (Fe–осн., Ni–37%, Cr–14%, В–2,2%, С–1,4%, Si–2,5%, Mo≤2%, W≤2%). Для проведення дослідів по вивченню кінетики змочування та контактної взаємодії порошок ПГ-Ж14 було сплавлено в вакуумі при температурі 1100 °С.

В процесі високотемпературного плавлення порошку ПГ-Ж14 формується гетерофазна структура, яка складається з металевої матриці та розподілених в ній включень сірого, темно-сірого та білого кольору (рис. 5.1.1). За даними МРСА зерна темно-сірого кольору є карбідом хрому (рис. 5.1.1, табл. 5.1.1, спектр 1). Їх розмір становить до 10 мкм, а мікротвердість сягає 16–18 ГПа. Включення фази сірого кольору містять 61.2 ат.% Ni, 18.1 ат.% В, 13.2 ат.% Fe що дозволяє ідентифікувати їх як борид нікелю-заліза (рис. 5.1.1, табл. 5.1.1, спектр 2).

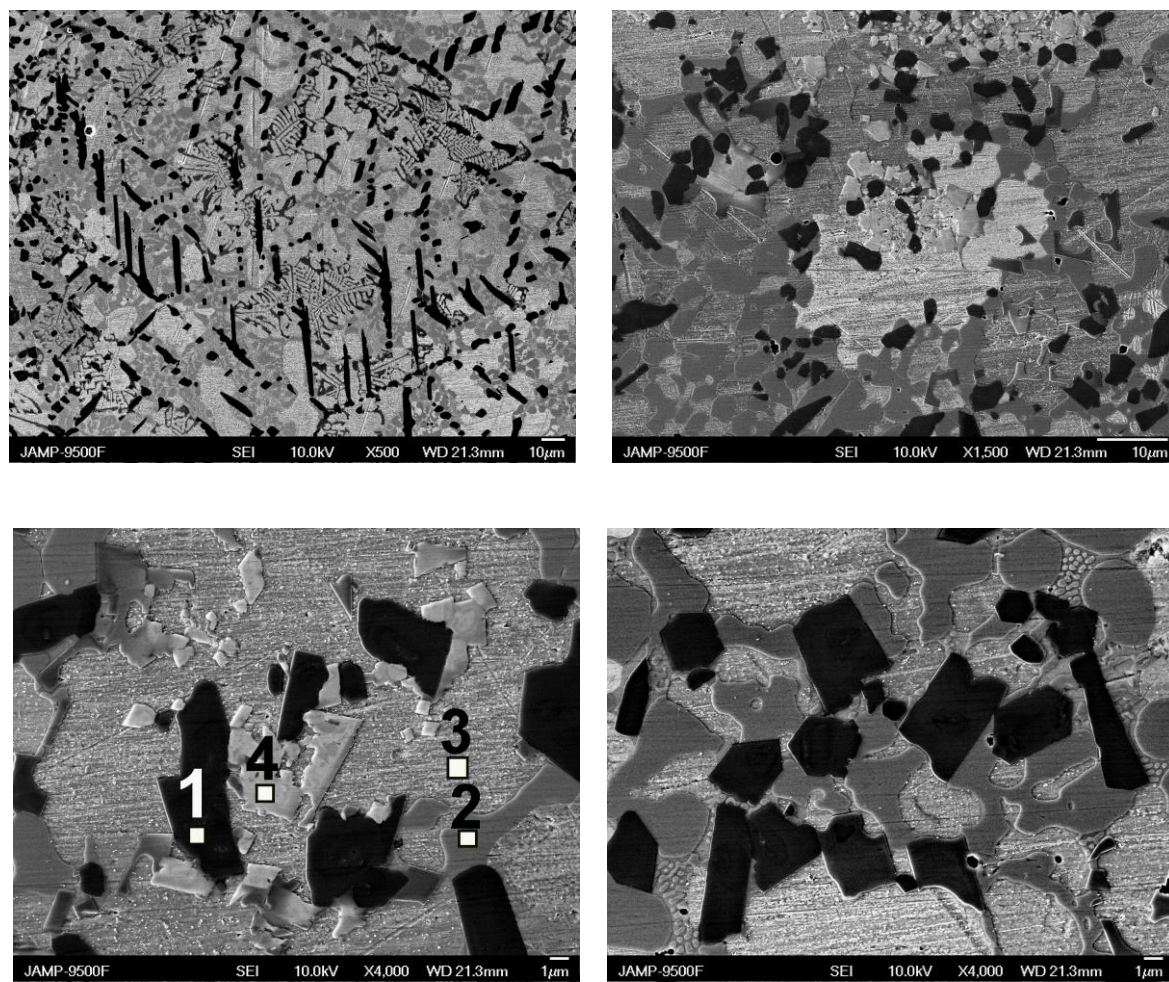


Рисунок 5.1.1 – Структура вихідного сплаву FeCrBSiC

Таблиця 5.1.1 – Хімічний і фазовий склад сплаву FeNiCrBSiC

№	Хімічний склад, ат.%								Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	W	
1	-	27.7	-	51.8	10.3	7.3	1.9	0.8	Твердий розчин на основі Cr_3C_2
2	18.1	4.2	0.2	3.1	13.2	61.2	-	-	$Ni(Fe)_3B$
3	7.0	4.0	5.7	3.4	17.7	61.6	0.3	0.2	Матриця на основі Ni (Fe)
4	-	19.4	-	32.6	9.7	10.9	23.5	3.9	Складний карбід хрому-молібдену-заліза

Матриця на основі нікелю та заліза, містить бор (до 7 ат.%), кремній (6 ат.%), вуглець (до 4 ат.%), хром (до 4 ат.%), а також молібден і вольфрам (до 1 ат.%) (рис. 5.1.1, табл. 5.1.1, спектр 3). Мікротвердість матриці становить 5–6 ГПа.

В матриці окремими конгломератами розміщені зерна білого кольору. Їх розмір становить в середньому 4–5 мкм. Методом МРСА встановлено, що до їх складу входять молібден (23.5 ат.%), хром (32.6 ат.%), вуглець (19.4 ат.%), нікель (10.9 ат.%) та вольфрам (3.9 ат.%) (рис. 5.1.1, табл. 5.1.1, спектр 4). Можна припустити, що ці включення є складними карбідами хрому-молібдену, леговані вольфрамом, нікелем та залізом.

Таким чином, в процесі плавлення порошку самофлюсівного сплаву відбувається хімічна взаємодія між компонентами системи FeNiCrBSiC, в результаті чого формується гетерофазна структура, що складається з зерен карбідів та боридів хрому та нікелю, розподілених в металевій матриці. Слід відзначити, що внаслідок хімічної взаємодії між компонентами самофлюсівного сплаву відбувається перерозподіл компонентів матриці: матриця містить 62 ат.% нікелю і лише 18 ат.% заліза. Можна припустити, що залізо більш активно вступає в взаємодію з бором, що й призводить до збіднення матриці на залізо.

Отже, в процесі змочування керамічних підкладок TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 , TiC прийматиме участь не сплав, а композиційний матеріал, що складається з металевої матриці та включень тугоплавких сполук.

5.1.2 Вивчення кінетики змочування в системах

“FeNiCrBSiC – TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 , TiC ”

Дослідження кінетики змочування тугоплавких сполук TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 , TiC самофлюсівним сплавом ПГ-Ж14 системи FeNiCrBSiC проводили методом "лежачої" краплі у вакуумі при тиску 1,33 мПа при температурі 1100 °С, яка на 100 °С перевищує температуру плавлення сплаву ПГ-Ж14. Кінетичні криві змочування представлені на рис. 5.1.2.1 [325].

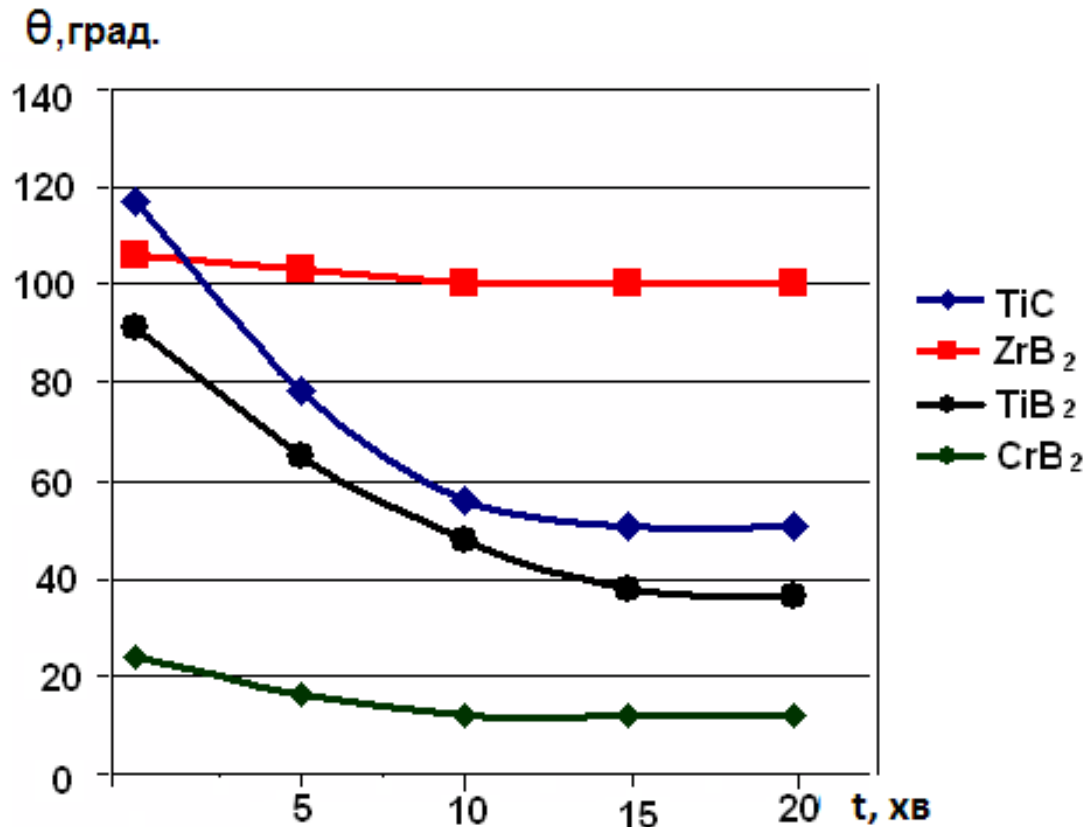


Рисунок 5.1.2.1 – Кінетика змочування тугоплавких сполук TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 та TiC самофлюсівним сплавом $NiCrBSiC$

При змочуванні бориду цирконієм самофлюсівним сплавом $FeNiCrBSiC$ на його поверхні утворюється контактний кут 106° . При збільшенні часу витримки значення кута θ дещо зменшується і через 10 хвилин приймає остаточне значення 100° . Подальша витримка при $T=1100^\circ C$ до 40 хв. не впливає на кут змочування і він залишається рівним $\theta=100^\circ$. При охолодженні зразка крапля відділяється від підкладки, що є негативним фактором.

На поверхні керамічної підкладки з дибориду титану самофлюсівний сплав $FeNiCrBSiC$ в початковий момент змочування утворює кут 91° . При збільшенні часу витримки сплав розтікається з утворенням кута $\theta = 38^\circ$.

При змочуванні карбиду титану самофлюсівним сплавом на його поверхні утворюється контактний кут 117° , а потім протягом 15 хв встановлюється його кінцеве значення – $\theta=52^\circ$.

Найбільш інтенсивно сплав FeNiCrBSiC розтікається по поверхні дибориду хрому. Самофлюсівний сплав утворює на поверхні CrB₂ контактний кут $\theta=12^{\circ}$, який встановлюється через 5 хв після початку плавлення.

В результаті проведених досліджень було встановлено, що для системи FeNiCrBSiC–ZrB₂ характерні кути змочування $>90^{\circ}$ ($\theta=100^{\circ}$), а тому борид цирконію недоцільно використовувати в якості зміцнюючої добавки до самофлюсівного сплаву. Система FeNiCrBSiC–TiC характеризується дещо меншими значеннями контактного кута ($\theta=52^{\circ}$), тому може розглядатись в якості основи для створення композиційних матеріалів. Системи FeNiCrBSiC–TiB₂, FeNiCrBSiC–CrB₂ характеризуються малими контактними кутами змочування (38° та 12° відповідно), а тому диборид титану та диборид хрому є перспективними зміцнюючими добавками для самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC. Для остаточного вибору складів нових композиційних матеріалів для нанесення покриттів необхідним є дослідження особливостей контактної взаємодії в системах FeNiCrBSiC–TiC, FeNiCrBSiC–TiB₂, FeNiCrBSiC–CrB₂.

5.1.3 Вивчення особливостей контактної взаємодії в системах “NiCrBSiC – TiB₂, CrB₂, TiC”

Система FeNiCrBSiC–TiC. Глибина перехідної зони системи FeNiCrBSiC–TiC становить 50 мкм. З рис. 5.1.3.1 видно, що в процесі змочування має місце просочування металевого сплаву на основі нікелю-заліза (рис. 5.1.3.1, табл. 5.1.3.1, спектр 1) в керамічну підкладку по межах зерен карбиду титану (рис. 5.1.3.1, табл. 5.1.3.1, спектр 1). При цьому відбувається часткове розчинення зерен TiC, внаслідок чого в сплаві на основі нікелю-заліза розчиняється певна кількість титану та вуглецю. Це підтверджується даними МРСА: в зоні контактної взаємодії в матриці сплаву виявлено до 1 ат.% Ti (рис. 5.1.3.1, табл. 5.1.3.1, спектр 1).

В зоні контактної взаємодії з боку каплі виявлено формування суцільної зони складних карбідів хрому-заліза молібдену (рис. 5.1.3.1, табл. 5.1.3.1, спектри 3, 4). В складних карбідних фазах розчиняється до 1,5 ат.% Ti, що також

підтверджує розчинення зерен TiC в процесі контактної взаємодії. Мікротвердість перехідної зони становить 14–16 ГПа, що відповідає мікротвердості карбідних фаз хрому.

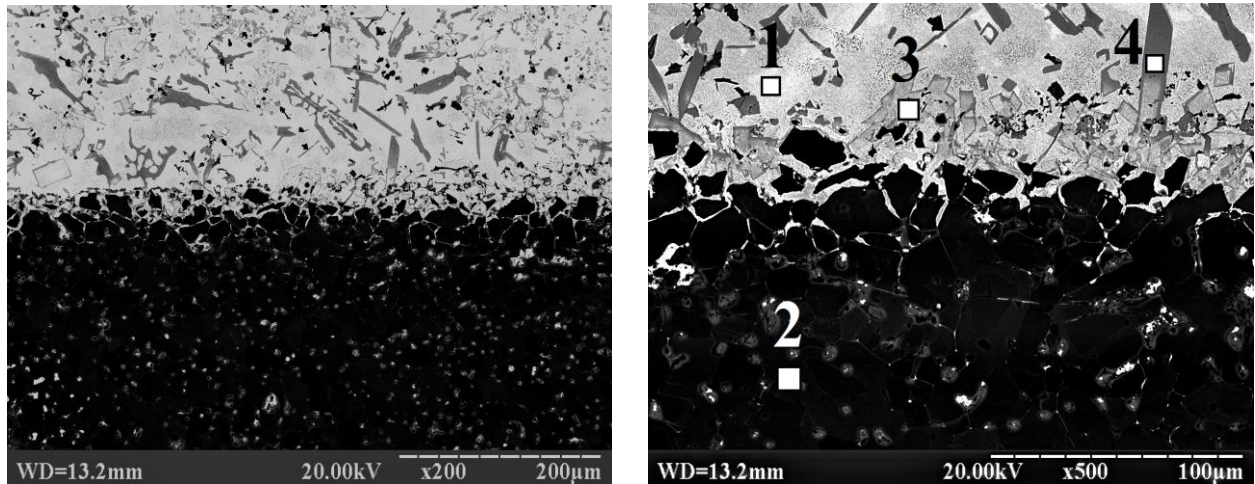


Рисунок 5.1.3.2 – Структура зони контактної взаємодії в системі FeNiCrBSiC–TiC

Таблиця 5.1.3.1 – Хімічний і фазовий склад структурних складових зони контактної взаємодії в системі FeNiCrBSiC–TiC.

Спектр	Хімічний склад, ат. %								Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	Ti	Mo	
№ 1	6.2	4.6	7.8	2.1	18.2	60	0.8	0.3	Матриця на основі Ni (Fe)
№ 2	-	43	-	-	1.4	-	55.6	-	TiC
№ 3	-	12.4	-	37.6	22.2	4.2	0.2	23.4	Складний карбід
№ 4	-	27.8	-	51.9	7.4	7.3	1.5	3.9	Cr ₃ C ₂

Гетерофазна структура каплі системи FeNiCrBSiC–TiC після змочування подібна до структури вихідного сплаву FeNiCrBSiC і складається з матриці на основі нікелю-заліза, в якій розподілено зерна тугоплавких сполук (рис. 5.1.3.2).

Методом МРСА встановлено, що включення темно сірого кольору містять в основному хром та вуглець (рис. 5.1.3.2, табл. 5.1.3.2, спектр 1). Їх мікротвердість становить 16–18 ГПа, що відповідає мікротвердості карбідних фаз хрому. Вочевидь, дана фаза є карбідом хрому, в якому розчиняється залізо та

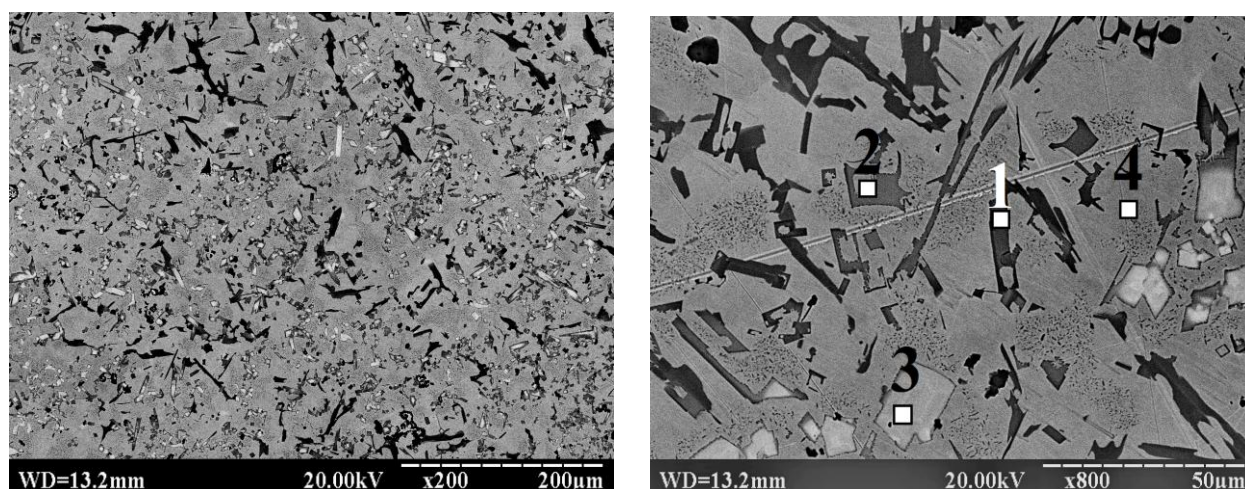


Рисунок 5.1.3.2 – Структура зони каплі в системі FeNiCrBSiC–TiC

Таблиця 5.1.3.2 – Хімічний і фазовий склад сплаву FeNiCrBSiC

Спектр	Хімічний склад, ат.%								Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	Ti	
№ 1	-	28.8	-	53	9.8	1.6	1.8	-	Cr ₃ C ₂
№ 2	16.1	3.2	-	3.8	15.8	61.1	-	-	Ni(Fe) ₃ B
№ 3	-	8.6	-	38.6	10.3	14	29.5	-	Складний карбід хрому-молібдену-заліза
№ 4	5.6	5.8	4.6	3.4	18.7	61.6	0.3	-	Матриця на основі Ni (Fe)

нікель. До складу включень сірого кольору входять залізо (16 ат.%), нікель (62 ат.%), бор (16 ат.%), що дозволяє ідентифікувати їх як складний борид нікелю-заліза (рис. 5.1.3.2, табл. 5.1.3.2, спектр 2). Як і вихідному сплаві FeNiCrBSiC в структурі каплі було виявлено включення білого кольору, які за даними МРСА було ідентифіковано як складні карбіди хрому-молібдену-заліза (рис. 5.1.3.2, табл. 5.1.3.2, спектр 3). Матриця каплі на основі нікелю-заліза містить бор (до 5.6 ат.%), вуглець (до 6 ат.%), кремній (до 5 ат.%) та хром (до 4 ат.%).

Приймаючи до уваги отримані результати, механізм контактної взаємодії в системі FeNiCrBSiC–TiC можна представити наступним чином. Як було зазначено вище, після сплавлення вихідний сплав FeNiCrBSiC має гетрофазну структуру, що складається з металевої матриці та включень тугоплавких сполук. При підвищенні температуру до 1100 °C відбувається розплавлення металевої матриці на основі нікелю-заліза, тоді як включення карбідних та боридних фаз залишаються в твердому вигляді.

В процесі змочування на межі контактної взаємодії керамічної підкладки та сплаву відбувається часткове розчинення зерен карбіду титану та просочення металевої складової каплі вглиб підкладки на глибину до 20 мкм. При цьому сплав на основі нікелю-заліза збагачується титаном та вуглецем. Вуглець вступає в взаємодію з хромом та залізом матриці сплаву, що призводить до формування складних карбідів вздовж межі контактної взаємодії. Титан, що утворився при розчиненні карбіду титану, розчиняється в матриці сплаву та дифундує в тугоплавкі карди хрому в зоні контактної взаємодії.

Слід зазначити, що в зоні каплі методом МРСА не вдалося виявити титан, що свідчить про те, що в даному випадку хімічна взаємодія між компонентами системи FeNiCrBSiC–TiC обмежується зоною контактної взаємодії глибиною до 50 мкм і не впливає на структуру каплі.

Система FeNiCrBSiC–TiB₂. На рис. 5.1.3.3 представлено загальний вигляд зразка FeNiCrBSiC–TiB₂ після змочування. В зоні каплі спостерігаються численні пори сферичної форми, утворення яких пов'язано зі здатністю самофлюсівного сплаву до газовиділення й утворення боросилікатних шлаків з розплаву в процесі плавлення.

Для системи FeNiCrBSiC–TiB₂, як і для інших досліджуваних в даній роботі систем за участю самофлюсівних сплавів та тугоплавких сполук, характерним є утворення тріщин в зоні підкладки під каплею, що пов'язано з різними коефіцієнтами теплового розширення сплаву та тугоплавкої сполуки.

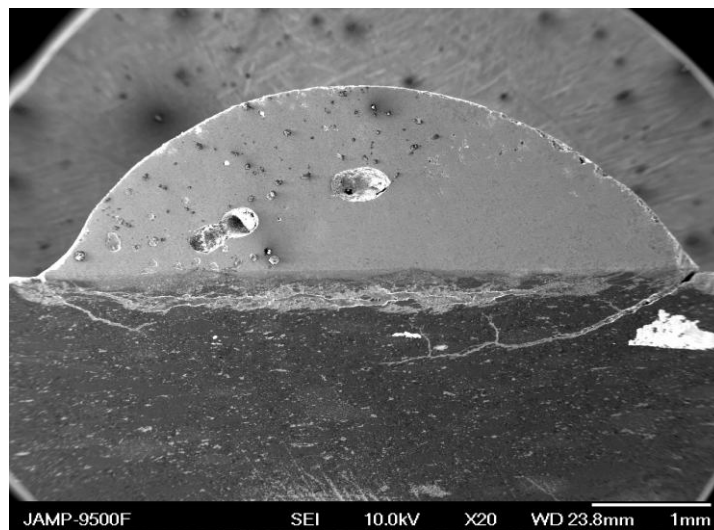


Рисунок 5.1.3.3 – Загальний вигляд зразка FeNiCrBSiC–TiB₂ після змочування

В результаті контактної взаємодії в системі FeNiCrBSiC–TiB₂ на межі каплі та дибориду титану утворюється перехідна зона глибиною до 100 мкм (рис. 5.1.3.3, рис. 5.1.3.4). Мікроструктура зони контактної зони неоднорідна, можна виділити дві характерні підзони: зона I з боку каплі та зона II з боку тугоплавкої підкладки.

Контактна зона I зі сторони каплі має глибину близько 40 мкм. За результатами МРСА структура цієї зони складається в основному зі складних карбоборидів хрому-молібдену (рис. 5.3.1.4 в, табл. 5.1.3.3, спектр 1), між якими знаходиться фаза на основі нікелю-заліза (рис. 5.3.1.4 в, табл. 5.1.3.3, спектр 2). Також було виявлено залишки зерен дибориду титану (рис. 5.3.1.4 в,

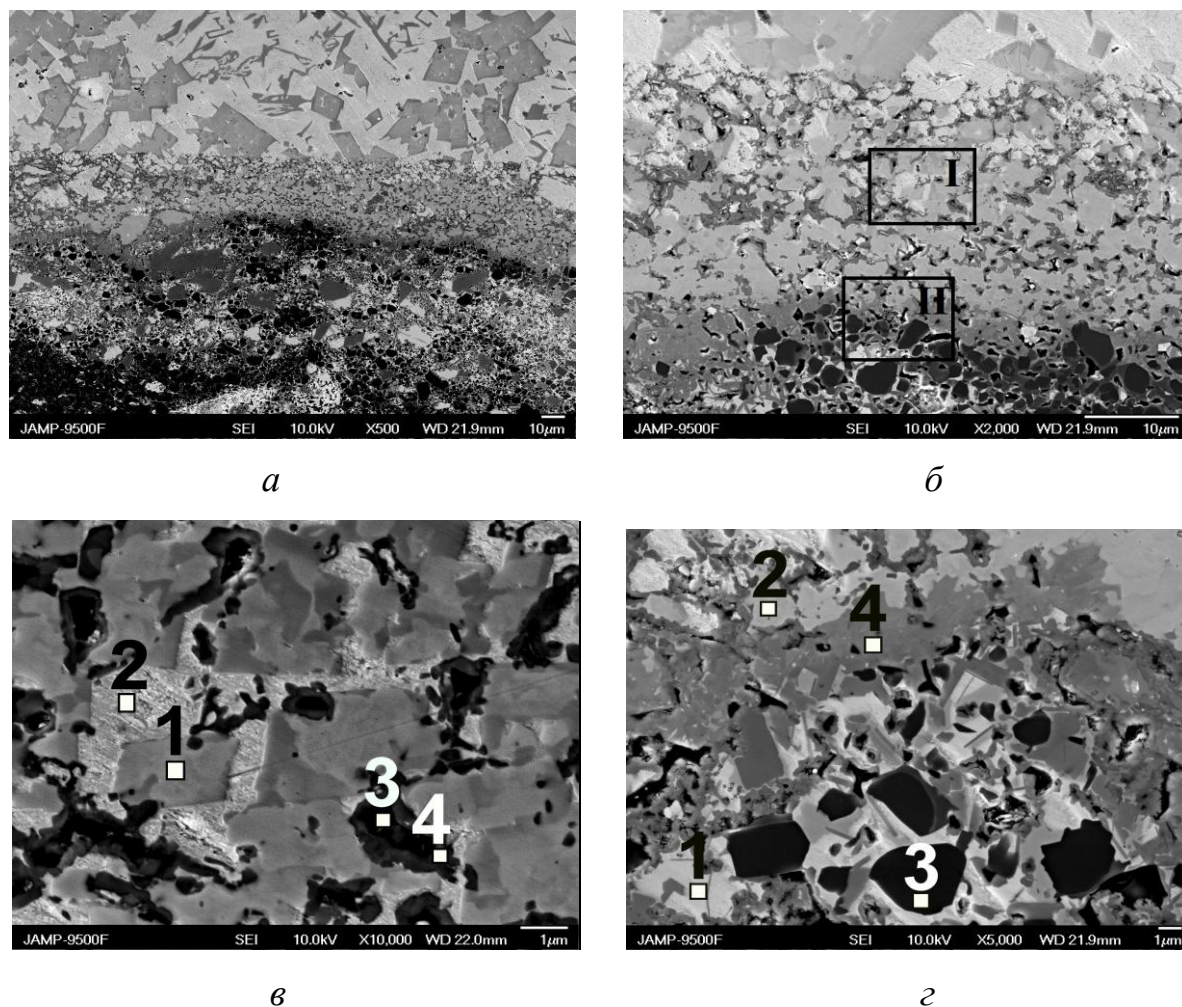
табл. 5.1.3.3, спектр 2), по межах яких утворюється складний карбід титану-молібдену (рис. 5.3.1.4 в, табл. 5.1.3.3, спектр 4).

Зона контактної взаємодії з боку керамічної підкладки (II) має глибину близько 60 мкм (рис. 5.1.3.4). Структура зони II складається в основному з зерен дибориду титану (рис. 5.3.1.4 г, табл. 5.1.3.3, спектр 2) та складних карбідів титану молібдену (рис. 5.3.1.4 г, табл. 5.1.3.3, спектр 4).

Утворення складних карбоборидів хрому-молібдену, а також складних карбідів титану-молібдену в зоні контактної взаємодії підтверджується розподілом хімічних елементів характеристичному випроміненні (рис. 5.1.3.5).

Капля системи FeNiCrBSiC-TiB_2 характеризується гетерофазною структурою, що складається з металевої матриці та включень тугоплавких сполук (рис. 5.1.3.6). За даними МРСА фаза темно-сірого кольору містить хром (35 ат.%) , молібден (14 ат.%), залізо (14 ат.%), та бор (35 ат.%), що дозволяє ідентифікувати її як складний борид хрому-молібдену-заліза. Слід зазначити, що складні бориди наявні в вигляді окремих зерен правильної прямокутної форми розміром до 20 мкм та у вигляді включень неправильної видовженої форми розміром 5-8 мкм. Мікротвердість даної фази становить 18–20 ГПа, що відповідає мікротвердості боридів. В металевій матриці на основі нікелю-заліза методом МРСА було виявлено світліші та темніші ділянки, які дещо відрізняються вмістом вуглецю, хрому та кремнію (рис. 5.1.3.6, табл. 5.1.3.4, спектри 2, 3). Слід зазначити, що матриця каплі в системі FeNiCrBSiC-TiB_2 не містить бору та молібдену. Мікротвердість матриці становить 6–7 ГПа. Також методом МРСА в зоні каплі було виявлено включення складного бориду нікелю-заліза, легованого хромом (рис. 5.1.3.6, табл. 5.1.3.4, спектр 4).

Таким чином, в результаті хімічної взаємодії в системі FeNiCrBSiC-TiB_2 відбувається перерозподіл компонентів сплаву та тугоплавкої сполуки. В вихідному сплаві наявні включення карбідів та карбоборидів хрому та молібдену. Однак після змочування в зоні каплі було виявлено лише складні бориди. При цьому в зоні контактної взаємодії відбувається інтенсивне утворення складних карбідів титану-молібдену. Вочевидь, хром, молібден та вуглець в даній системі



a , *б* – загальний вигляд зони взаємодії; *в* – зона контактної взаємодії зі сторони каплі (I); *г* – зона контактної взаємодії з боку керамічної підкладки (II)
Рисунок 5.1.3.4 – Мікроструктура зони контактної взаємодії системи $\text{FeNiCrBSiC} - \text{TiB}_2$

Таблиця 5.1.3.3 – Хімічний і фазовий склад структурних складових зони контактної взаємодії в системі ПГ-Ж14 – CrB_2

Спектр	Хімічний склад, ат. %								Фазовий склад
	B	C	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	
№ 1	21.9	5.3	-		36.8	14.5	5.9	15.6	Складний карборид
№ 2	-	2.2	8.4	2.1	2.6	31.6	53.3	-	Твердий розчин на основі Ni(Fe)
№ 3	52.3	-	-	46.7	-	0.8	0.2	-	TiB_2
№ 4	-	16.9	-	53.8	1.3	2.4	4.3	21.3	Складний карбід титану-молібдену

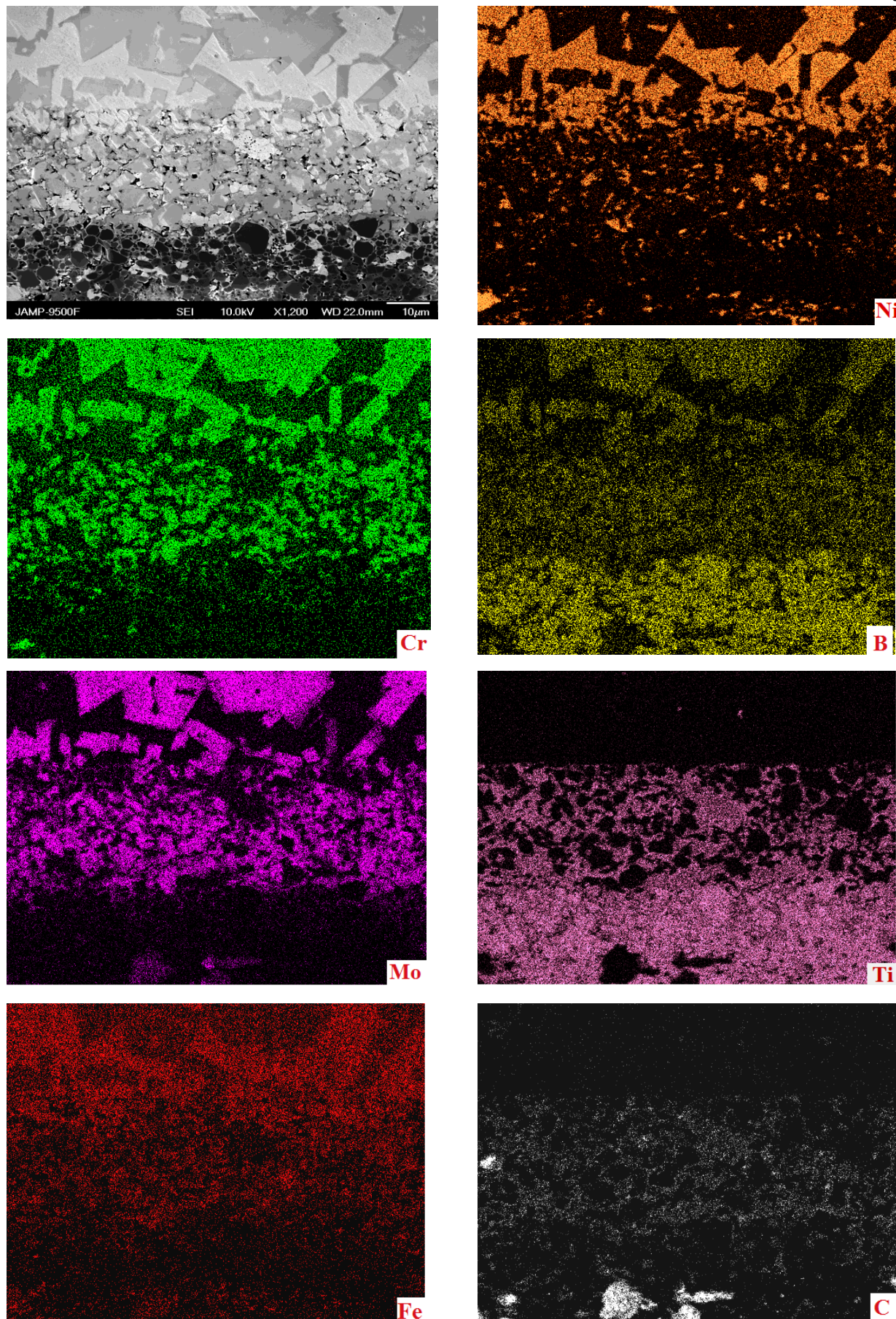
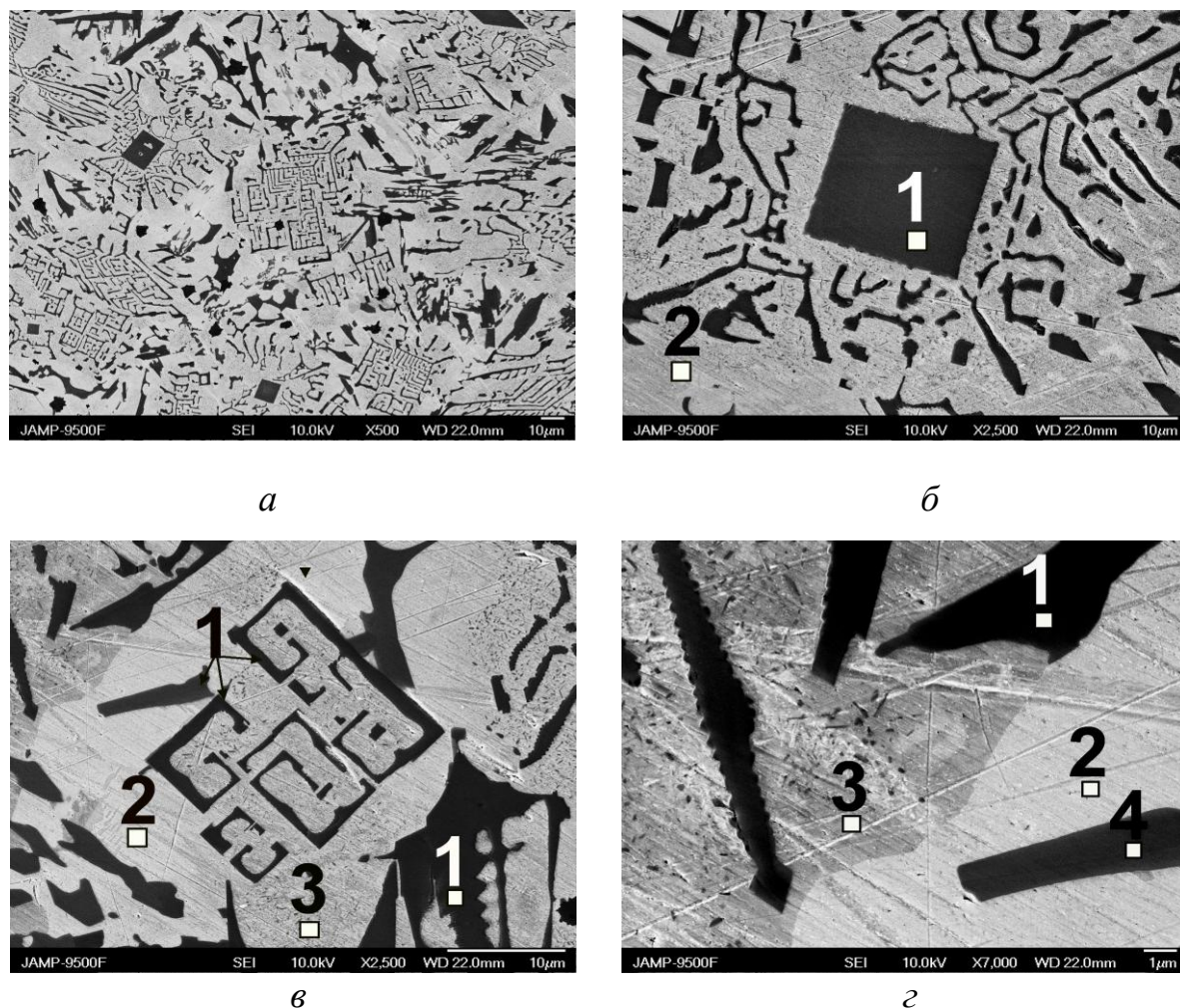


Рисунок 5.1.3.5 – Розподіл хімічних елементів в зоні контактної взаємодії системи FeNiCrBSi–TiB₂



а – загальний вигляд; б – зона формування складних боридів; в – зона формування евтектики; г – матриця

Рисунок 5.1.3.6 – Структура каплі в системі FeNiCrBSiC–TiB₂

Таблиця 5.1.3.4 – Хімічний і фазовий склад структурних складових зони каплі в системі FeNiCrBSiC–TiB₂

Спектр	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	
№ 1	34.5	-		34.6	13.2	4.4	13.3	Складний борид
№ 2	-	3.5	9.8	1.8	27.6	57.3	-	Твердий розчин на основі Ni(Fe)
№ 3	-	5.0	7.0	5.1	34.5	46.4	-	Твердий розчин на основі Ni(Fe)
№ 4	18.1	4.2	0.2	10.3	46.2	21	-	Складний карбоборид

проявляють міжфазну активність. В процесі високотемпературного змочування відбувається розчинення зерен дибориду титану в сплав. Бор, що при цьому утворюється, з підкладки дифундує в зону каплі, де взаємодіє з хромом, молібденом та залізом, що призводить до утворення складних боридів як в зоні взаємодії так і в зоні каплі. Частина титану, що утворився при розчиненні TiB_2 , взаємодіє з вуглецем та молібденом, утворюючи карбід титану-молібдену в перехідній зоні.

Отже, в процесі міжфазної взаємодії в системі $FeNiCrBSiC-TiB_2$ утворюються складні бориди та карбіди, які мають високу твердість. При цьому число зміцнюючих фаз зростає в порівнянні з вихідним самофлюсівним сплавом $FeNiCrBSiC$, а отже збільшується твердість матеріалу. Тому система $FeNiCrBSiC-TiB_2$ може бути основою для створення композиційних порошкових матеріалів для напилювання покриттів.

Система $FeNiCrBSiC-CrB_2$. Загальний вигляд зразка $FeNiCrBSiC-CrB_2$ після змочування наведено на рис.5.1.3.7. В процесі змочування капля майже повністю просочилась в зону керамічної підкладки. Ширина зони каплі зменшується від центру до її країв.

На межі каплі $FeNiCrBSiC$ та підкладки CrB_2 утворилась зона контактної взаємодії, яка складається з двох підзон (рис. 5.1.3.8).

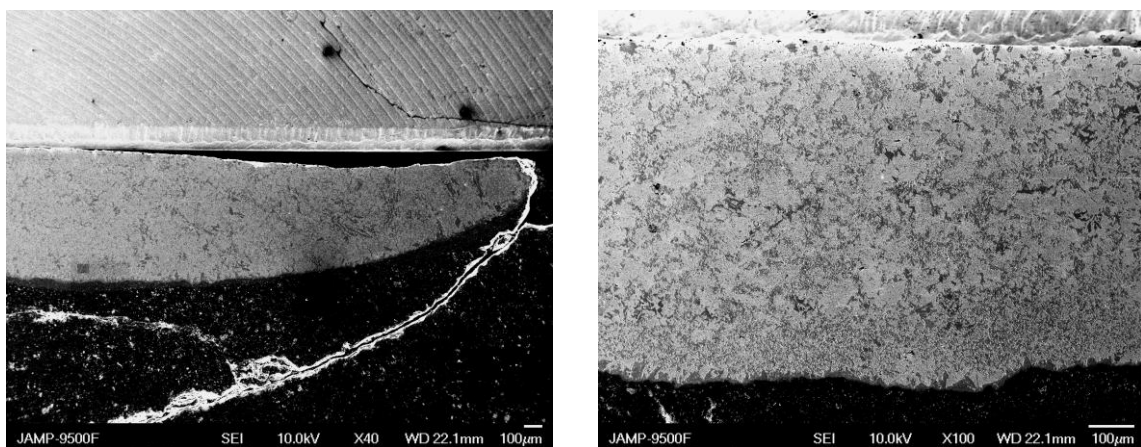


Рисунок 5.1.3.7 – Загальний вигляд зразка $FeNiCrBSiC-CrB_2$ після змочування

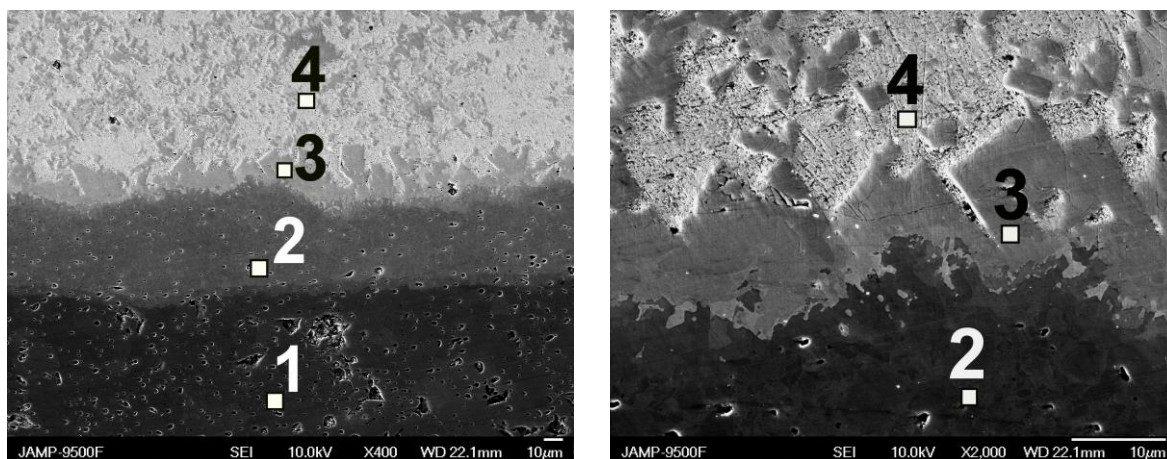
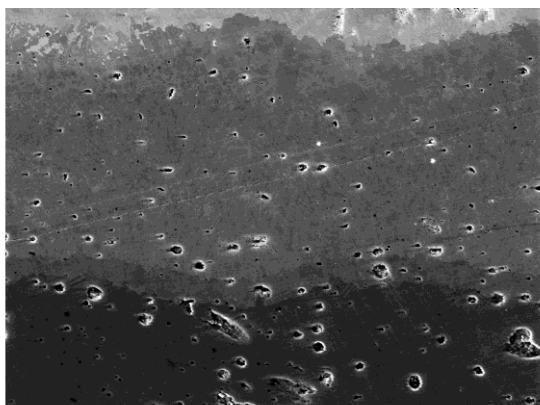


Рисунок 5.1.3.8 – Зона контактної взаємодії в системі FeNiCrBSiC–CrB₂

Таблиця 5.1.3.5 – Хімічний і фазовий склад структурних складових зони контактної взаємодії в системі FeNiCrBSiC–CrB₂

Спектр	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	
№ 1	59.4	2.1	-	35.6	0.2	-	-	CrB ₂
№ 2	48.4	2.2	-	39.0	4.5	3.8	-	CrB
№ 3	21.9	5.3	-	36.8	14.5	5.9	15.1	Складний борид
№ 4	-	6.0	5.5	2.8	33.5	49.2	-	Твердий розчин на основі Ni(Fe)

За даними МРСА в підзоні, що прилягає до підкладки CrB₂ (рис. 5.1.3.8, табл. 5.1.3.5, спектр 1) відбувається утворення бориду хрому CrB (рис. 5.1.3.8, табл. 5.1.3.5, спектр 2). В підзоні, яка межує з зоною краплі, відбувається утворення складних сполук, що містять молібден (15 ат.%), залізо (16 ат.%), хром (36 ат.%), бор (22 ат.%) та вуглець (до 6 ат.%) (рис. 5.1.3.8, табл. 5.1.3.5, спектр 3). Мікротвердість цієї підзони становить 22–24 ГПа. Отримані дані свідчать про утворення на межі контактної взаємодії складних боридів хрому-молібдену-заліза, що також підтверджується розподілом елементів в характеристичному випромінюванні (рис. 5.1.3.9 та 5.1.3.10).



Электронное изображение 1

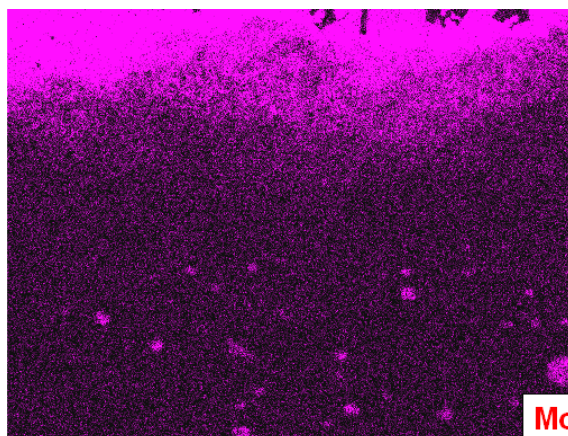
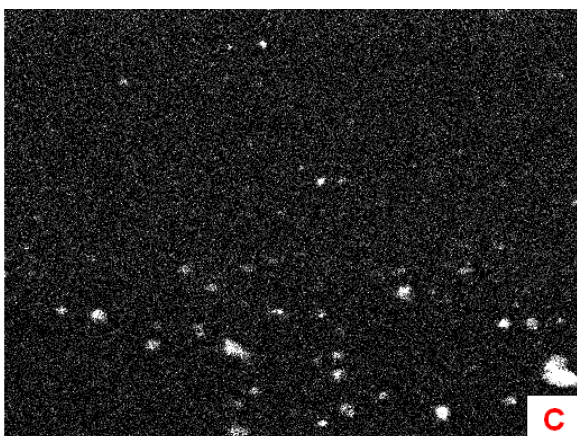
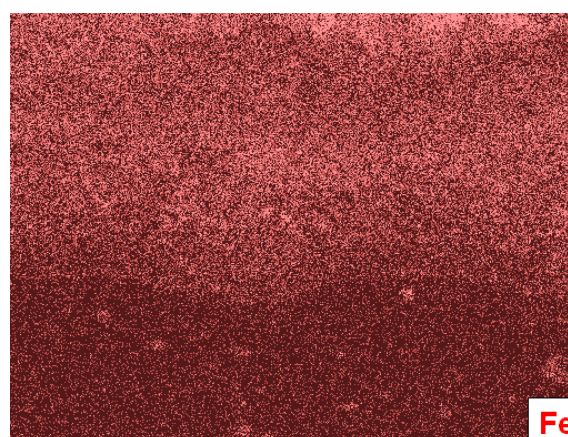
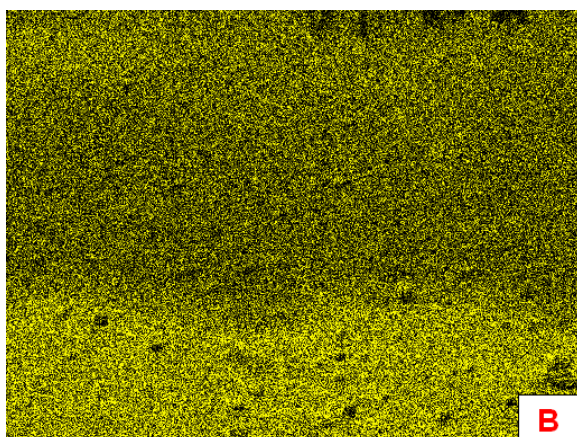
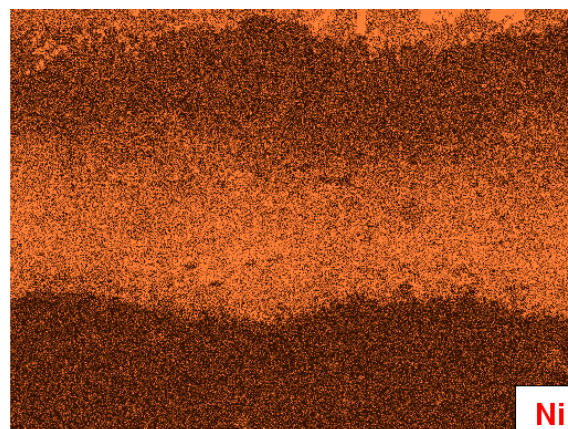
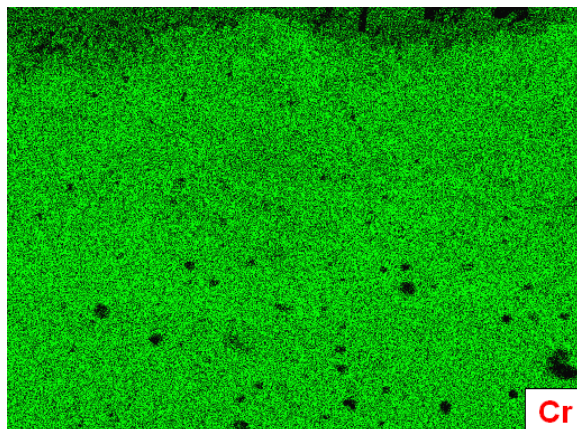


Рисунок 5.1.3.9 – Розподіл хімічних елементів в зоні контактної взаємодії системи FeNiCrBSi–CrB₂ (підзона з боку керамічної підкладки)

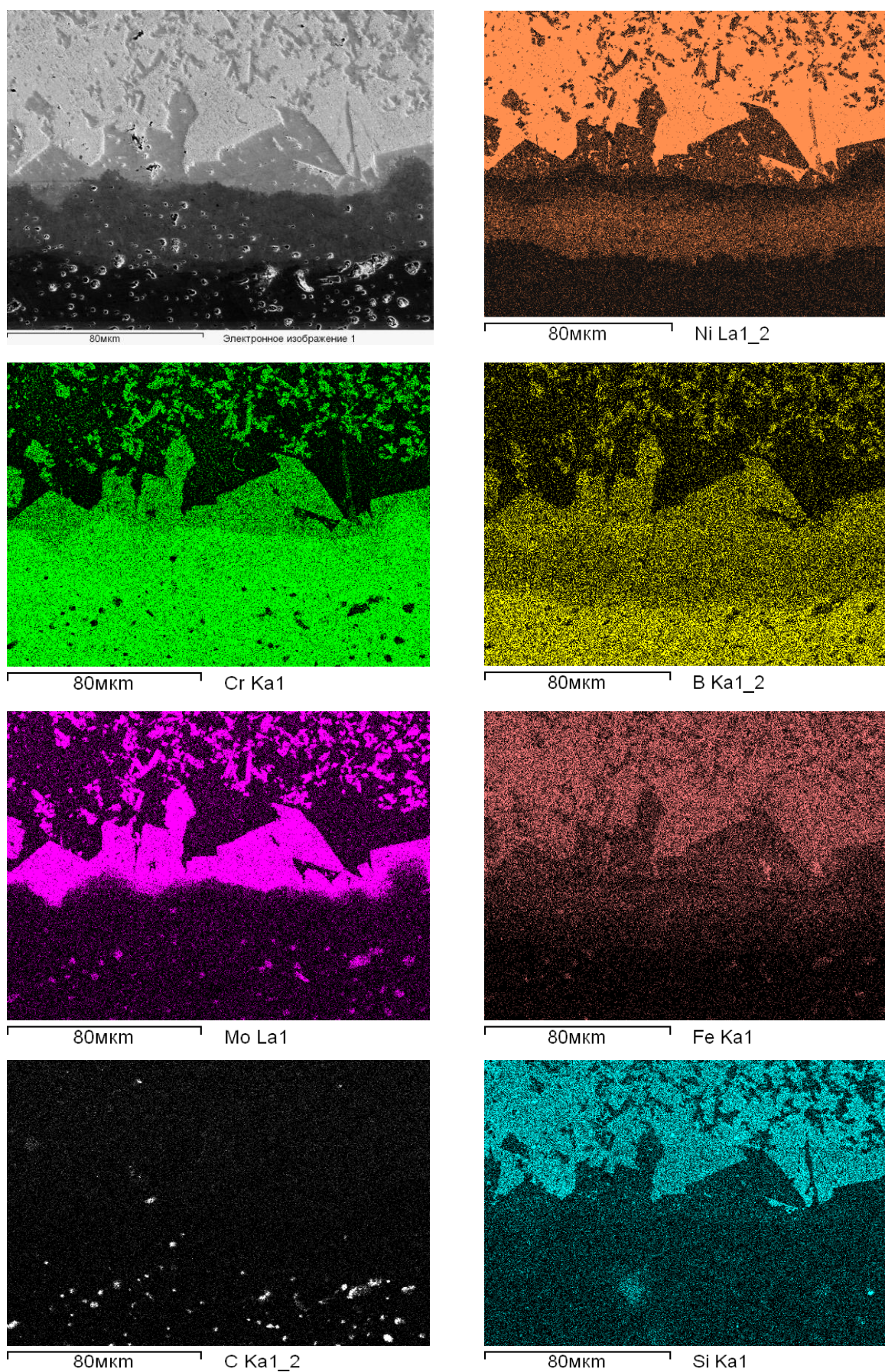


Рисунок 5.1.3.10 – Розподіл хімічних елементів в зоні контактної взаємодії системи FeNiCrBSiC–CrB₂ (підзона з боку каплі)

Зокрема, з рис. 5.1.3.9 видно, що підзона з боку керамічної підкладки формується в результаті збіднення бориду хрому на бор. Можна припустити, що в даному випадку бор дифундує в зону каплі і взаємодіє з активними елементами сплаву (Mo, Fe, Cr), в результаті чого з боку каплі також відбувається формування суцільної підзони контактної взаємодії, що являє собою складний борид хрому-молібдену-заліза (рис. 5.1.3.10). Концентрація нікелю та заліза найвища в зоні каплі, в зоні контактної взаємодії концентрація цих елементів зменшується.

Зона каплі системи FeNiCrBSiC-CrB_2 характеризується гетерофазною структурою, що складається з світло-сірої матриці та розподілених в ній включень сірого кольору (рис. 5.1.3.11).

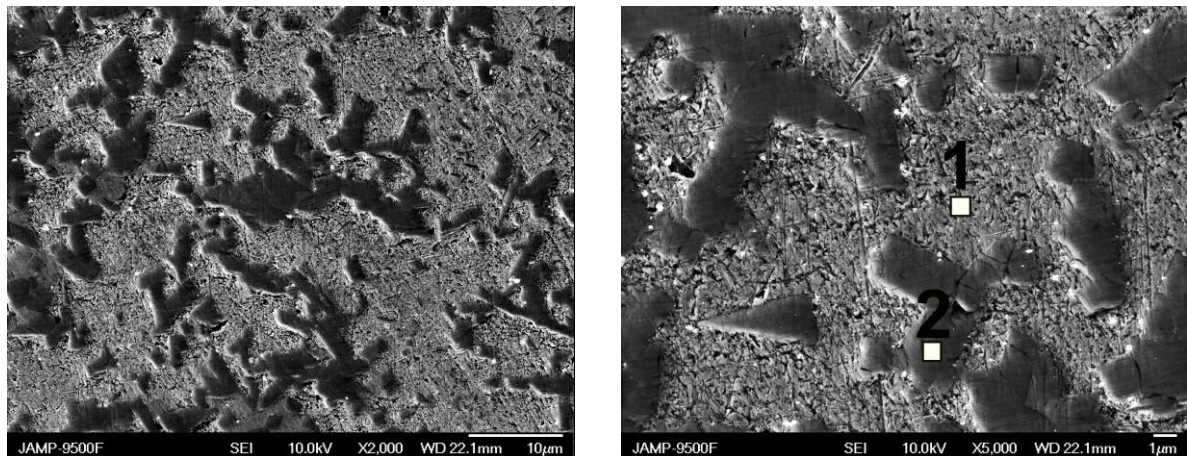


Рисунок 5.1.3.11 – Мікроструктура зони каплі системи FeNiCrBSiC-CrB_2

Таблиця 5.1.3.6 – Хімічний і фазовий склад структурних складових зони каплі в системі FeNiCrBSiC-CrB_2

Спектр р	Хімічний склад, ат. %							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	
№ 1	-	5.6	5.5	3.9	36.5	48.3	0.2	Твердий розчин на основі Ni(Fe)
№ 2	31.2	4.2	-	32.6	13.7	4.2	14.1	Складний борид

За даними МРСА матриця каплі на основі нікелю-заліза містить до 6 ат.% С, 6 ат.% Cr, 6 ат.% Si (рис. 5.1.3.11, табл. 5.1.3.6, спектр 1). Включення сірого кольору неправильної форми сягають 20–25 мкм, а їх мікротвердість становить 22–24 ГПа. За хімічним складом ці зерна ідентичні підзоні контактної взаємодії з боку каплі: вони містять молибден (14.1 ат.%), залізо (13.7 ат.%), хром (32.6 ат.%), бор (31.2 ат.%) та вуглець (до 5 ат.%) (рис. 5.1.3.11, табл.5.1.3.6, спектр 2). Тобто, в системі FeNiCrBSi–CrB₂ утворюються складні бориди та карбобориди не лише в зоні контактної взаємодії, а й в зоні каплі.

Слід зазначити, що в системі FeNiCrBSi–CrB₂ структурно-фазовий склад каплі зазнав значних змін в порівнянні з вихідною структурою самофлюсівного евтектичного сплаву. Структура вихідного сплаву FeNiCrBSi складається з чотирьох фаз: матриці на основі нікелю-заліза та включень карбідів хрому, боридів нікелю, а також складних карбідів хрому-молибдену (рис. 5.1.1, табл. 5.1.1). В каплі системи FeNiCrBSi–CrB₂ не було виявлено карбідів хрому, боридів нікелю, складних карбідів хрому-молибдену. Отже, в процесі змочування дибориду хрому в каплі відбувається перерозподіл компонентів сплаву. Можна припустити, що в процесі змочування бор, який має високу спорідненість до атомів хрому та молибдену, з верхнього шару керамічної підкладки дифундує в зону сплаву. При цьому верхні шари керамічної підкладки збіднюються на бор, в результаті чого відбувається перетворення бориду хрому CrB₂ в CrB. В той же час сплав на основі нікелю-заліза збагачується бором, який взаємодіє з складними карбідами хрому-молибдену-заліза, утворюючи складні карбобориди як в зоні каплі, так і в зоні контактної взаємодії.

Таким чином в процесі взаємодії в системі FeNiCrBSi–CrB₂ відбувається інтенсивна хімічна взаємодія бору з керамічної підкладки CrB₂ з складними карбідами хрому-молибдену, що присутні в зоні каплі, в результаті чого утворюються складні карбобориди хрому-молибдену, які мають досить високу мікротвердість (до 24 ГПа). При цьому відбувається перерозподіл компонентів як в зоні контактної взаємодії, так і в зоні каплі. В зоні каплі формується

гетерофазна структура, яка складається з металевої матриці та включень високотвердих боридів. Саме тому, дану систему можна розглядати як перспективну для створення композиційних матеріалів, незважаючи на інтенсивну хімічну взаємодію.

Таким чином, приймаючи до уваги результати вивчення кінетики змочування та особливостей контактної взаємодії в системах “FeNiCrBSiC–MeB₂”, можна зробити висновок що в якості зміцнюючих добавок до самофлюсівного евтектичного сплаву на основі заліза FeNiCrBSiC марки ПГ-Ж14 перспективними є диборид титану та диборид хрому. Системи FeNiCrBSi–TiB₂ та FeNiCrBSi–CrB₂ характеризуються малими контактними кутами змочування ($\theta=38^\circ$ і $\theta=12^\circ$ відповідно) та інтенсивною хімічною взаємодією між компонентами сплаву та тугоплавкої сполуки, що призводить до утворення високотвердих складних боридів та карбоборидів хрому-молібдену-заліза, які сприятимуть підвищенню зносостійкості композиційного матеріалу.

5.2. Дослідження впливу кількості добавок TiB₂ на формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів FeNiCrBSiC–TiB₂

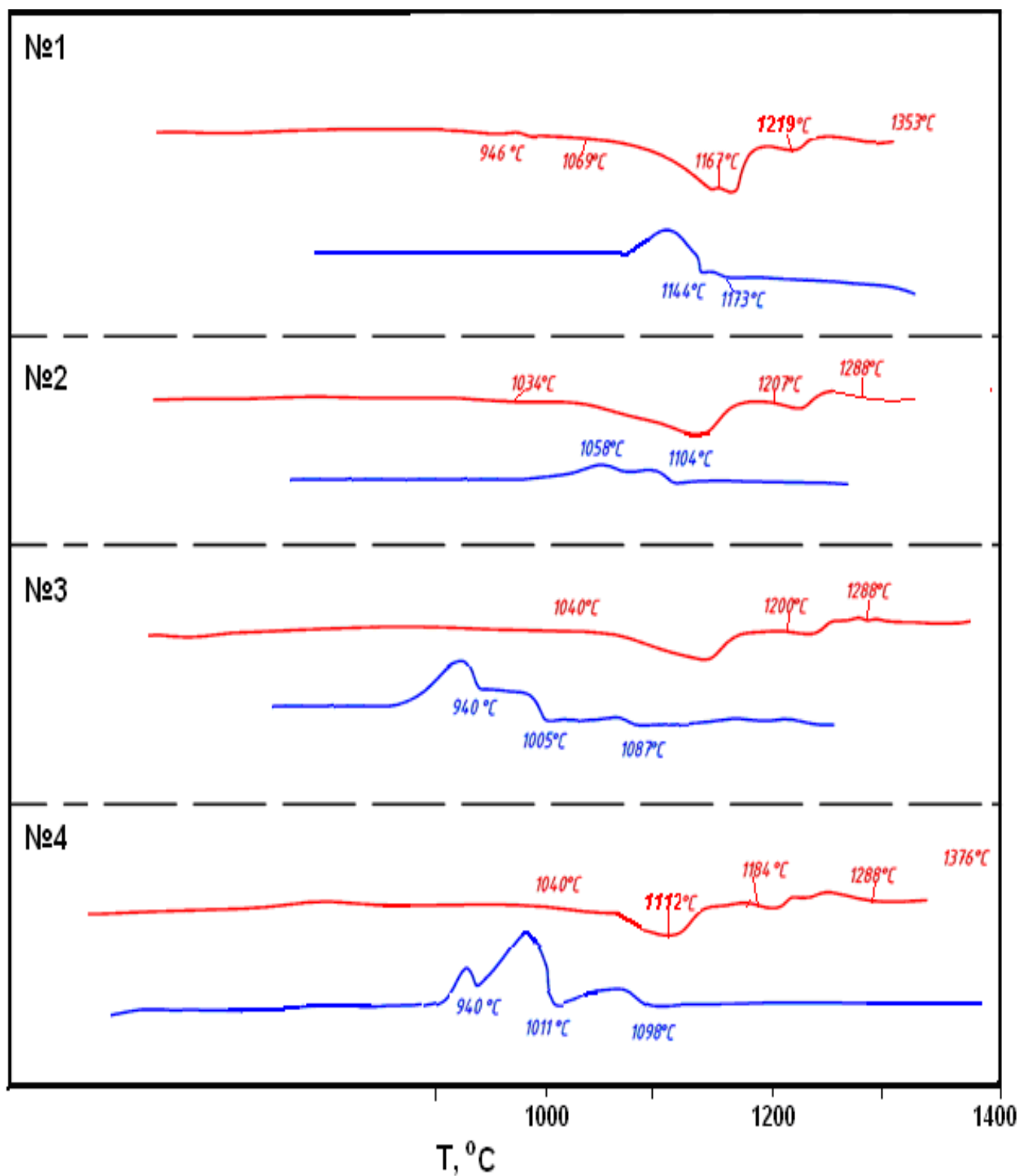
На інтенсивність формування нових сполук в системах FeNiCrBSi–TiB₂ та FeNiCrBSi–CrB₂ значний вплив матиме співвідношення металевого сплаву та тугоплавкої сполуки. З метою виявлення впливу кількості добавок дибориду титану на особливості формування структурно-фазового складу нових композиційних матеріалів в роботі проводили диференційний термічний аналіз зразків композиційних матеріалів ФХТБ на основі самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC з добавками 10, 20, 40 % TiB₂.

Для приготування сумішей порошки самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC марки ПГ-Ж14 у відповідних пропорціях змішували з порошком TiB₂ в середовищі спирту. Отриману шихту брикетували під тиском в сталій прес-формі, після чого поміщали їх в алундові тиглі. ДТА аналіз проводили на установці ВДТА-8М, швидкість нагрівання та охолодження становила 20 °С/хв.

ДТА криві нагрівання та охолодження самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC марки ПГ-Ж14 та композиційних матеріалів ФХТБ систем FeNiCrBSiC–10%TiB₂, FeNiCrBSiC–20%TiB₂, FeNiCrBSiC–40%TiB₂ наведено на рис. 5.2.1. Для пояснення результатів ДТА-аналізу в роботі проводили детальні дослідження структури спечених зразків.

Самофлюсівний сплав FeNiCrBSiC. За рахунок утворення легкоплавких евтектик процес плавлення сплаву розпочинається вже при температурі 946 °С. На кривій нагріву спостерігаються 3 термічні ефекти. Перший ендотермічний ефект з піком при температурі 1160 °С плавно переходить в другий ендоефект з піком при температурі 1173 °С. В інтервалі температур 1219–1288 °С на кривій нагріву присутній екзотермічний ефект. При охолодженні самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC спостерігається 2 екзотермічні ефекти: перший екзоефект при температурах 1173–1144 °С, а другий – в інтервалі температур 1144–1073 °С. Тобто при охолодженні відбувається кристалізація двох фаз.

В процесі нагрівання сплаву до високих температур (до 1400 °С), відбувається хімічна взаємодія між компонентами самофлюсівного сплаву, що призводить до формування гетерофазної структури. Методом МРСА в структурі сплаву FeNiCrBSiC після ДТА-аналізу було виявлено наявність трьох фаз: матриці на основі нікелю-заліза (рис.5.2.2, спектр 1), включення in-situ складних карбоборидів хрому-заліза (рис.5.2.2, спектр 2) та карбоборидів хрому-молібдену-заліза (рис.5.2.2, спектр 3). В структурі сплаву виявлено формування евтектики, що складається з твердого розчину на основі нікелю-заліза та включень складних карбоборидів. Складні карбобориди хрому білого кольору мають правильну форму, а їх розмір становить 100–120 мкм. Мікротвердість карбоборидів хрому-заліза становить 16–18 ГПа, а карбоборидів хрому-молібдену-заліза сягає 20–22 ГПа.



№1 – FeNiCrBSiC; №2 – FeNiCrBSiC–10%TiB₂;

№3 – FeNiCrBSiC–20%TiB₂; №4 – FeNiCrBSiC–40%TiB₂

Рисунок 5.2.1 – Дериваторами композиційних матеріалів системи FeNiCrBSi–TiB₂

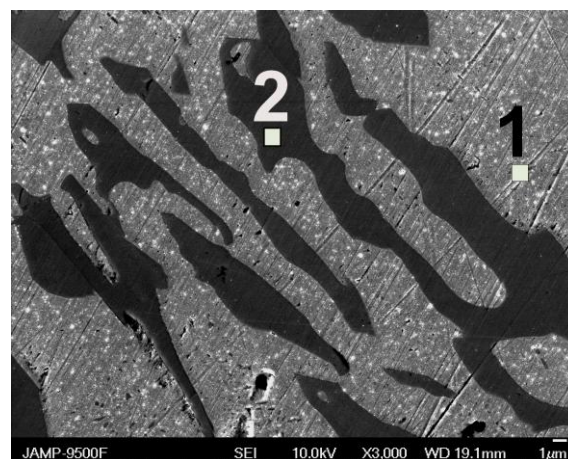
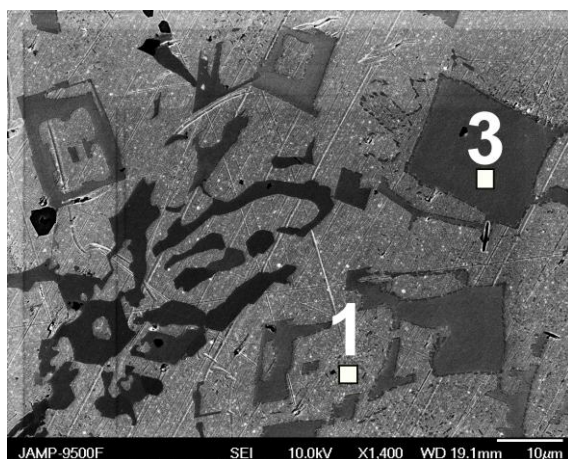
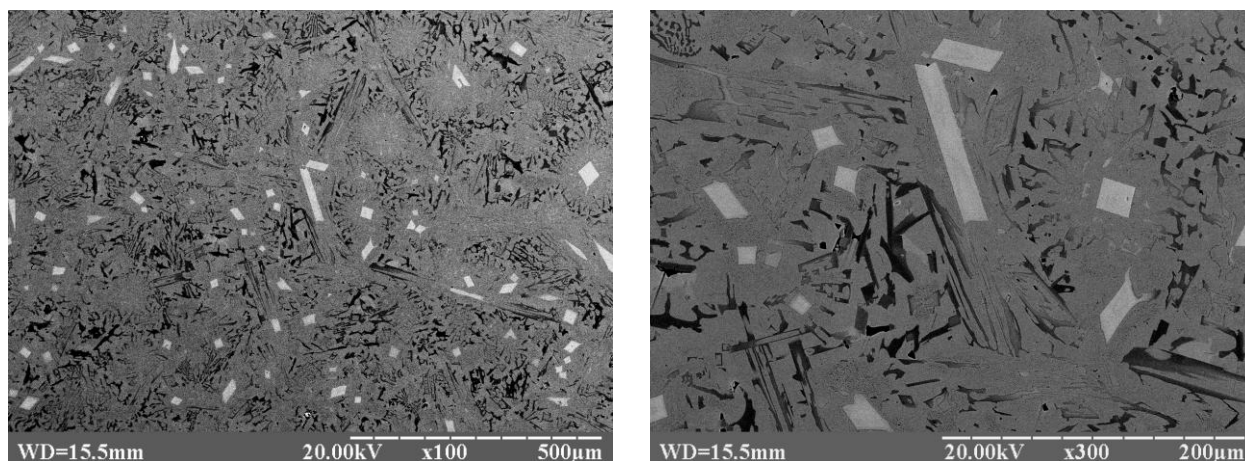


Рисунок 5.2.2 – Структура самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC після ДТА при швидкості нагріву/охолодження 20 град/хв

Таблиця 5.2.1 – Хімічний і фазовий склад сплаву FeNiCrBSiC після ДТА-аналізу

Спектр	Хімічний склад, ат.%							Фазовий склад
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	
№ 1	-	5.3	6.7	5.0	34.8	47.9	0.3	Матриця на основі NiFe
№ 2	17.1	17.8	0.2	31.8	25.3	6.6	1.2	Складний карбоборид
№ 3	16.7	6.6	-	38.7	14.9	4.6	18.5	Складний карбоборид

При охолодженні сплаву відбувається кристалізація евтектик, які складаються з сплаву на основі Ni(Fe) та складних карбоборидів хрому, що на ДТА кривій охолодження відповідає екзотермічним ефектам при 1173–1144 °C та 1144–1073 °C.

Система FeNiCrBSiC-10%TiB₂. При введенні 10% добавок дибориду титану до самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC процес плавлення розпочинається при температурі 1034 °С. При цьому на кривій нагріву спостерігається ендотермічний ефект з піком при температурі 1167°С та екзотермічний ефект при 1219–1288 °С. На кривій охолодження зразка FeNiCrBSiC–10%TiB₂, наявні 2 екзотермічні ефекти: перший екзоефект з'являється при температурі 1104°С і при температурі 1073 °С плавно переходить в другий екзоефект з піком при температурі 1058 °С.

Структура композиційного матеріалу ФХТБ10 (FeNiCrBSiC–10%TiB₂) подібна до структури сплаву FeNiCrBSiC і складається з матриці на основі нікелю-заліза (рис.5.2.3, табл. 5.2.2, спектр 1), в якій розподілено включення in-situ складних карбоборидних фаз. В результаті хімічної взаємодії між компонентами системи утворюються складні карбобориди хрому-молібдену-титану (рис. 5.2.3 б, табл. 5.2.1, спектр 2) розміром до 120 мкм. Методом МРСА також було виявлено формування in-situ складних боридів нікелю-заліза (рис. 5.2.3, табл. 5.2.1, спектр 3), які за хімічним складом подібні боридам в структурі самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC (рис. 5.2.2, табл. 5.2.1, спектр 3). Слід зазначити, що в структурі композиційного матеріалу системи FeNiCrBSiC–10%TiB₂ не виявлено частинок TiB₂, що свідчить про інтенсивну хімічну взаємодію між компонентами.

Таким чином, ендотермічний пік при температурі 1034 °С на кривій нагріву композиційного матеріалу ФХТБ10 пов'язаний з плавленням металевої матриці, що являє собою легкоплавку евтектику. Приймаючи до уваги результати дослідження контактної взаємодії в системі FeNiCrBSiC–TiB₂, можна припустити, що одночасно з утворенням рідкої фази в системі FeNiCrBSiC–10%TiB₂ розпочинається процес розчинення зерен дибориду титану. При підвищенні температури до 1207 °С титан та бор активно взаємодіють з хромом та вуглецем, що призводить до утворення складних карбоборидів титану-хрому-молібдену. В процесі охолодження відбувається кристалізація складних карбоборидів хрому-заліза, які утворюють евтектику з твердим розчином на основі нікелю-заліза

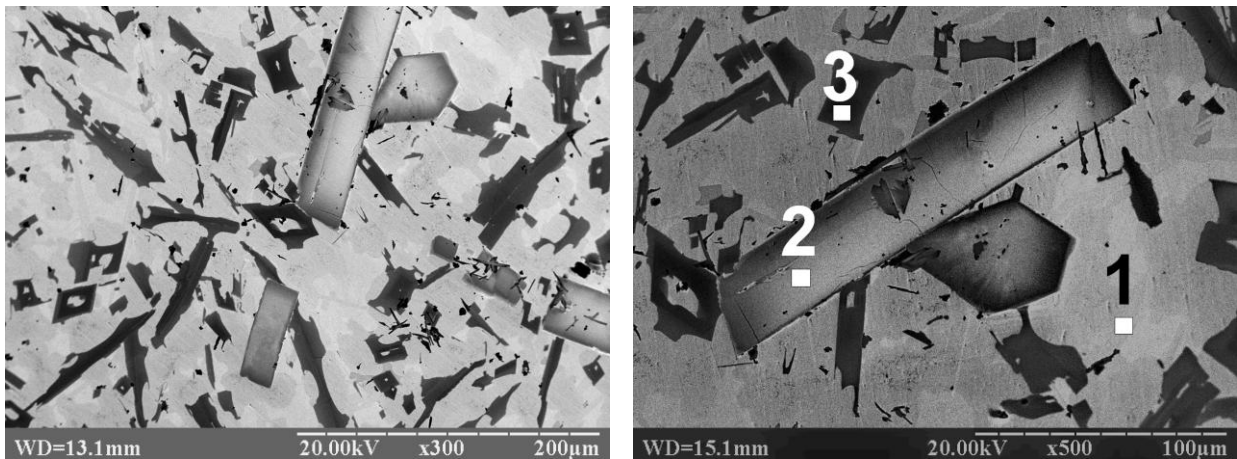


Рисунок 5.2.3 – Структура композиційного матеріалу FeNiCrBSiC–10%TiB₂

Таблиця 5.2.2 – Хімічний і фазовий склад композиційного матеріалу FeNiCrBSiC–10%TiB₂ після ДТА-аналізу

Спектр	Хімічний склад, ат.%								Фазовий склад
	B	C	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	
№ 1	-	4.2	5.6	-	1.2	27.8	60.9	0.3	Матриця на основі NiFe
№ 2	21.6	32.4	-	23.4	10.7	1.5	2.6	7.8	Складний карбоборид
№ 3	16.8	13.8	0.2	-	46.1	18.3	3.6	1.2	Складний карбоборид

Отже, введення 10% дибориду титану сприяє інтенсифікації хімічної взаємодії між компонентами сплаву, що призводить до утворення складних карбоборидів розміром до 120 мкм, що є негативним фактором.

Система FeNiCrBSiC-20%TiB₂. На кривій нагріву композиційного матеріалу ФХТБ20 (FeNiCrBSiC–20%TiB₂) спостерігаються такі ж температурні ефекти як і на кривій нагріву композиційного матеріалу FeNiCrBSiC–10%TiB₂, але їх інтенсивність в даному випадку менша. На кривій охолодження композиційного матеріалу, що містить 20% дибориду титану, наявні 3 екзотермічні ефекти: перший екзотермічний ефект має місце в інтервалі температур 1087–1058 °С, другий екзоефект розпочинається при температурі 1005 °С і при температурі 940 °С плавно переходить в третій екзоефект, який завершується при температурі 890 °С. Слід зазначити, що

збільшення вмісту дибориду титану в сплаві FeNiCrBSiC до 20% призводить до зміщення температурних ефектів на кривій охолодження в бік менших температур порівняно з вихідним сплавом.

В структурі композиційного матеріалу ФХТБ20 частинки дибориду титану (рис. 5.2.4, табл. 5.2.3, спектр 1) рівномірно розподілені в матриці. Включення складних карбоборидів хрому-молібдену-титану (рис. 5.2.1.4, табл. 5.2.1.3, спектр 2) в структурі композиційного матеріалу ФХТБ20 характеризуються значно меншими розмірами (до 10 мкм), в порівнянні зі структурою композиту ФХТБ10 (до 120 мкм). За даними МРСА матриця композиційного матеріалу являє собою евтектику, що складається з трьох фаз. Фаза світло-сірого кольору на основі нікелю містить до 21 ат.% кремнію (рис. 5.2.4, табл. 5.2.3, спектр 3), що відповідає сполуці Ni_3Si . Мікротвердість світло-сірої фази твердість досягає 7–8 ГПа. Фаза сірого кольору містить хром (до 46 ат.%) і залізо (до 29 ат.%) і може бути ідентифікована як ферохром, легований вуглецем (до 5 ат.%), нікелем (до 8 ат.%) та молібденом (до 8 ат.%). До складу темно-сірої фази входить хром (до 60 ат.%) та бор (до 20 ат.%), а також залізо (до 10 ат.%) та молібден (до 8 ат.%), тому можна припустити, що дана фаза є складним боридом хрому-молібдену-заліза. Мікротвердість цієї фази становить 16 ГПа, що відповідає мікротвердості боридів.

На основі отриманих даних процес формування структурно-фазового складу композиційного матеріалу ФХТБ20 можна представити наступним чином. При нагріванні зразка FeNiCrBSiC–20%TiB₂ до температури 1040 °C розпочинається плавлення евтектики. Одночасно з утворенням рідкої фази відбувається процес розчинення зерен дибориду титану в розплаві. Зі збільшенням вмісту частинок TiB₂ в композиційному матеріалі зменшується вміст сплаву FeNiCrBSiC, а отже зменшується і кількість рідкої фази. При нагріванні композиту ФХТБ20 рідка фаза швидко насичується бором і титаном, після чого процес розчинення частинок дибориду титану припиняється.

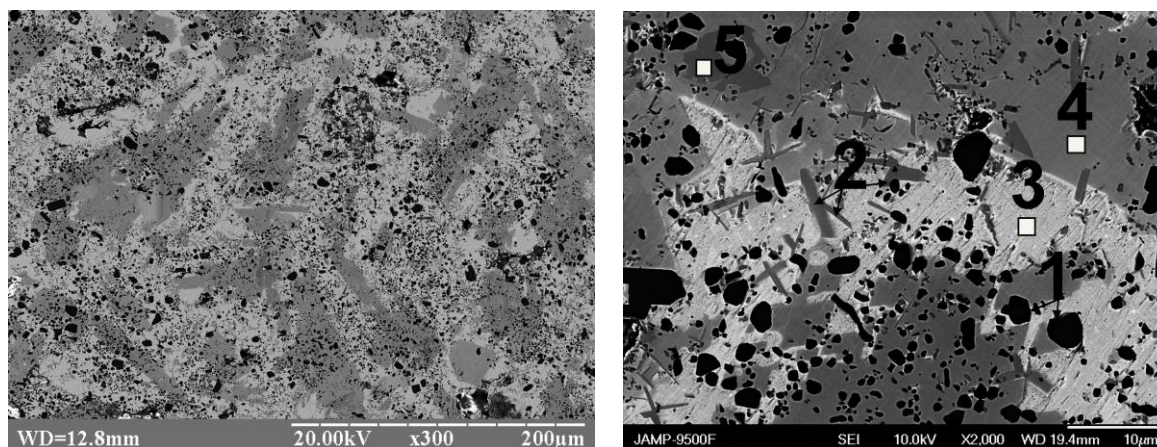


Рисунок 5.2.4 – Структура композиційного матеріалу FeNiCrBSiC–20%TiB₂

Таблиця 5.2.3 – Хімічний і фазовий склад композиційного матеріалу FeNiCrBSiC–20%TiB₂ після ДТА-аналізу

Спектр	Хімічний склад, ат.%								Фазовий склад
	B	C	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	
№ 1	60.5	-	-	39.0	0.2	0.3	-	-	TiB ₂
№ 2	19.6	32.2	-	24.6	12.3	1.5	1.6	7.4	Складний карбоборид
№ 3	-	4.2	21.6	0.4	1.0	7.8	64.7	0.3	Ni ₃ Si
№ 4	-	0.6	-	0.7	44.8	28.2	8.7	17.0	FeCr(Mo)
№ 5	18.2	4.8	0.2	1.9	57.3	9.3	0.5	7.8	Складний борид

При досягненні температури 1219 °C розпочинається процес утворення *in-situ* складних карбоборидів хрому-молібдену-титану. В структурі композиційного матеріалу ФХТБ20 розміри складних карбоборидів титану-хрому-молібдену становлять до 10 мкм, тоді як в структурі композиту ФХТБ10 їх розміри досягають 120 мкм. Зі збільшенням вмісту дибориду титану з 10 до 20 % в композиційному матеріалі зменшується вміст самофлюсівного сплаву, а отже і вміст карбідоутворюючих елементів, зокрема вуглецю. В структурі композиційного матеріалу ФХТБ20 вуглець було виявлено лише в складних карбоборидах. Це свідчить про те, що весь вуглець, що входить до складу композиційного матеріалу ФХТБ20 прореагував з утворенням складних карбоборидів титану-хрому-молібдену. Саме тому на відміну від композиційного матеріалу ФХТБ10,

в структурі композиційного матеріалу ФХТБ20 не було виявлено складних карбоборидів хрому-заліза. Крім того, зерна дибориду титану в структурі композиційного матеріалу ФХТБ20 не розчиняються повністю, а тому є перешкодою для дифузійних процесів всередині сплаву, що також сприяє зменшенню розмірів складних карбоборидів титану-хрому-молібдену.

Бор, що утворився при частковому розчиненні дибориду титану, розчиняється в сплаві на основі нікелю-заліза. При охолодженні розчинність елементів в сплаві зменшується, що призводить до кристалізації трьох фаз. Можна припустити, що перший екзотермічний пік на ДТА кривій охолодження 1087–1058 °С пов'язаний з кристалізацією евтектики на основі складного бориду хрому-заліза. Екзоефекти на кривій охолодження при 1005–940 °С та 940–890 °С відповідають кристалізації евтектик Ni(Fe)–Ni₃Si та Ni(Fe)–Fe₃Cr(Mo).

Система FeNiCrBSiC-40%TiB₂. ДТА криві нагріву та охолодження композиційного матеріалу ФХТБ40 FeNiCrBSiC–40%TiB₂ містять температурні ефекти, ідентичні ефектам на ДТА-кривих композиту ФХТБ20. На кривій нагріву композиційного матеріалу ФХТБ40 присутній ендотермічний ефект з піком при температурі 1112 °С та екзотермічний ефект з піком при температурі 1170 °С. На кривій охолодження спостерігаються три екзотермічні ефекти при 1098–1011 °С, 1011–940 °С та 940–898 °С.

В структурі композиційного матеріалу ФХТБ40 виявлено численні частинки чорного кольору, які за даними МРСА є диборидом титану (рис. 5.2.5, табл. 5.2.4, спектр 1). Включення in-situ складних карбоборидів титану-хрому-молібдену характеризуються розміром до 5 мкм (рис. 5.2.5, табл. 5.2.4, спектр 2). Візуально кількість таких карбоборидів в структурі композиційного матеріалу ФХТБ40 значно менша ніж в структурі композиту ФХТБ20, що можна пояснити зменшенням вмісту в складі композиційного матеріалу вуглецю.

Матриця композиційного матеріалу двофазна. Методом МРСА на ділянках світло-сірого кольору виявлено нікель та кремній в співвідношеннях близьких до сполуки Ni₃Si (рис. 5.2.5, табл. 5.2.4, спектр 3), а на ділянках сірого кольору – хром, залізо та молібден (рис. 5.2.5, табл. 5.2.4, спектр 4). Також було виявлено

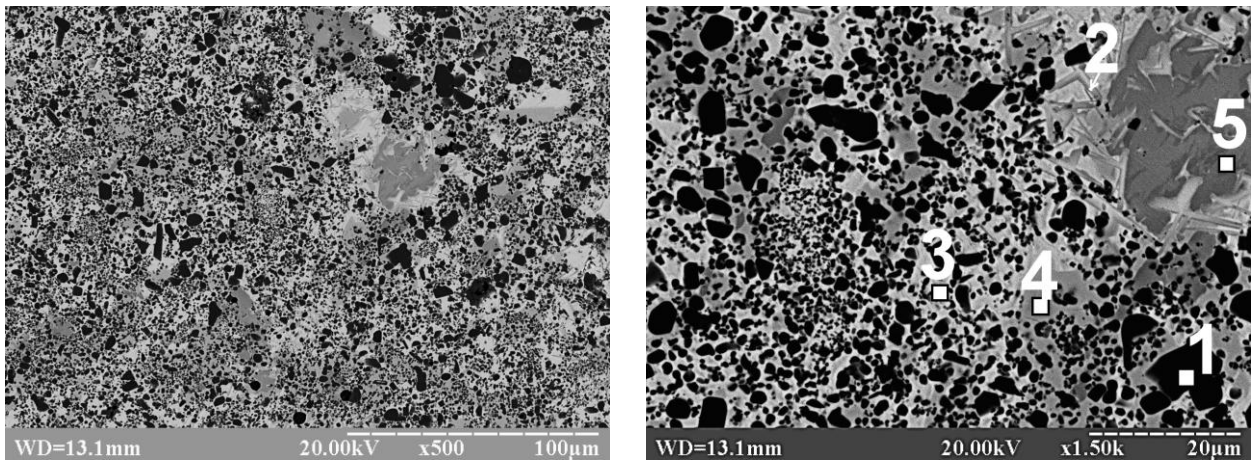


Рисунок 5.2.5 – Структура композиційного матеріалу FeNiCrBSiC–40%TiB₂

Таблиця 5.2.4– Хімічний і фазовий склад композиційного матеріалу FeNiCrBSiC–40%TiB₂ після ДТА-аналізу

Спектр	Хімічний склад, ат.%								Фазовий склад
	B	C	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	
№ 1	60.2	-	-	39.3	0.2	0.3	-	-	TiB ₂
№ 2	21.8	30.2	-	26.4	10.3	2.1	1.6	6.8	Складний карбоборид
№ 3	-	2.2	21.8	0.4	1.0	7.8	66.5	0.3	Ni ₃ Si
№ 4	-	0.4	-	0.7	44.8	28.2	8.7	17.2	Fe Cr(Mo)
№ 5	19.0	4.6	0.2	2.9	56.3	9.3	0.5	7.2	Складний борид

локальне формування in-situ складних боридів хрому-молібдену-заліза, які розміщені нерівномірно (рис. 5.2.5, табл. 5.2.4, спектр 5).

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що введення до складу самофлісного сплаву FeNiCrBSiC добавок дибориду титану в кількості 40% призводить до зменшення інтенсивності хімічної взаємодії між компонентами, що обумовлено зменшенням вмісту рідкої фази при високих температурах та зменшенням вмісту активних елементів сплаву. Але загальна кількість твердих сполук (частинки дибориду титану + бориди хрому-молібдену-заліза + карбобориди титану-хрому-молібдену) в структурі композиційного матеріалу ФХТБ40 може призвести до крихкості матеріалу покриття.

Це узгоджується з раніше проведеними дослідженнями впливу структурно-фазового складу покриттів НХТБ на основі самофлюсівного сплаву NiCrBSiC з добавками дибориду титану на їх зносостійкість (розділ IV). Зокрема, в результаті проведення комплексних триботехнічних випробувань виявлено, що для досягнення найбільшої зносостійкості композиційних матеріалів найбільш ефективним є додавання до самофлюсівного сплаву NiCrBSiC 20% зміцнюючих частинок дибориду титану.

Узагальнюючи отримані дані, можна зробити висновок, що при створенні композиційних матеріалів на основі самофлюсівних сплавів доцільним є введення до їх складу 20 % зміцнюючої добавки. Тому для подальших досліджень в рамках даної роботи було обрано композиційні матеріали на основі самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC з добавками 20% TiB₂ та CrB₂.

5.3 Технологія отримання композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20

Існує ряд способів отримання композиційних порошкових матеріалів для газотермічного напилення покриттів, кожен з яких має як недоліки так і переваги. Сьогодні багато провідних фірм (Metco, Hoganas) випускають композиційні порошки на основі самофлюсівних евтектичних сплавів з добавками тугоплавких сполук [15–18]. Недоліком цих порошків є те, що вони являють собою механічні суміші або конгломератами на органічній зв'язці. В процесі газотермічного напилення покриттів відбувається сегрегація компонентів тугоплавкої та металеві фаз через різну питому вагу та розміри частинок. Це призводить до втрати значної частини тугоплавких сполук та отримання нерівномірної структури покриттів, а отже і до зменшення зносостійкості.

Саме тому в рамках даної роботи композиційні порошкові матеріали отримували методом спікання з подальшим подрібненням. В рамках виконання дисертаційної роботи отримували композиційні матеріали ФХТБ20 (FeNiCrBSiC–20% TiB₂) та ФХБ20 (FeNiCrBSiC–20% CrB₂) у вигляді компактних електродів для електроіскрового легування та порошків для нанесення покриттів

методами газотермічного напилення за тією ж технологічною схемою, що й порошки НХТБ (NiCrBSiC-TiB₂) (рис.5.3.1).

Вихідні порошки самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC марки ПГ-Ж14 змішували з 20% TiB₂ та CrB₂, подрібнювали в планетарному млині в середовищі ацетону. В якості розмольних тіл використовували сталеві кульки діаметром 5–10 мм, співвідношення маси шихти до маси кульок – 1:3. Отриману суміш висушували в сушильній шафі, а потім просіювали через сито.

Компактні зразки композиційних матеріалів одержували методом рідкофазного спікання попередньо спресованої шихти в вакуумній печі СШВЛ при температурі 1100 °С з витримкою 40 хв.

Для нанесення покриттів методами газотермічного напилення спечені композиційні матеріали дробили механічним способом і просіювали через сито. Для нанесення детонаційних покриттів відбирали фракцію порошку (–63 + 40) мкм; для плазмового напилення – (–100 + 63) мкм.

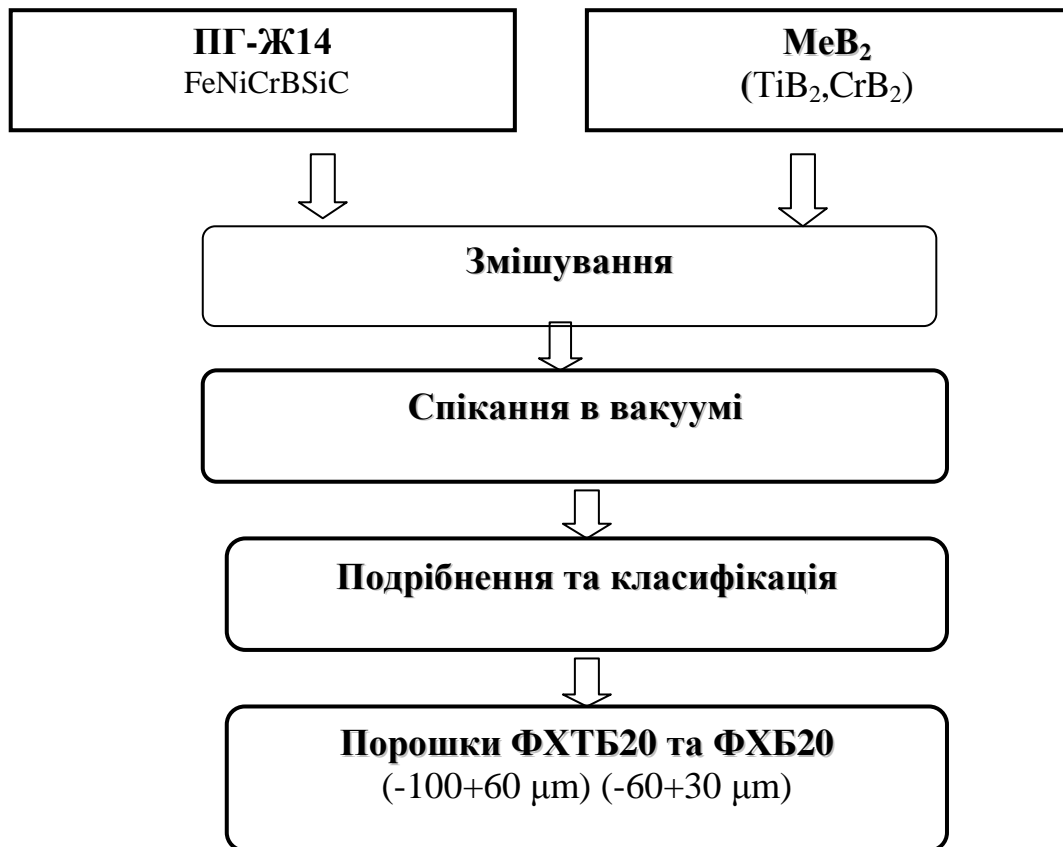


Рисунок 5.3.1 – Технологічна схема отримання композиційних порошкових матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20

Слід зазначити, що в даному разі різниця між розмірами частинок вихідних порошків самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC та зміцнюючої сполуки MeB₂ (дибориду титану або дибориду хрому) є досить суттєвою: розмір частинок промислового порошку ПГ-Ж14 (60–100 мкм) в 20-30 разів перевищує розмір частинок порошку TiB₂ та CrB₂ (3–4 мкм). З метою оптимізації технологічних параметрів отримання композиційних матеріалів в рамках виконання дисертаційної роботи досліджували вплив часу розмолу на формування структури спечених композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20. В роботі проводили седиментаційний аналіз шихти через 1, 3 та 6 годин розмолу. Отримані суміші порошків ФХТБ20 та ФХБ20 після розмолу 1, 3 та 6 годин спікали в вакуумі при температурі 1100 °С протягом 40 хв, після чого визначали пористість зразків та вивчали їх структуру.

Результати седиментаційного аналізу шихти композиційних матеріалів ФТБ20 та ФХБ20 представлені на рис. 5.3.2. Середній розмір частинок шихти ФХБ20 після 1 години розмолу становив 42 мкм, після 3 годин зменшився до 22 мкм, після 6 годин – до 7 мкм. Процес подрібнення шихти ФХТБ20 відбувається більш інтенсивно: вже після 3 години розмолу середній розмір частинок становив 7 мкм. Подальше збільшення часу розмолу шихти ФХТБ20 до 6 годин не призводить до суттєвого зменшення розміру частинок..

В процесі розмолу відбувається зменшення середнього розміру частинок шихти обох композиційних матеріалів за рахунок подрібнення частинок порошку самофлюсівного сплаву, вихідний розмір яких становив (60–100 мкм). При цьому процес подрібнення частинок шихти ФХБТ20 з вмістом 20% частинок TiB₂ відбувається більш інтенсивно ніж шихти ФХБ20 з вмістом 20% CrB₂. Можна припустити, що за рахунок більшої твердості частинки дибориду титану більш ефективно, ніж частинки дибориду хрому, сприяють руйнуванню частинок самофлюсівного сплаву FeNiCrSiC марки ПГ-Ж14.

Встановлено, що час розмолу шихти суттєво впливає на пористість спечених зразків ФХБ20 та ФХТБ20 (рис. 5.3.3).

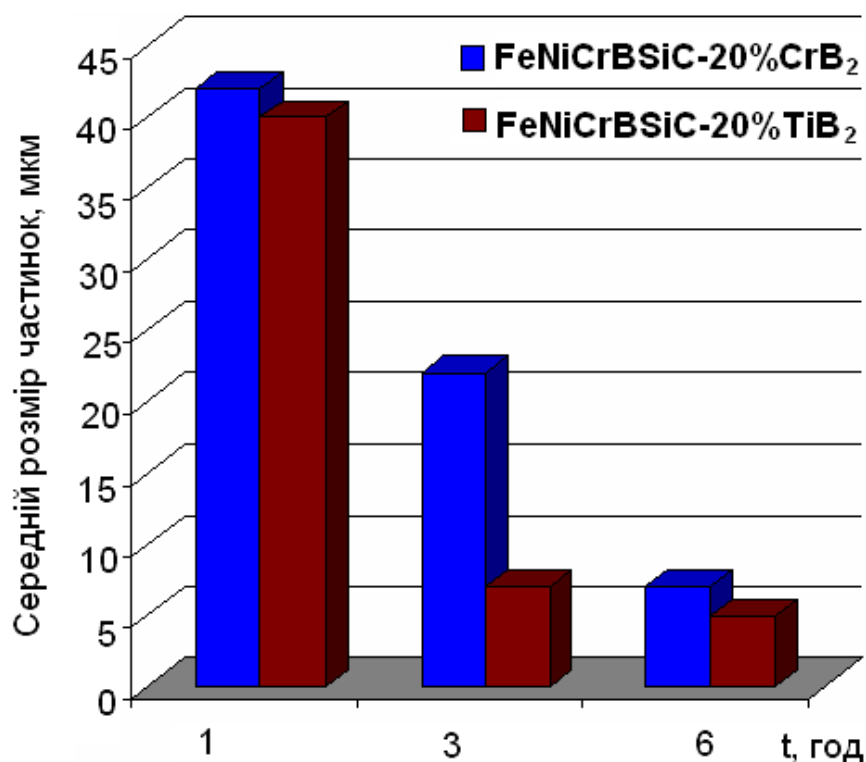


Рисунок 5.3.2 – Результати гранулометричного аналізу шихти ФХТБ20 (FeNiCrBSiC-20%TiB₂) та ФХБ20 (FeNiCrBSiC-20%CrB₂)

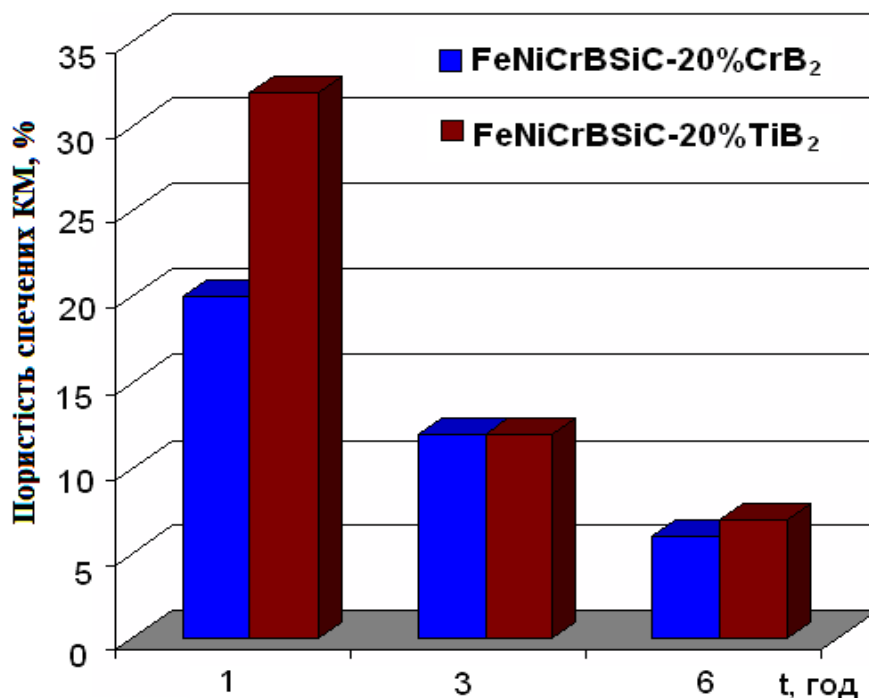
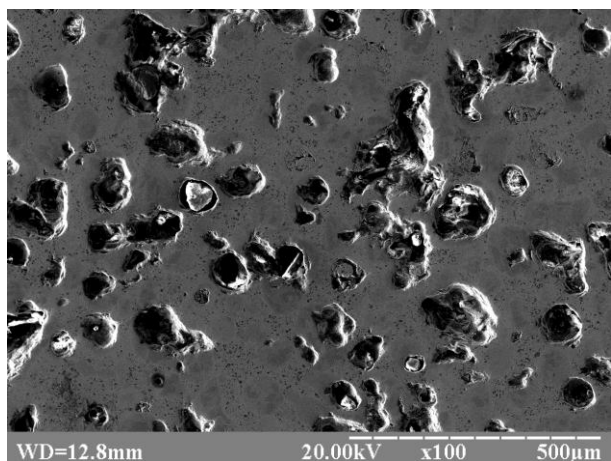
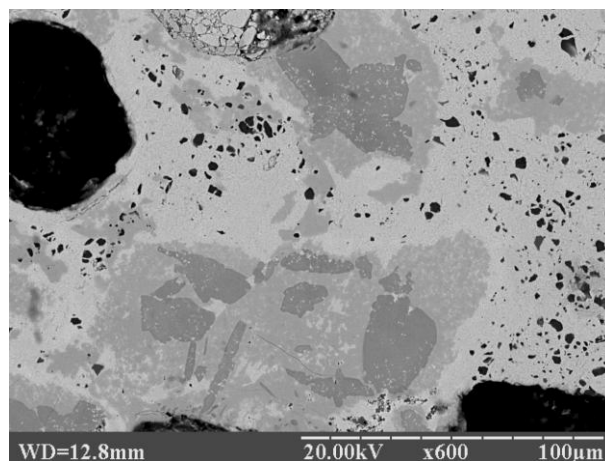
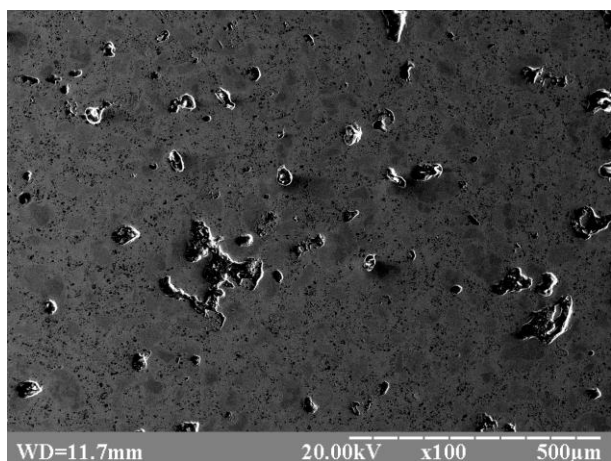
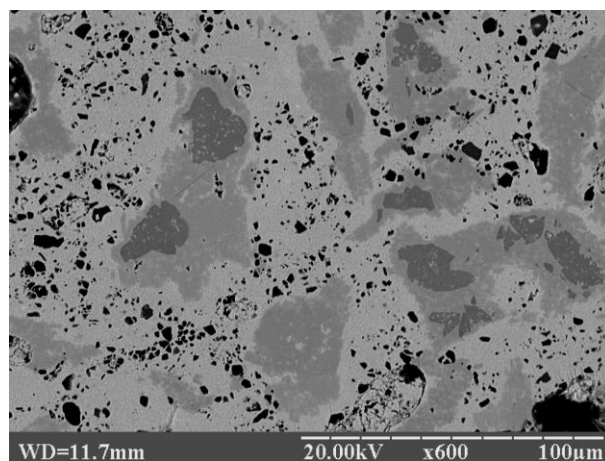
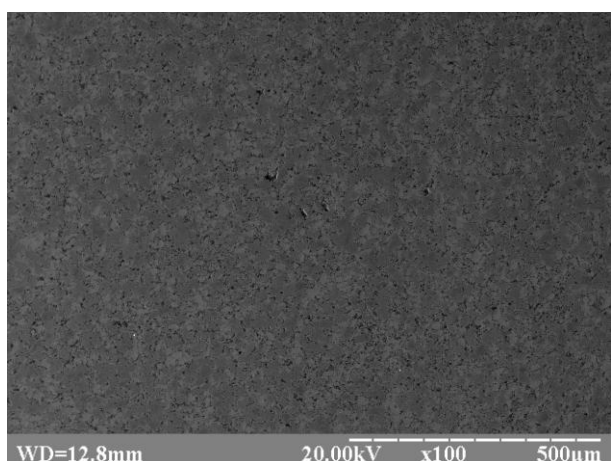
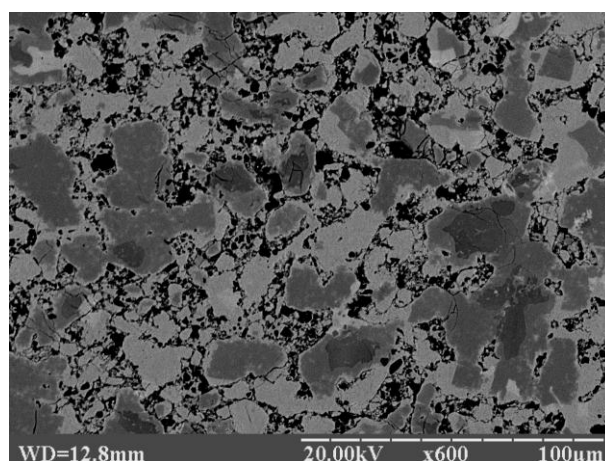


Рисунок 5.3.3 – Пористість спечених зразків композиційних матеріалів ФХТБ20 (FeNiCrBSiC-20%TiB₂) та ФХБ20 (FeNiCrBSiC-20%CrB₂) залежно від часу розмолу шихти

Після розмолу шихти протягом 1 години пористість спеченого композиційного матеріалу ФХТБ20 становить 30%; розмір пор досягає 100 мкм (рис.5.3.4 *a*). При цьому структура композиційного матеріалу ФХТБ20 характеризується нерівномірним розподілом частинок дибориду титану (рис.5.3.4 *б*). Збільшення часу розмолу до 3 годин призводить до зменшення пористості композиційного матеріалу до 12% та до зменшення розміру пор до 50 мкм (рис.5.3.4 *в*). З рис. 5.3.4 *г* можна побачити, що частинки TiB_2 досить рівномірно розподілені в матриці на основі самофлюсівного сплаву. Після розмолу шихти протягом 6 годин пористість спеченого композиту ФХТБ20 становить менше 5%, розмір пор в даному разі не перевищував 5 мкм (рис. 5.3.4 *д*). Структура композиційного матеріалу досить нерівномірна: частинки дибориду титану розміщені окремими конгломератами (рис. 5.3.4 *е*), що може негативно вплинути на формування структури покриттів.

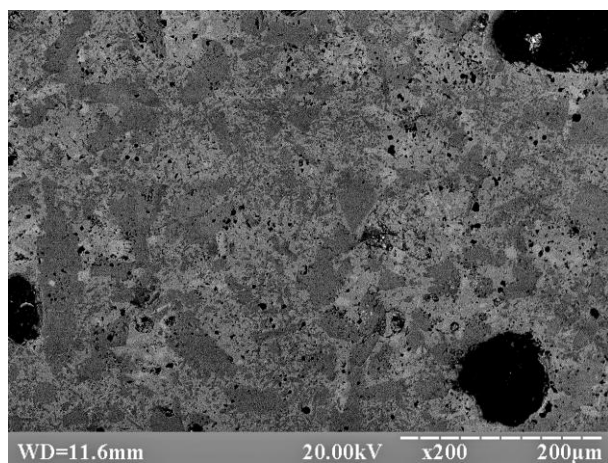
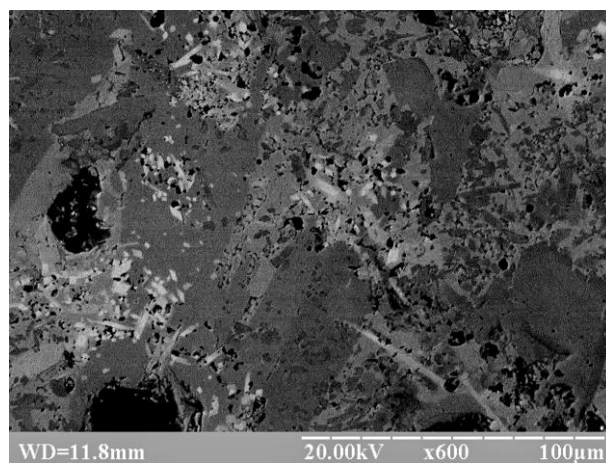
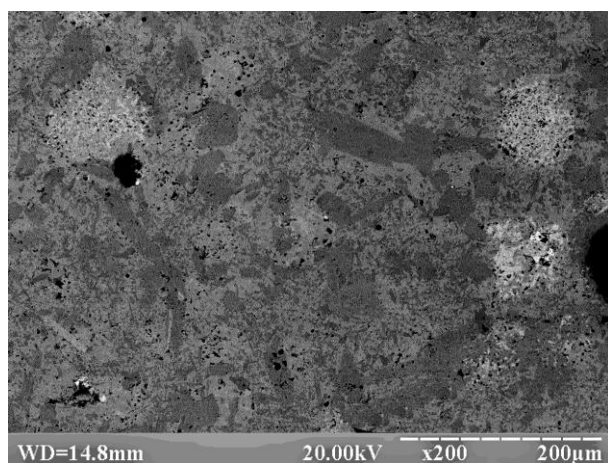
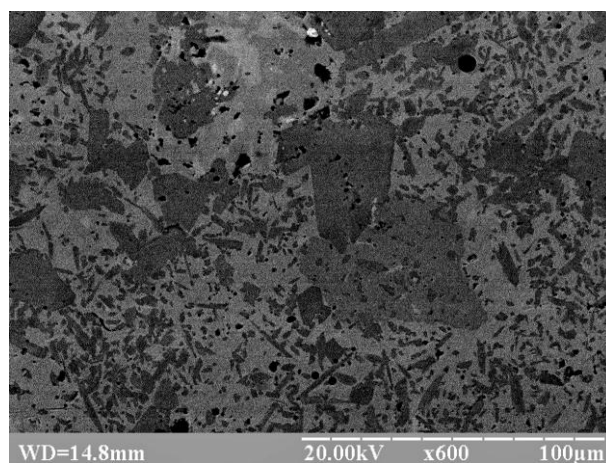
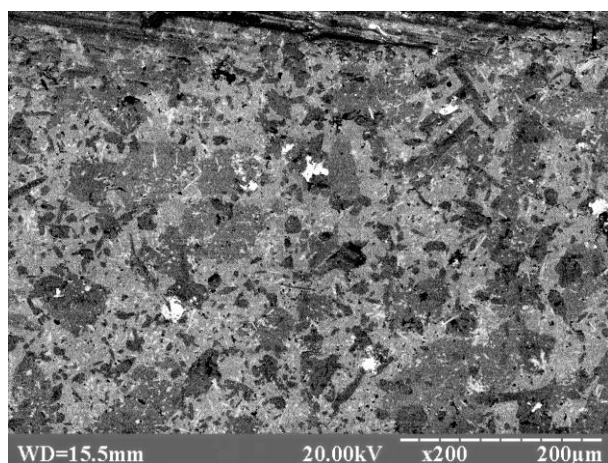
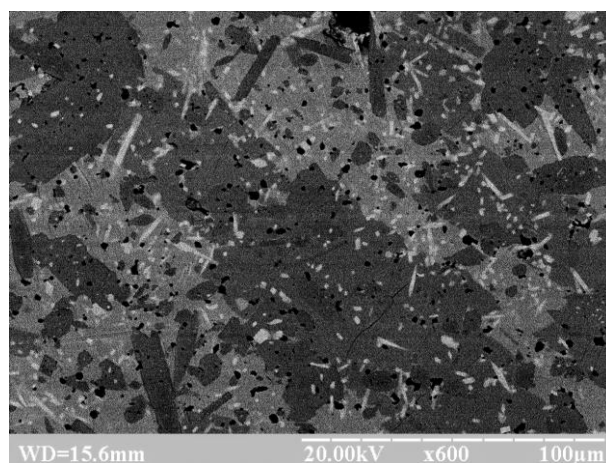
Пористість спеченого композиційного матеріалу ФХБ20 дещо більша порівняно з композиційним матеріалом ФХТБ20 (рис. 5.3.3). Зокрема, після 1 години розмолу шихти пористість композиційного матеріалу ФХТБ20 становить 20%, розмір пор не перевищує 60 мкм (рис.5.3.5 *a, б*). Після 3 годин розмолу, пористість композиційного матеріалу ФХБ20 після спікання становить 12%, при цьому в об'ємі матеріалу було виявлено одиничні пори розміром 20–30 мкм та численні пори розміром до 8 мкм. (рис.5.3.5 *в, г*). Збільшення часу розмолу до 6 годин призводить до зменшення пористості матеріалу до 7 %, розмір пор в даному випадку становить 4–6 мкм (рис.5.3.4 *д, е*). Структура композиційного матеріалу в усіх випадках досить рівномірна і складається з матриці на основі нікелю-заліза, в якій розподілено включення складних боридів.

Зниження пористості композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20 при зменшенні розміру частинок шихти можна пояснити тим, що дрібні частинки порошку при пресуванні розміщуються більш компактно одна відносно одної [326]. Крім того, при зменшенні частинок шихти збільшується межа міжфазної взаємодії самофлюсівного сплаву з тугоплавкими боридами, полегшується змочування частинок тугоплавких боридів самофлюсівним сплавом.

*a**б**в**г**д**е*

a, б – 1 год.; *в, г* – 3 год.; *д, е* – 6 год

Рисунок 5.3.4 – Структура спеченого компактного композиційного матеріалу ФХТБ20 після розмолу шихти

*a**б**в**г**д**е*

a, б – 1 год.; *в, г* – 3 год.; *д, е* – 6 год

.Рисунок 5.3.5 – Структура спеченого компактного композиційного матеріалу ФХБ20 після розмолу шихти

Слід відзначити, що пори в об'ємі композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20 мають правильну сферичну форму, що пояснюється здатністю самофлюсівного сплаву до утворення боросилікатних шлаків $B_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ при температурах 1050–1100 °С. При оплавленні газотермічних покриттів такий шлак спливає на поверхню в вигляді боросилікатного скла. В процесі спікання композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20, які містять добавки зміцнюючі сполук TiB_2 та CrB_2 , процес виведення боросилікатних шлаків ускладнюється, що також є можливою причиною пористості.

Отже, збільшення часу розмолу сприяє зменшенню частинок порошку шихти та зменшенню пористості спечених композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20. В роботі поставлено задачу отримання порошкових матеріалів для нанесення покриттів, що передбачає подрібнення компактних композиційних матеріалів, а тому певна пористість компактних КМ допускається.

Значна пористість (20–30%) та розмір пор (100 мкм) композиційного матеріалу після 1 години розмолу може проявитись і в структурі покриттів, що матиме негативний вплив на властивості. Отримання зразків з низькою пористістю (до 5%) також є небажаним, оскільки ускладнить процес подрібнення компактних матеріалів. Крім того, слід зауважити, що після 6 годин розмолу структура компактних матеріалів ФХТБ20 характеризується нерівномірним розподіленням частинок дибориду титану в об'ємі матеріалу, що є небажаним фактором з точки зору формування структури покриттів. Тому найбільш ефективним часом розмолу слід вважати 3 години. Зразки компактних композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20 мають пористість 12%, що сприятиме їх подрібненню.

Отже, час розмолу 3 години є найбільш ефективним з точки зору отримання структури покриттів з найбільш рівномірним розподілом зміцнюючих фаз. Тому в подальших дослідженнях для отримання композиційних порошкових матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20 шихту піддавали розмолу протягом 3 години.

5.4 Вивчення структурно-фазового складу компактних композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20 після спікання

В процесі рідкофазного спікання КМ ФХТБ20 та ФХБ20 на основі самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC з добавками TiB₂ та CrB₂ відповідно відбувається хімічна взаємодія між компонентами сплаву та зміцнюючі сполук, що призводить до формування складних боридних та карбоборидних фаз.

Структуру композиційного матеріалу ФХБ20 після спікання наведено на рис. 5.4.1 та рис. 5.4.2. В структурі композиційного матеріалу ФХТБ20 на основі самофлюсівного евтектичного сплаву FeNiCrBSiC методом МРСА було виявлено 5 фаз. Зерна чорного кольору є диборидом титану (рис. 5.4.1, табл. 5.4.1, спектр 1). Виявлено, що в процесі високотемпературного спікання, як і в процесі ДТА, внаслідок хімічної взаємодії між компонентами самофлюсівного сплаву та дибориду титану утворюються *in-situ* складні бориди та карбобориди хрому-титану-молібдену (рис. 5.4.1, табл. 5.4.1, спектр 2, 3).

Матриця композиційного матеріалу ФХТБ20 має евтектичну структуру, в якій можна виділити 3 області: світло-сірого, сірого та темно-сірого кольору. Фаза світло-сірого кольору містить нікель та кремній в пропорціях, що відповідає евтектиці Ni(Fe)–Ni₃Si (рис. 5.4.1, табл. 5.4.1, спектр 4). Мікротвердість цієї фази становить близько 5–6 ГПа. За даними МРСА фаза сірого кольору містить хром (до 45 ат.%) та залізо (29.2 ат.%), а також нікель (до 9 ат.%), молібден (до 14 ат.%) та вуглець (до 5 ат.%) (рис. 5.4.1, табл. 5.4.1, спектр 5). Велика кількість елементів ускладнює ідентифікацію фази як методом МРСА, так і методом РФА. Імовірно, що ця фаза є ферохромом, в якому основні елементи заміщуються легуючими: залізо – нікелем (до 8 ат.%), а хром – молібденом (до 14 ат.%). З цієї фази кристалізується ще одна фаза темно-сірого кольору, до складу якої входять в основному хром (58 ат.%) та бор (18 ат.%), а також певна кількість заліза (до 10 ат.%) та молібдену (до 8 ат.%), що дозволяє ідентифікувати її як складний борид хрому-молібдену-заліза (рис. 5.4.1, табл. 5.4.1, спектр 6). Мікротвердість цієї фази становить 16 ГПа, що відповідає мікротвердості боридів.

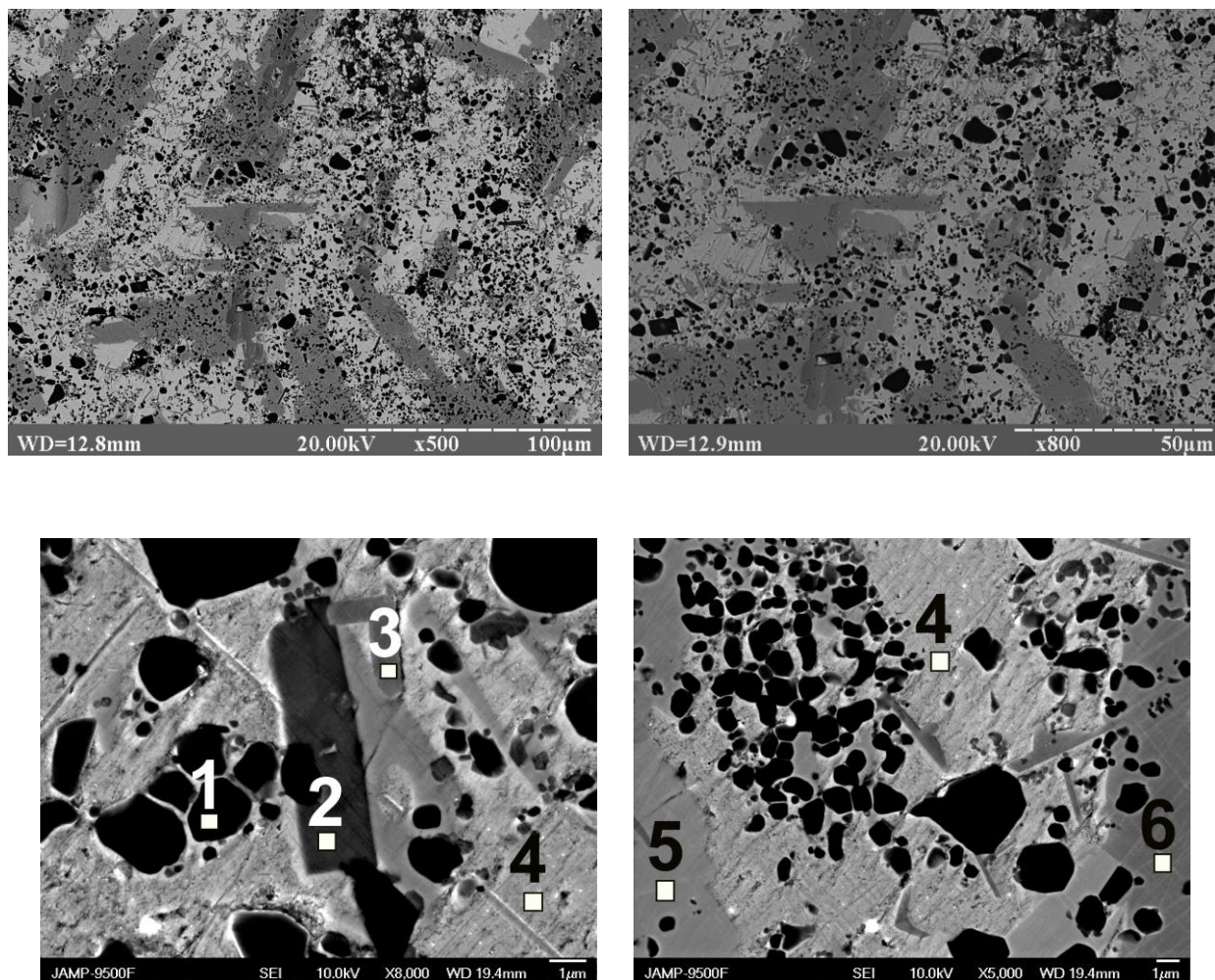


Рисунок 5.4.1 – Структура компактного композиційного матеріалу ФХТБ20

Таблиця 5.4.1 – Хімічний склад структурних складових
компактного композиційного матеріалу ФХТБ20

Спектр	Хімічний склад, ат. %							
	B	C	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
№ 1	60.5	-	-	39.0	0.2	0.3	-	-
№ 2	10.5	25.2	-	42.3	1.3	0.6	0.4	19.8
№ 3	19.6	32.2	-	24.6	12.3	1.5	1.6	7.4
№ 4	-	4.2	8.6	0.4	1.0	29.2	56.3	0.3
№ 5	-	4.5	-	0.7	43.7	29.2	8.2	13.7
№ 6	18.2	4.8	0.2	1.9	57.3	9.3	0.5	7.8

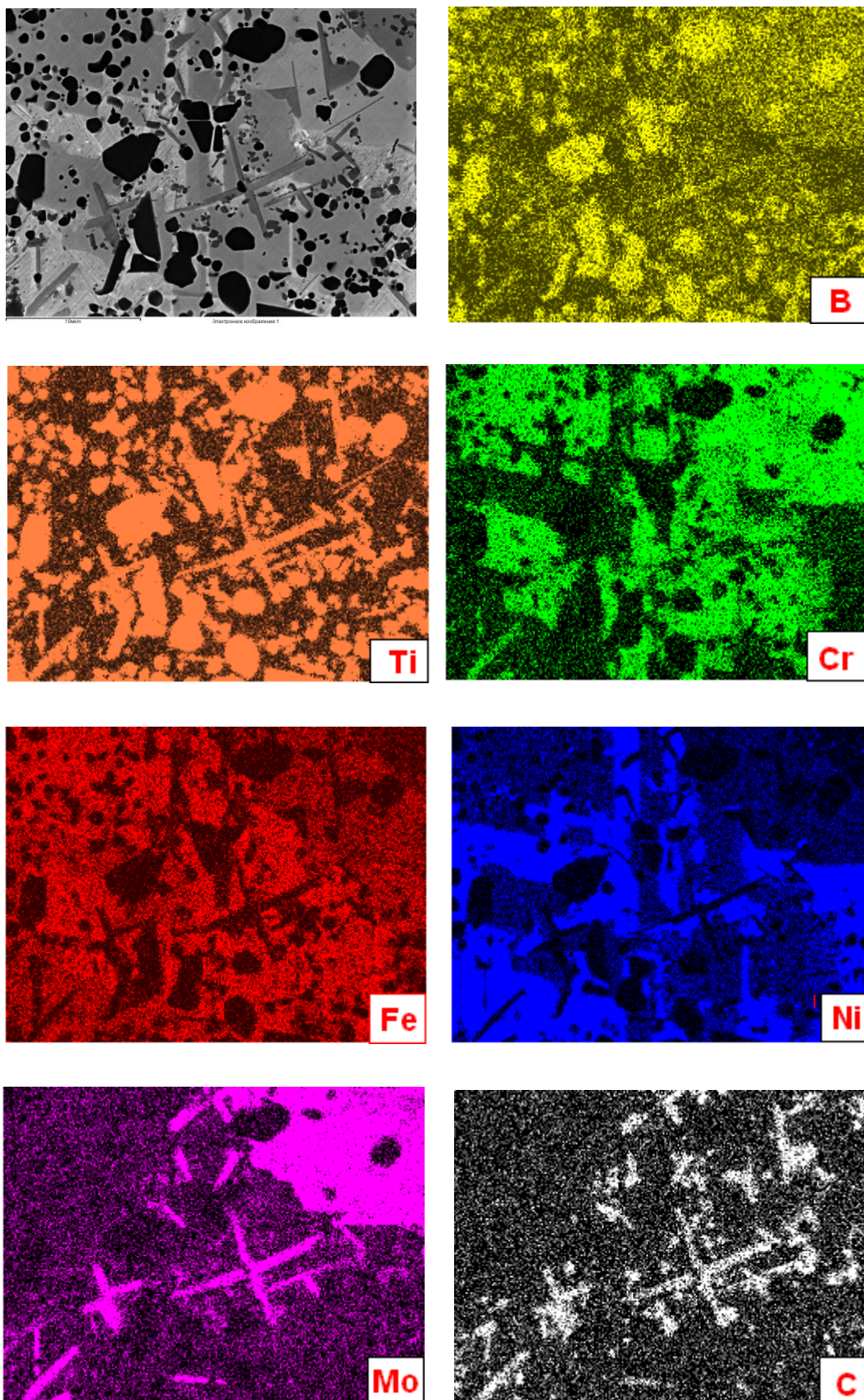


Рисунок 5.4.2 – Розподіл хімічних елементів в структурі композиційного матеріалу ФХТБ20 ($\text{FeNiCrBSiC}-20\%\text{TiB}_2$) в характеристичному випромінненні

В процесі високотемпературного спікання композиційного матеріалу ФХБ20 ($\text{FeNiCrBSiC}-20\%\text{CrB}_2$) утворюються in-situ бориди хрому (рис. 5.4.3, табл. 5.4.2, спектр 1) та складні бориди заліза-нікелю-хрому (рис. 5.4.3, табл.5.4.2, спектр 2). Крім того, в структурі компактного композиційного матеріалу ФХБ20 виявлено формування фази білого кольору, яка за даними МРСА є складним боридом хрому-заліза-молібдену хрому (рис. 5.4.3, табл.5.4.2, спектр 3). Включення цієї фази мають правильну видовжену тетрагональну форму, а їх розмір становить 4–5 мкм. Матриця композиційного матеріалу ФХБ20 світло-сірого кольору складається з евтектик $\text{Ni}(\text{Fe})-\text{Ni}_3\text{Si}$ і $\text{Ni}(\text{Fe})-\text{Ni}_3\text{B}$ (рис. 5.4.3, табл. 5.4.2, спектри 4, 5, 6).

Слід зазначити, що для приготування зразку композиційного матеріалу ФХБ20 до складу самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiB додавали 20% дибориду хрому CrB_2 з розміром частинок 2–3 мкм. Однак в структурі композиційного матеріалу ФХБ20 частинок дибориду хрому виявлено не було. В процесі високотемпературного нагріву частинки дибориду хрому є центрами кристалізації, відбувається їх насичення хромом з розплаву на основі нікелю-заліза, що призводить до перетворення бориду хрому CrB_2 в CrB .

Загалом, результати досліджень особливостей формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20 узгоджуються з дослідженнями особливостей контактної взаємодії в системах $\text{FeNiCrBSiC}-20\%\text{TiB}_2$ та $\text{FeNiCrBSiC}-20\%\text{CrB}_2$. Встановлено, що введення до самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC марки ПГ-Ж14 частинок дибориду титану та дибориду хрому сприяє утворенню in-situ складних карбоборидних та боридних фаз, які характеризуються високим рівнем твердості, а тому сприятимуть підвищенню зносостійкості покриттів.

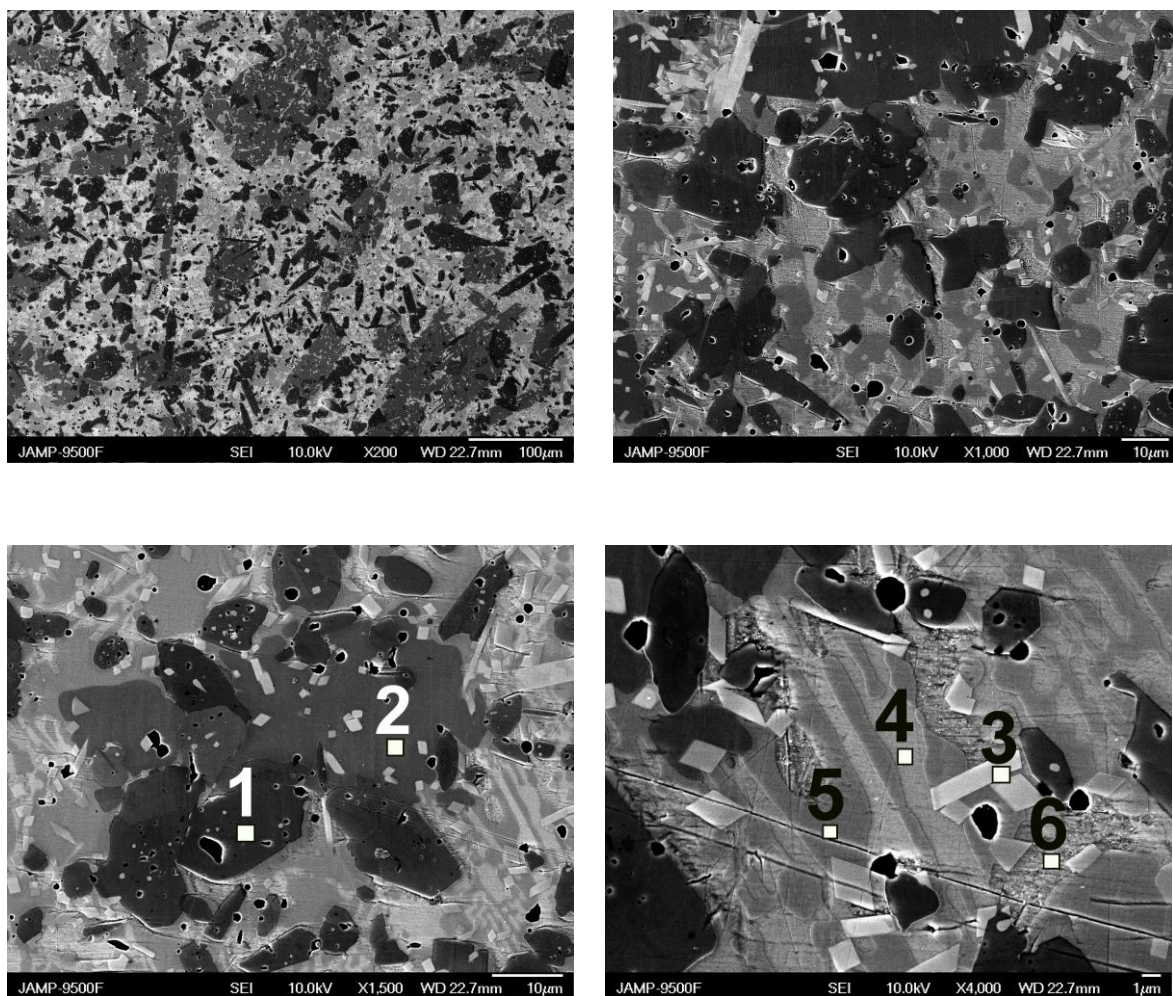


Рисунок 5.4.3 – Структура компактного композиційного матеріалу ФХБ20

Таблиця 5.4.2 – Хімічний і фазовий склад структурних складових компактного композиційного матеріалу ФХБ20

Спектр	Хімічний склад, ат.%						
	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
№ 1	37.5	1.6	-	47.1	8.6	1.6	3.6
№ 2	7.6	3.2	-	18.8	50.2	19.4	0.6
№ 3	27.6	5.8	-	25.4	18.3	6.8	14.4
№ 4	-	3.1	20.2	1.9	5.6	69.2	-
№ 5	-	7.2	-	3.2	33	56	0.6
№ 6	-	2.1	8.7	2.4	26.2	60.2	0.4

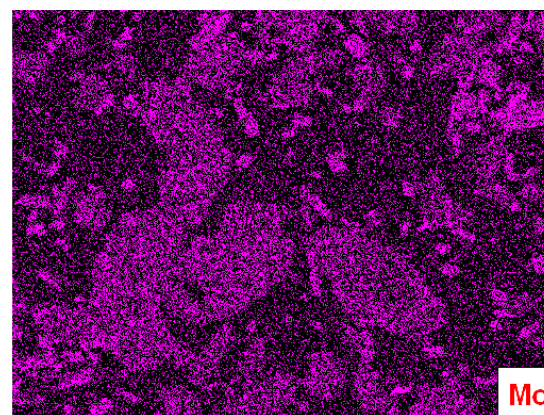
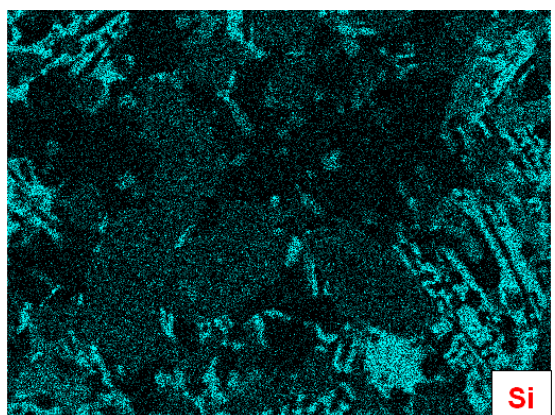
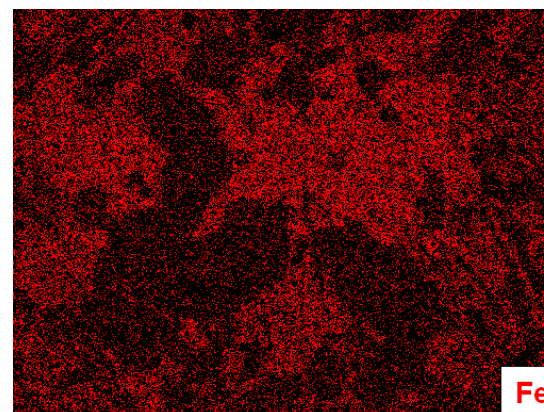
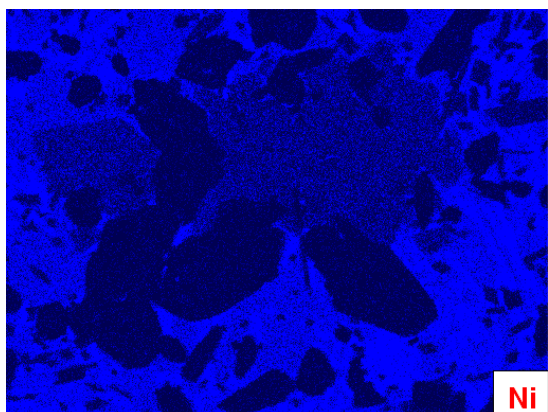
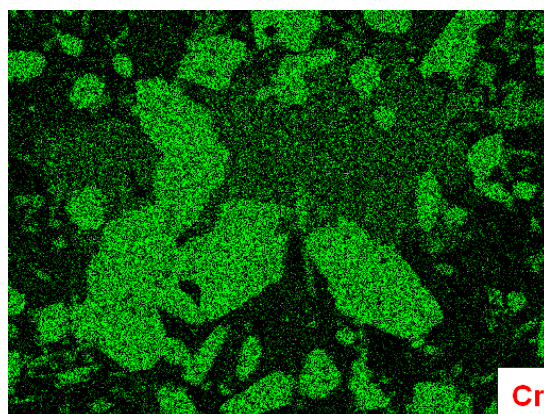
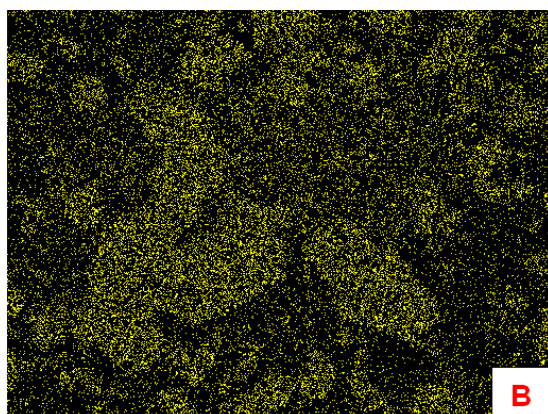
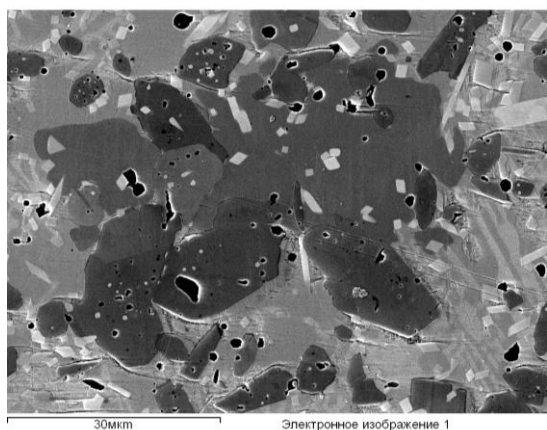


Рисунок 5.4.4 – Розподіл хімічних елементів в структурі композиційного матеріалу ФХБ20 ($\text{FeNiCrBSiC}-20\%\text{CrB}_2$) в характеричному випромінненні

5.5 Композиційні порошки ФХТБ20 та ФХБ20 для наплення газотермічних покриттів

Для нанесення покриттів методами газотермічного наплення компактні композиційні матеріали ФХТБ20 та ФХБ20 подрібнювали просівали через сито. Для наплення детонаційних та плазмових покриттів порошки класифікували на фракції $(-63 + 40)$ мкм і $(-100 + 63)$ мкм відповідно.

Розроблені порошки ФХТБ20 та ФХБ20 на основі самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC з 20% добавок дибориду титану та дибориду хрому відповідно є конгломератами неправильної форми, що містять одночасно тугоплавку і металеву фази (рис. 5.5.1, рис. 5.52) [327].

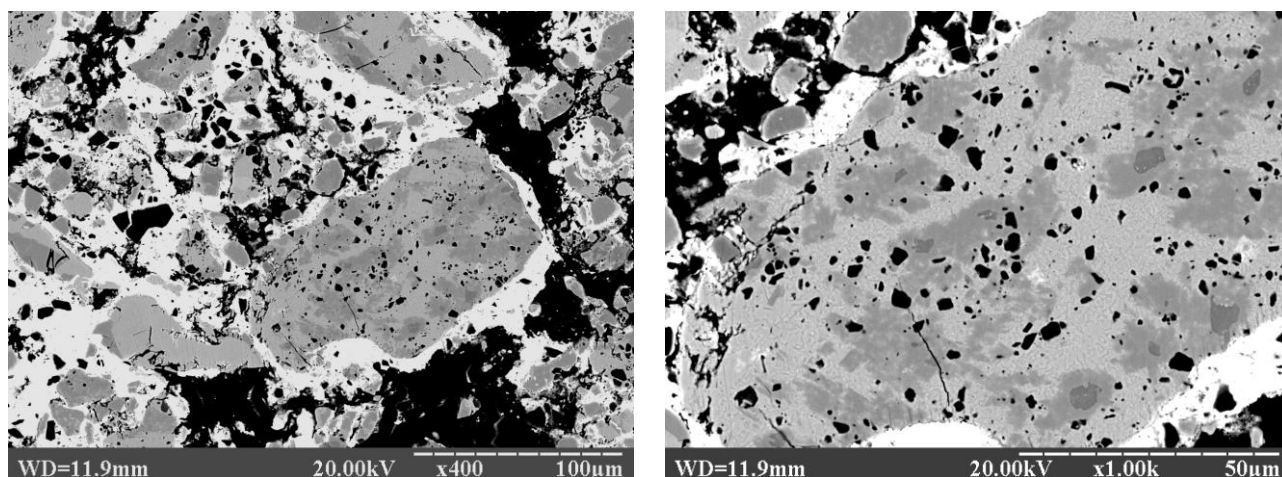


Рис. 5.5.1. Структура композиційного порошку ФХТБ20

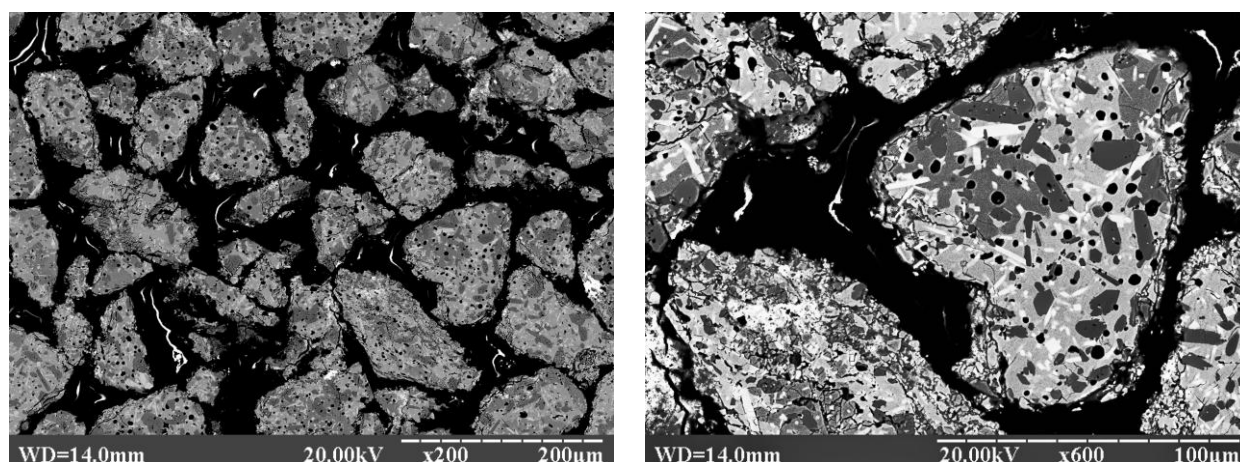


Рис. 5.5.2. Структура композиційного порошку ФХБ20

Структура частинок порошку ідентична структурі компактних композиційних матеріалів і складається з металевої матриці з рівномірно розподіленими в ній включеннями різної форми і розміром. Структура частинок порошку ФХТБ20 складається з металевої фази на основі нікелю-заліза, в якій розподілено частинки дибориду титану та включення складного бориду хрому-молібдену-заліза. В структурі частинок порошку ФХБ20 включення бориду хрому, складного бориду хрому-заліза та складного бориду хрому-заліза-молібдену розподілені в матриці на основі нікелю-заліза.

В рамках виконання дисертаційної роботи визначали технологічні властивості отриманих композиційних порошкових матеріалів, а саме плинність та насипну вагу (табл. 5.5.1). Встановлено, що композиційні порошки ФХТБ20 та ФХБ20 мають плинність менш ніж 60 с, а тому є придатними для напилення газотермічних покриттів

Таблиця 5.5.1 – Технологічні параметри композиційних порошків
ФХТБ20 та ФХБ20

Технологічні параметри	Порошковий матеріал (-100 + 63)	
	ФХТБ20	ФХБ20
Плинність, с	32 ± 0,3	34 ± 0,3
Насипна вага, г/см ³	4,4 ± 0,4	4,6 ± 0,4

Отже, завдяки технології отримання композиційних порошкових матеріалів, що включає в себе рідкофазне спікання композитів у вакуумі, вдається забезпечити високий адгезійний зв'язок між частинками тугоплавкої сполуки та металевим сплавом за рахунок міжфазної взаємодії, що дозволить уникнути сегрегації компонентів в процесі газотермічного напилення.

5.6 Дослідження особливостей формування структурно-фазового складу газотермічних покриттів ФХТБ20 та ФХБ20

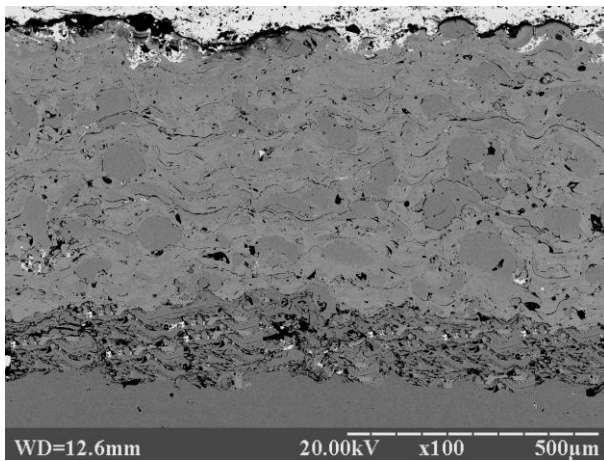
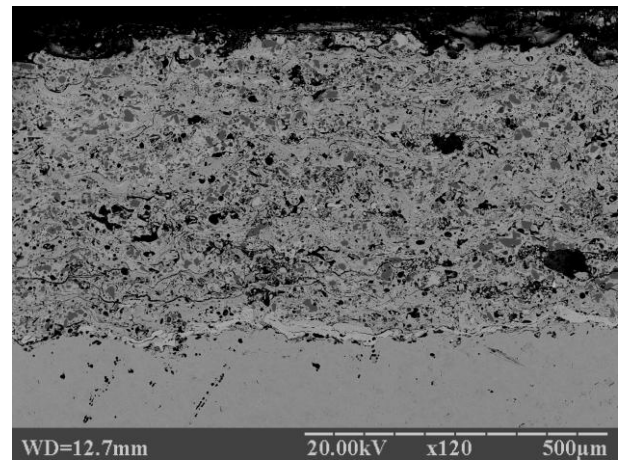
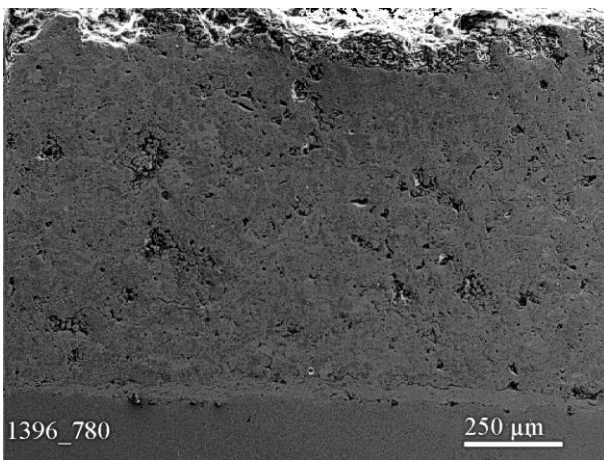
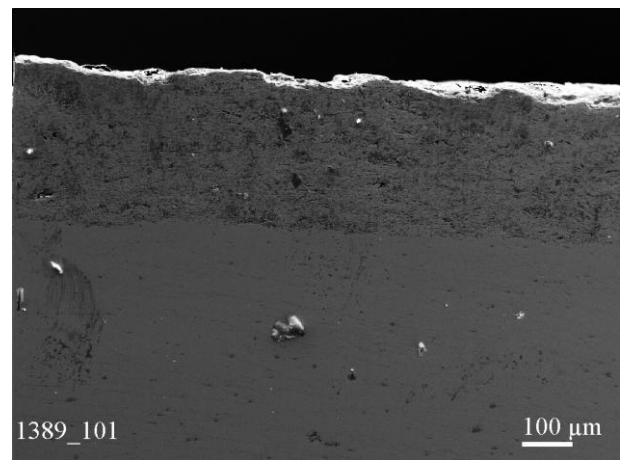
В дисертаційній роботі покриття з розробленого композиційного порошкового матеріалу ФХТБ20 на основі самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC з добавками 20% TiB₂ наносили методом плазмового напилення на підкладку зі сталі. Покриття з композиційного матеріалу ФХБ20 на основі самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC з добавками 20% CrB₂ отримували методами плазмового та детонаційного напилення. Для порівняння наносили плазмові покриття з серійного порошку самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC марки ПГ-Ж14.

В роботі було оптимізовано технологічні параметри плазмового та детонаційного нанесення розроблених порошків ФХТБ20 та ФХБ20. При плазмовому напиленні дистанція становила 150 мм, напруга – 65В; струм – 480 А. При детонаційному нанесенні покриттів: дистанція напилення становила 150 мм, тривалість – 25 с; циклічність – 4 Гц.

Для вивчення структурно-фазового складу покриттів з розроблених композиційних порошків ФХТБ20 та ФХБ20 були приготовані поперечні шліфи зразків покриттів, на яких проводили металографічні, мікродюрOMETричні дослідження та мікрорентгеноспектральний аналіз.

Загальний вигляд поперечного перерізу плазмових та детонаційного покриттів наведено на рис. 5.6.1. Товщина плазмових покриттів лежить в діапазоні $h=500-600$ мкм. Детонаційні покриття отримували товщиною до 300 мкм. Слід зазначити, що товщину покриттів можна змінювати в процесі напилення, при цьому слід прийняти до уваги, що зі збільшенням товщини зменшується адгезія поверхневих шарів. В

Структуру покриттів FeNiCrBSiC, ФХТБ20 та ФХБ20 наведено на рис. 5.6.2 та рис. 5.6.3. Плазмове покриття FeNiCrBSiC має яскраво-виражену ламельну структуру, що є типовою для самофлюсівних покриттів, отриманих методами газотермічного напилення (рис.5.6.2, а, б). Між окремими ламелями виявлено прошарки оксидів, що є негативним фактором. Наявність таких оксидів в

*a**б**в**г*

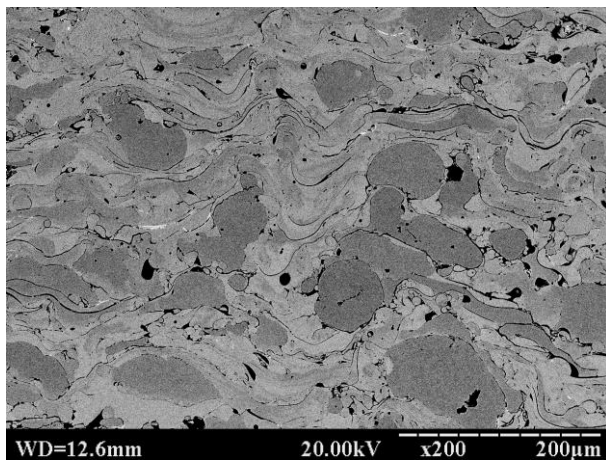
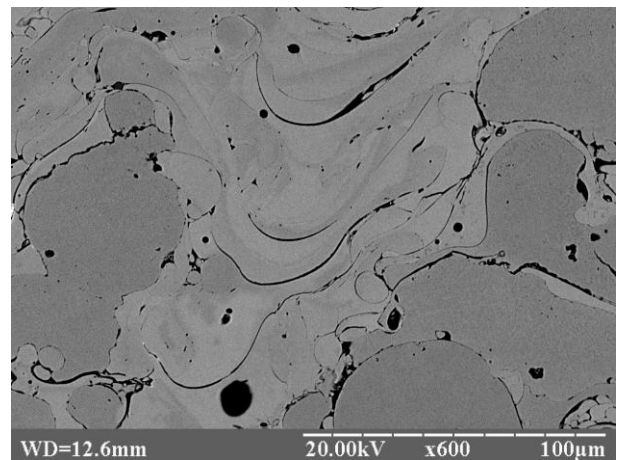
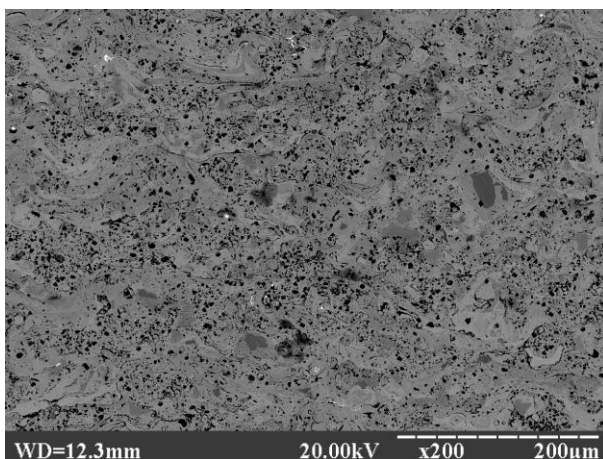
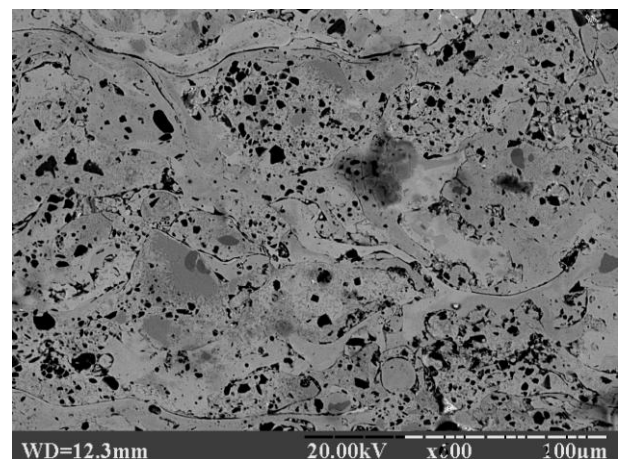
a – плазмове покриття FeNiCrBSiC; *б* – плазмове покриття ФХТБ20;

в – плазмове покриття ФХБ20; *г* – детонаційне покриття ФХБ20

Рисунок 5.6.1 – Поперечний переріз шліфів з покриттям

покриттях призводить до зниження зв'язку між окремими ламелями, а отже і до зниження когезійної міцності покриття. За даними мікрорентгеноспектрального аналізу, структура покриттів являє собою матрицю на основі нікелю-заліза, дисперсно зміцнену боридами (Ni_3B , CrB), силіцидами (Ni_3Si) і карбідами (Cr_3C_2 , Cr_7C_3). За рахунок великих швидкостей охолодження при плазмовому напиленні (більше $1000^\circ\text{C}/\text{хв}$) розмір твердих боридних та карбідних фаз становить до 1–2 мкм. В структурі покриття також спостерігаються неповністю розплавлені частинки порошку ПГ-Ж14 та мікропори (до 8%).

Мікроструктура плазмового покриття ФХТБ20 гетерофазна і складається з матриці на основі нікелю-заліза та розподілених в ній частинок дибориду титану чорного кольору (рис.5.1.2 *в, з*). Також було виявлено наявність в структурі включень темно-сірого кольору, які є складними боридами хрому-молібдену-заліза. Розміри твердих боридів становлять 10–20 мкм, що дещо менше в порівнянні з компактним матеріалом ФХБ20. Це пов'язано з технологією отримання порошкових матеріалів: під час механічного подрібнення компактних матеріалів руйнування відбувається в першу чергу по зернах великих боридних фаз.

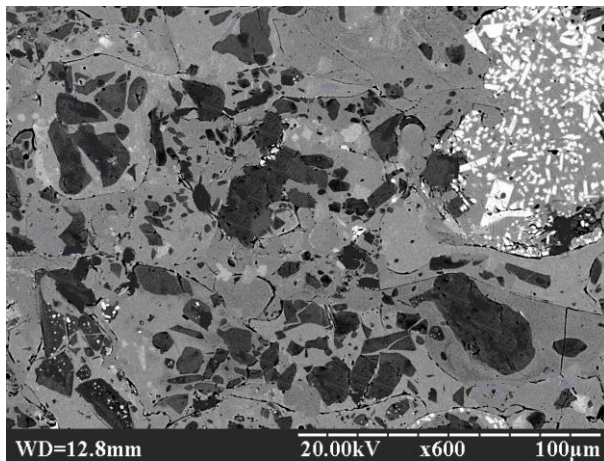
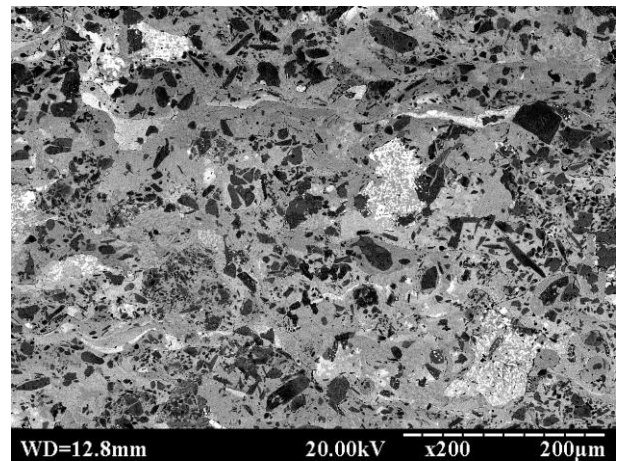
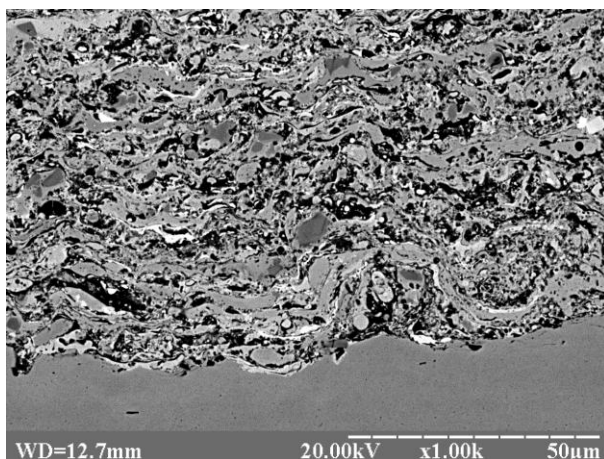
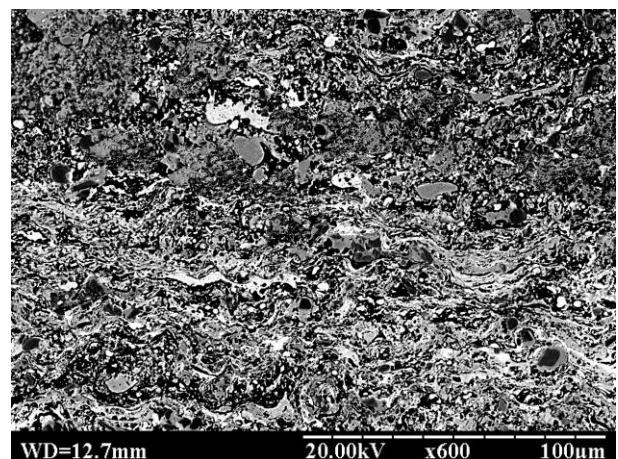
*a**б**в**з*

a, б – плазмове покриття FeNiCrBSiC; *в, з* – плазмове покриття ФХТБ20

Рисунок 5.6.2 – Структура плазмових покриттів

Слід відзначити, що в структурі плазмового покриття ФХБ20 ламелі є менш вираженими в порівнянні з покриттям ПГ-Ж14. В структурі плазмового покриття ФХТБ20 також виявлено пори (до 5%).

Структура плазмового покриття ФХБ20 дуже подібна до структури компактного та порошкового композиційного матеріалу ФХБ20 і складається з матриці на основі нікелю-заліза та розподілених в ній включень складних боридів (рис. 5.6.3 *а, б*). Розміри твердих боридних фаз дещо менші в порівнянні з компактним матеріалом ФХБ20, що, як і в випадку композиційного матеріалу ФХТБ20, пов'язано з технологією отримання порошкових матеріалів.

*а**б**в**г*

а, б – плазмове покриття ФХБ20; *в, г* – детонаційне покриття ФХБ20

Рисунок 5.6.3 – Структура покриттів ФХБ

Слід відзначити, що в структурі плазмового покриття ФХБ20 ламелі є менш вираженими в порівнянні з покриттям ПГ-Ж14. В структурі плазмового покриття ФХБ20 також виявлено пори (до 6%)

В результаті детонаційного напилення композиційного порошкового матеріалу ФХБ20 формується гетерофазна структура з чітко вираженими ламелями. Методами МРСА та РФА аналізу виявлено, що фазовий склад детонаційного та плазмового покриттів ФХБ20 однаковий, тоді як їх мікроструктури істотно відрізняються. В структурі детонаційного покриття ФХБ20 складні боридні фази рівномірно розподілені в матриці на основі нікеля-заліза. Розмір частинок складних боридів в структурі детонаційного покриття не перевищує 8 мкм, що значно менше їх розміру в складі композиційного порошкового матеріалу (20–30 мкм) та плазмового покриття ФХБ20 (10–15 мкм). Пористість детонаційного покриття ФХБ20 не перевищує 3 %.

Отже, відмінності в структурі плазмового та детонаційного покриттів ФХБ20 системи $\text{FeNiCrBSiC}-20\%\text{CrB}_2$ полягають в розмірі та розподілі частинок тугоплавких сполук в матриці. Зокрема, структура детонаційного покриття ФХБ20 є більш дрібнодисперсною і характеризується більш рівномірним розподілом частинок складних боридів в структурі порівняно з плазмовим покриттям ФХБ20. Ці відмінності в структурі покриттів обумовлені різними технологічними параметрами нанесення покриттів методами плазмового і детонаційного напилення, такими як розмір частинок порошку, температура напилення та швидкість частинок в потоці [4, 19, 20].

В рамках дисертаційної роботи визначали функціональні характеристики газотермічних покриттів з розроблених композиційних порошкових матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20 (табл. 5.6.1). Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що введення до складу самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC добавок дибориду титану або дибориду хрому в кількості до 20% призводить до зменшення пористості та збільшення адгезії покриття. Це пов'язано зі зменшенням залишкових термічних напружень в покритті через їх часткове розсіювання на зернах тугоплавких сполук. Серед розроблених покриттів

найвищою адгезією та найменшою пористістю характеризується детонаційне покриття ФХБ20, що обумовлено технологічними параметрами нанесення покриттів і, як наслідок, особливостями структури.

Таблиця 5.6.1 – Функціональні характеристики газотермічних покриттів FeNiCrBSiC, ФХТБ20 та ФХБ20

№	Параметр	Покриття			
		Плазмове покриття FeNiCrBSiC	Плазмове покриття ФХТБ20	Плазмове покриття ФХБ20	Детонаційне покриття ФХБ20
1	Пористість, %	7–9	7–8	6–7	2–3
2	Адгезія, МПа	30–32	33–34	33–34	37–38

Отже, структура газотермічних покриттів ФХТБ20 та ФХБ20 подібна до структури компактних та порошкових композиційних матеріалів, що свідчить про відсутність сегрегації компонентів металевого сплаву та тугоплавкої сполуки в процесі газотермічного наплення.

5.7 Вплив складу композиційних матеріалів систем Fe(Ni)CrBSiC-MeB₂ на особливості окиснення при високих температурах

Важливою характеристикою композиційних порошкових матеріалів для газотермічного наплення покриттів є стійкість до високотемпературного окиснення, по якій можна оцінити можливість експлуатації матеріалу при високих температурах, частково змоделювати процес проходження порошку через високотемпературний потік при напленні, визначити температури утворення захисних оксидних плівок на поверхнях тертя та інше. З одного боку, інтенсивне окиснення композиційних порошкових матеріалів є вкрай небажаним, оскільки при газотермічному напленні покриттів це призводить до появи великої кількості оксидних фаз в структурі покриття, що є причиною

зниження когезійної міцності покриттів [328, 329]. З іншого боку, певна ступінь окиснення допускається для захисних покриттів триботехнічного призначення. Зокрема, в умовах тертя ковзання без мастила формування оксидних плівок на захисних покриттях поліпшує умови тертя та захищає робочі поверхні від пошкоджень [330, 331]. При цьому зносостійкість матеріалів та покриттів в значній мірі визначається природою оксидних плівок, що формуються на поверхнях тертя [228]. Саме тому при створенні композиційних порошкових матеріалів для газотермічного напилення захисних покриттів необхідно дослідити особливості поведінки розроблених матеріалів при високотемпературному окисненні.

Дослідженню особливостей окиснення покриттів з самофлюсівних Ni(Fe)CrBSiC присвячено роботу [332]. Зокрема, авторами роботи було встановлено, що в інтервалі температур до 800 °C на поверхні самофлюсівних покриттів формується плівка на основі оксидів нікелю та хрому, яка захищає матеріал від подальшого окиснення.

В рамках виконаної роботи досліджували вплив складу композиційних матеріалів систем Fe(Ni)CrBSiC–MeB₂ на стійкість до окиснення та структурно-фазовий склад продуктів взаємодії цих матеріалів з киснем повітря при температурах до 800 °C [333]. Для досягнення поставленої мети вивчали особливості окиснення трьох композиційних матеріалів на основі серійних самофлюсівних сплавів з добавками тугоплавких сполук: композиційний матеріал НХТБ20 на основі серійного самофлюсівного сплаву ПГ-СР3 (NiCrBSiC) з добавками 20 мас.% TiB₂ та композиційні матеріали ФХТБ20 та ФХБ20 на основі серійного самофлюсівного сплаву ПГ-Ж14 (FeNiCrBSiC) з добавками 20% TiB₂ та 20%CrB₂ відповідно.

Для вивчення особливостей окиснення композиційних матеріалів більш доцільно використовувати порошки, які характеризуються великою питомою площею поверхні, а отже і великою поверхневою енергією частинок. Тому отримані композиційні матеріали НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 було подрібнено до фракції (-60 +30) мкм. Визначення температурних параметрів окиснення порошків

композиційних матеріалів систем $\text{Fe}(\text{Ni})\text{CrBSiC-MeB}_2$ проводили на приладі Derivatograph Q-1500-D (МОМ Венгрія). Криві диференціально-термічного аналізу (ДТА, ТГ та ДТГ) знімали в діапазоні температур 200–800 °С на повітрі.

Результати ДТА аналізу в вигляді кривих ДТА, ТГ та ДТГ для композиційних порошкових матеріалів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 представлені на рис. 5.7.1.–5.7.3.

При окисненні композиційного порошкового матеріалу НХТБ20 на кривій ДТА зафіксовано один пік, який відповідає екзоэффекту в інтервалі температур 460–550 °С з екстремумом при 515 °С (рис. 5.7.1). В інтервалі температур від 550 °С до 800 °С на кривих ДТА та ДТГ композиційного матеріалу НХТБ20 спостерігається плавне та незначне збільшення приросту маси зразка і лише при досягненні температури 760 °С процес окиснення інтенсифікується. На ДТА-кривій композиційного матеріалу ФХТБ20 наявні два температурні піки: перший екзоэффект спостерігається при температурах 445–550 °С з екстремумом при 515 °С, а другий екзоэффект знаходиться в інтервалі температур 570–730 °С і не має чіткого екстремуму (рис. 5.7.2). На ДТА-кривій композиційного матеріалу ФХБ20 наявний один екзотермічний пік в температурному інтервалі 570–730 °С з екстремумом при температурі 673 °С (рис. 5.7.3).

На кривих ТГ всіх зразків досліджуваних матеріалів зафіксовано збільшення маси зразків в процесі окиснення. Максимальна зміна маси зразків композиційних матеріалів в процесі окиснення становить: 5,6 % – для НХТБ20; 10,3 % – для ФХТБ20; 7,4 % – для ФХБ20 (табл. 5.7.1).

Аналізуючи результати ДТА-аналізу композиційних матеріалів систем $\text{Fe}(\text{Ni})\text{CrBSiC-MeB}_2$, слід відмітити, що в інтервалі температур 20–800 °С найбільш інтенсивно окиснюється композит ФХТБ20. При цьому на ДТА-кривій композиційного матеріалу ФХТБ20 спостерігається два екзо-температурні піки, один з яких знаходиться в тому ж інтервалі температур (445–550 °С), що й екзоэффект на ДТА-кривій композиційного матеріалу НХТБ20, а другий (570–730 °С) збігається з екзотермічним ефектом на ДТА-кривій композиційного матеріалу ФХБ20 (рис. 5.7.4, табл. 5.7.1).

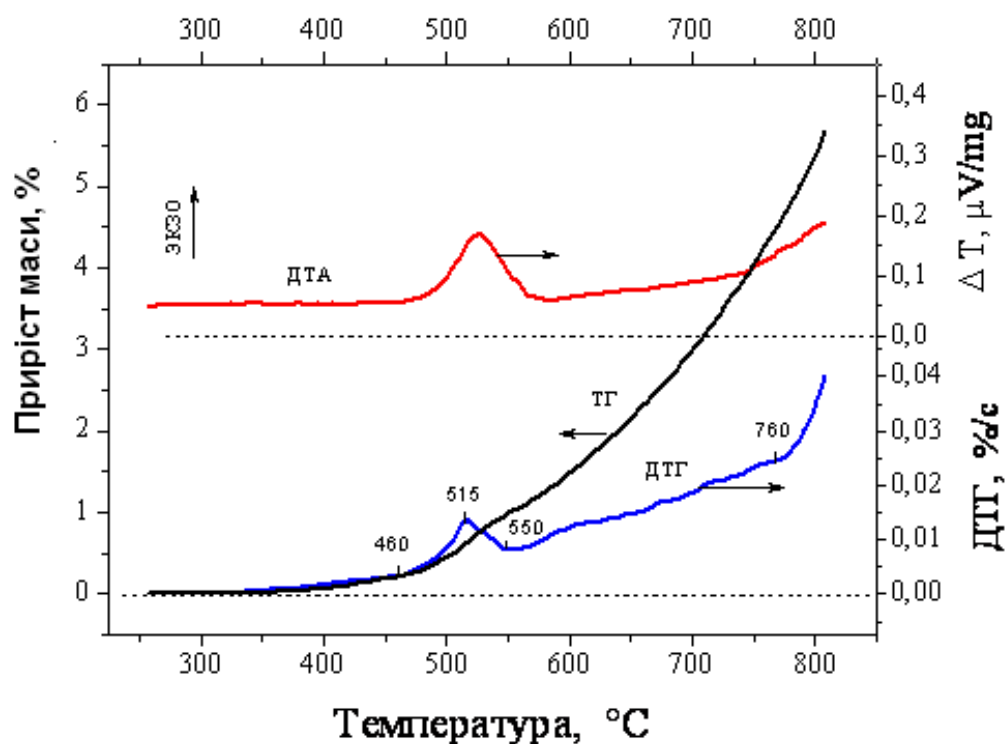


Рисунок 5.7.1 – Термічний аналіз композиційного порошкового матеріалу НХТБ20

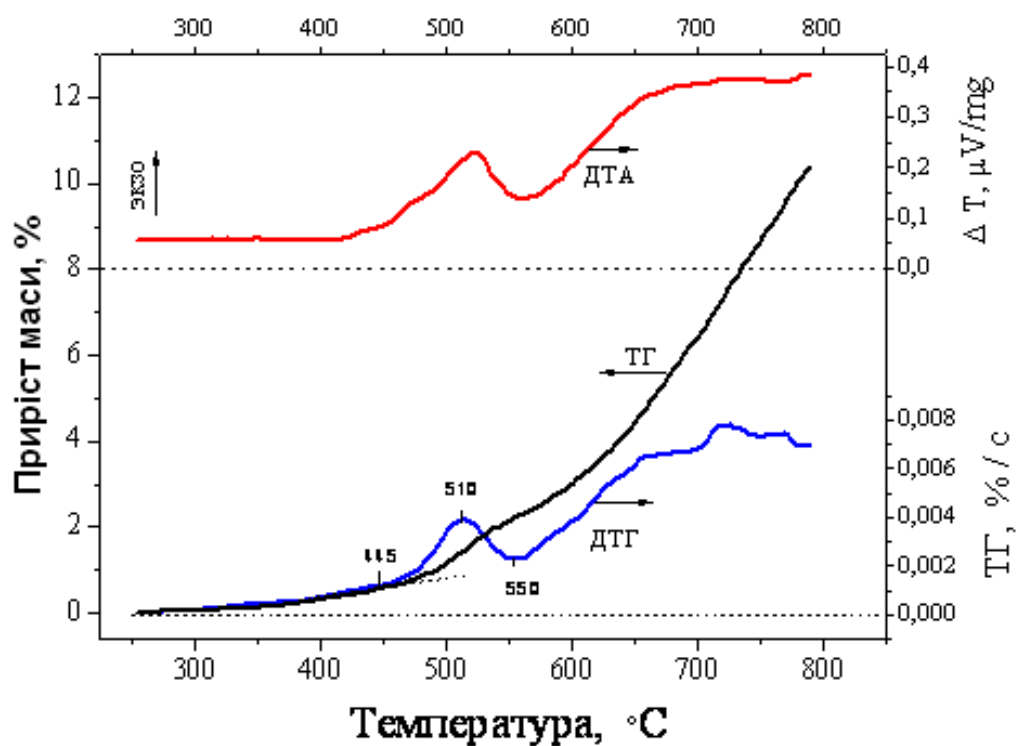


Рисунок 5.7.2 – Термічний аналіз композиційного порошкового матеріалу ФХТБ20

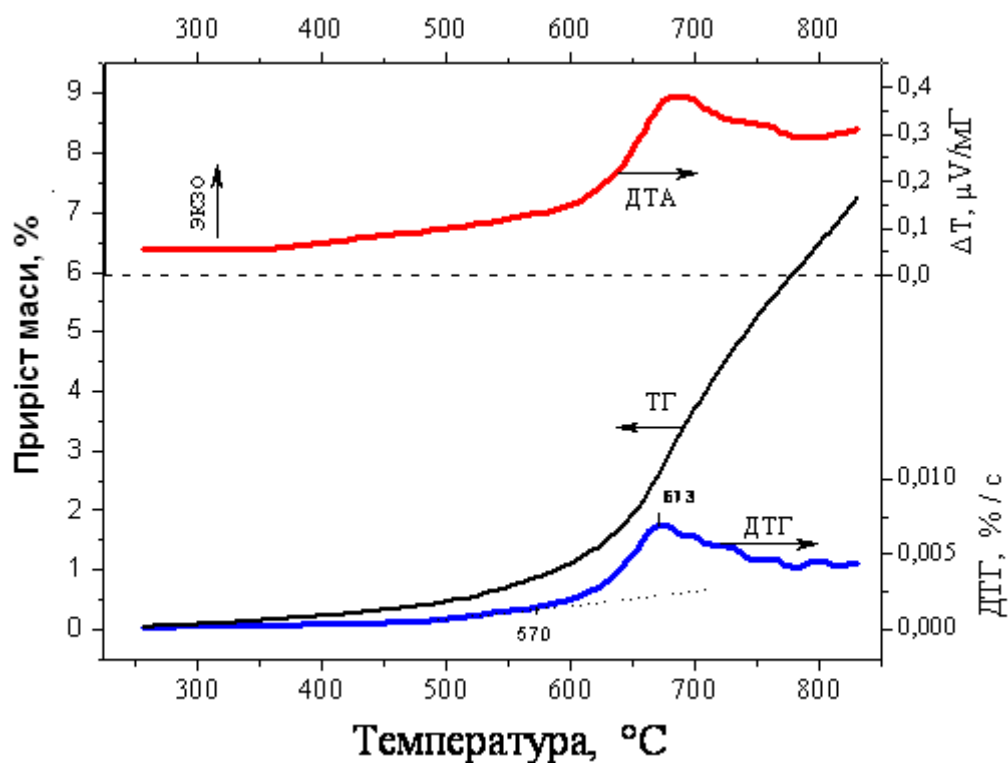


Рисунок 5.7.3 – Термічний аналіз композиційного порошкового матеріалу ФХБ20

Таблиця 5.7.1 – Результати ДТА-аналізу композиційних матеріалів системи Fe(Ni)CrBSiC–MeB₂

Матеріал	Склад матеріалу	ДТА, °C		Приріст маси, %	РФА
		Пік 1	Пік 2		
НХТБ20	NiCrBSiC-TiB ₂	460–550	-	5,6	TiO ₂ , B ₂ O ₃ , SiO ₂
ФХТБ20	FeCrBSiC-TiB ₂	445–550	570–730	10,3	TiO ₂ , B ₂ O ₃ , SiO ₂ , NiFe ₂ O ₄
ФХБ20	FeCrBSiC-CrB ₂	-	570–730	7,4	NiFe ₂ O ₄ , FeSiO ₂ , Cr ₂ O ₃

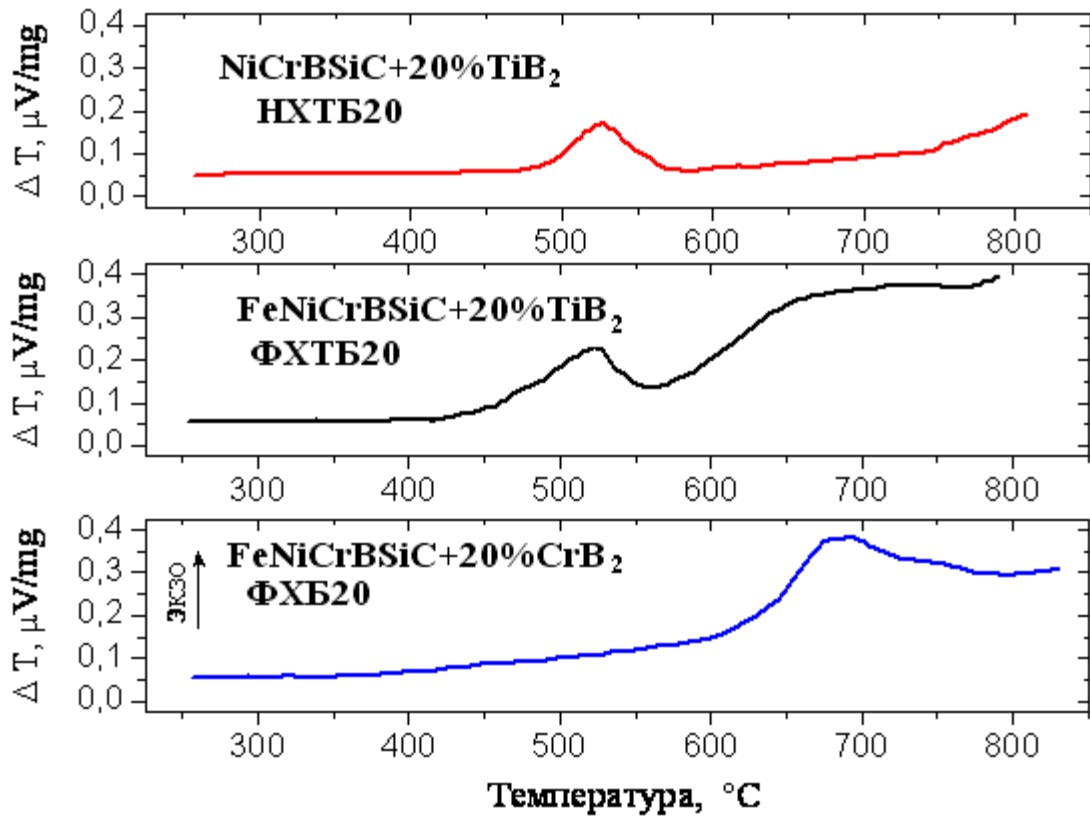
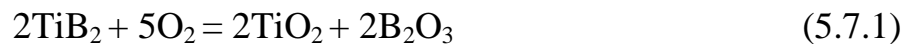


Рисунок 5.7.4 – ДТА-криві композиційних матеріалів НХТБ20, ФХТБ20, ФХБ20

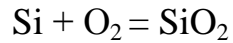
Методом РФА композиційного порошкового матеріалу НХТБ20 було виявлено оксиди TiO_2 та B_2O_3 . Так як в структурі композиційних матеріалів НХТБ20 та ФХТБ20 присутні частинки дибориду титану, можна зробити висновок, що екзотермічний пік на ДТА-кривих цих зразків в інтервалі температур 445–550 °С пов'язаний з окисненням дибориду титану по реакції:



Це узгоджується з раніше отриманими даними по окисненню чистого дибориду титану [318] та дибориду титану, що входить до складу композиційних покриттів [334–336].

Екзоефект на ДТА-кривій композиційного порошку НХТБ20, який розпочинається при температурі 760 °С пов'язаний з окисненням компонентів металевої матриці, а саме з утворенням оксиду кремнію SiO_2 , що підтверджується результатами РФА (табл.5.7.1). В раніше проведеній роботі

[335] по окисненню композиційних матеріалів TiB_2-SiC з $Ni-Cr$ звязкою було встановлено, що саме при температурі $800\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається окиснення кремнію:



Загалом, отримані дані та виявлений механізм окиснення композиційного порошкового матеріалу НХТБ20 узгоджується з даними роботи [336], в якій встановлено формування на поверхні композиційного матеріалу на основі самофлюсівного сплаву $NiCrBSiC$ з добавками TiB_2 оксидної плівки, яка складається з оксиду SiO_2 в якому розподілені оксиди TiO_2 .

На відміну від композиційного матеріалу НХТБ20 на основі самофлюсівного сплаву ПГ-СР3, початок приросту маси на ДТА-кривих композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20 на основі самофлюсівного сплаву ПГ-Ж14 спостерігається вже при температурі $400\text{ }^\circ\text{C}$. В порівнянні зі сплавом ПГ-СР3 самофлюсівний сплав ПГ-Ж14 містить значно більшу кількість заліза (до 40 мас. %). За даними робіт [337, 338] при температурах до $570\text{ }^\circ\text{C}$ процес окиснення заліза визначається інтенсивністю дифузії кисню вглиб металу та супроводжується утворенням оксидів Fe_2O_3 та/або Fe_3O_4 . Тому, можна припустити, що початок окиснення композиційних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20 при температурі $400\text{ }^\circ\text{C}$ пов'язаний з окисненням заліза, що входить до їх складу, та утворенням оксидів заліза Fe_2O_3 та/або Fe_3O_4 . Екзотермічні ефекти на ДТА-кривих композиційних матеріалів на основі самофлюсівного сплаву ПГ-Ж14 ($FeNiCrBSiMo$) з добавками TiB_2 (ФХТБ20) та CrB_2 (ФХБ20) в інтервалі температур $570-730\text{ }^\circ\text{C}$ також пов'язані з окисненням компонентів металевої матриці. Приймаючи до уваги результати РФА аналізу, можна припустити, що при температурах $570-730\text{ }^\circ\text{C}$ на поверхні композиційних порошкових матеріалів ФХТБ та ФХБ відбувається формування оксидів SiO_2 та $NiFe_2O_4$. Слід зазначити, що методом РФА не вдалося виявити на поверхні окиснених порошків ФХТБ та ФХБ окремих оксидів заліза. Це свідчить про те, що оксиди заліза, які починають утворюватися при температурах $400\text{ }^\circ\text{C}$, при підвищенні температури вище $570\text{ }^\circ\text{C}$ утворюють складні оксиди $NiFe_2O_4$ або $FeSiO_4$.

Для більш детального вивчення особливостей окиснення композиційних матеріалів систем $\text{Fe}(\text{Ni})\text{CrBSiC}-\text{MeB}_2$ було проведено МРСА поверхонь компактного композиційного матеріалу ФХТБ20 після витримки зразків протягом 1 год при температурах 500 та 700 °С на повітрі.

В результаті проведених досліджень встановлено, що при температурі 500 °С відбувається селективне окиснення композиційного матеріалу: найбільш інтенсивно відбувається окиснення включень дибориду титану з утворенням на поверхні зразка ФХТБ оксидів титану та бору. Як видно з розподілу хімічних елементів на поверхні окисненого при 500 °С зразка ФХТБ20, оксиди титану локалізовані в межах зерен дибориду титану, а оксиди бору розподілені по всій поверхні зразка (рис. 5.7.5). B_2O_3 – аморфний оксид, що, імовірно, сприяє його поширенню на поверхні зразка. Методом МРСА було підтверджено утворення оксиду титану (рис. 5.7.6, табл. 5.7.2, спектр 1) та оксидів заліза (рис. 5.7.6, табл. 5.7.2, спектр 2). Також виявлено локальне утворення складних оксидних фаз правильної форми, що містять бор, титан, нікель та залізо. Отримані дані МРСА підтверджують припущення, про те, що початок окиснення композиційного матеріалу ФХТБ20 при 400 °С пов'язаний саме з окисненням заліза, що входить до складу металевої матриці, а екзотермічний пік на ДТА-кривій при 550 °С пов'язаний з окисненням TiB_2 .

При підвищенні температури до 700 °С процеси окиснення композиційного матеріалу ФХТБ20 відбуваються більш інтенсивно, про що свідчить більша інтенсивність кисню на всій поверхні зразка, окисненого при даній температурі (рис. 5.7.7). Аналізуючи структуру окисненого при 700 °С композиційного матеріалу в характеристичному випроміненні (рис. 5.7.8), можна побачити, що розподіл кисню співпадає з титаном, бором, залізом, нікелем та кремнієм. Оскільки окиснення дибориду титану відбувається при 500 °С, то можна зробити висновок, що при підвищенні температури до 700 °С відбувається селективне окиснення компонентів металевої матриці – в даному випадку утворюються оксиди нікелю та кремнію.

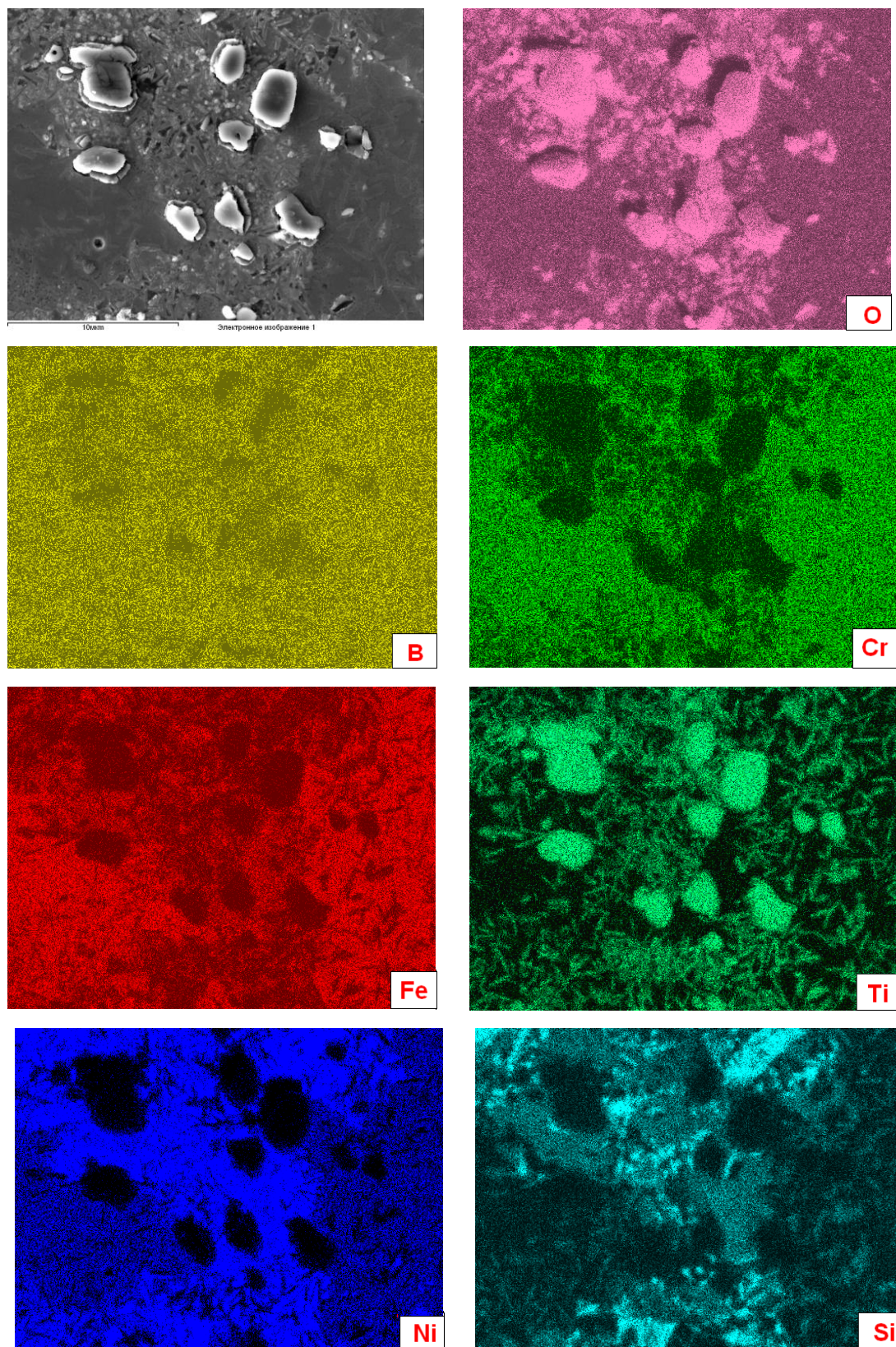


Рисунок 5.7.5 – Розподіл елементів на поверхні композиційного матеріалу ФХТБ20 після окиснення при температурі 500 °С протягом 1 години

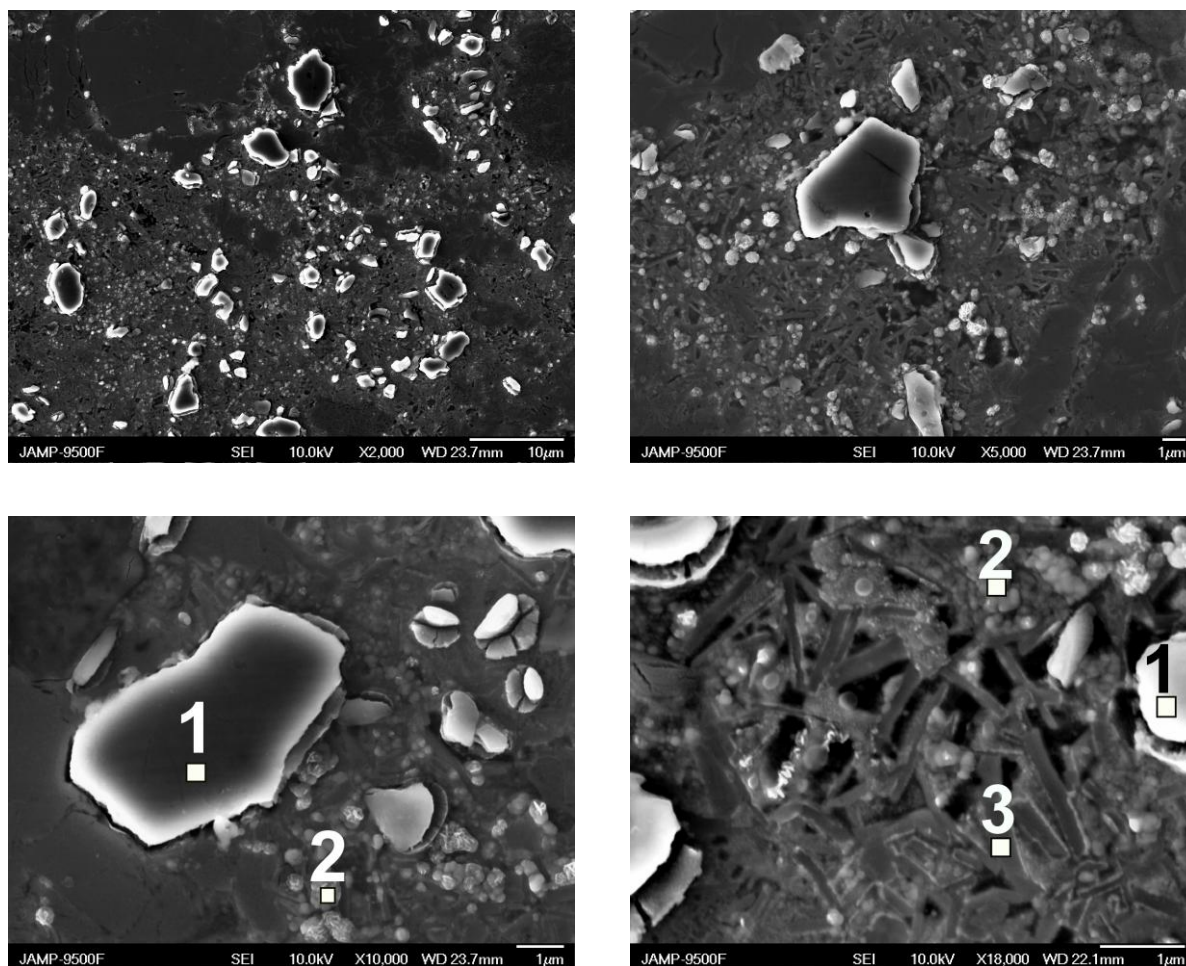


Рисунок 5.7.6 – Структура поверхні композиційного матеріалу ФХТБ20 після окиснення при температурі 500 °С протягом 1 години

Таблиця 5.7.2 – Хімічний склад поверхні композиційного матеріалу ФХТБ20 після окиснення при температурі 500 °С протягом 1 години

№ спектру	Вміст, % ат.									Фаза
	B	C	O	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	
1	-	6.9	66.2	0,2	25.8	-	0.7	0.2	-	TiO ₂
2	3.6	4.7	56.2	0.2	1.8	0.7	29.0	2.9	0.5	Fe ₂ O ₃
3	28.9	2.5	31.1	0.4	14.6	0.6	6.1	14.6	1.2	NiFe ₂ O ₄ TiO ₂ B ₂ O ₃

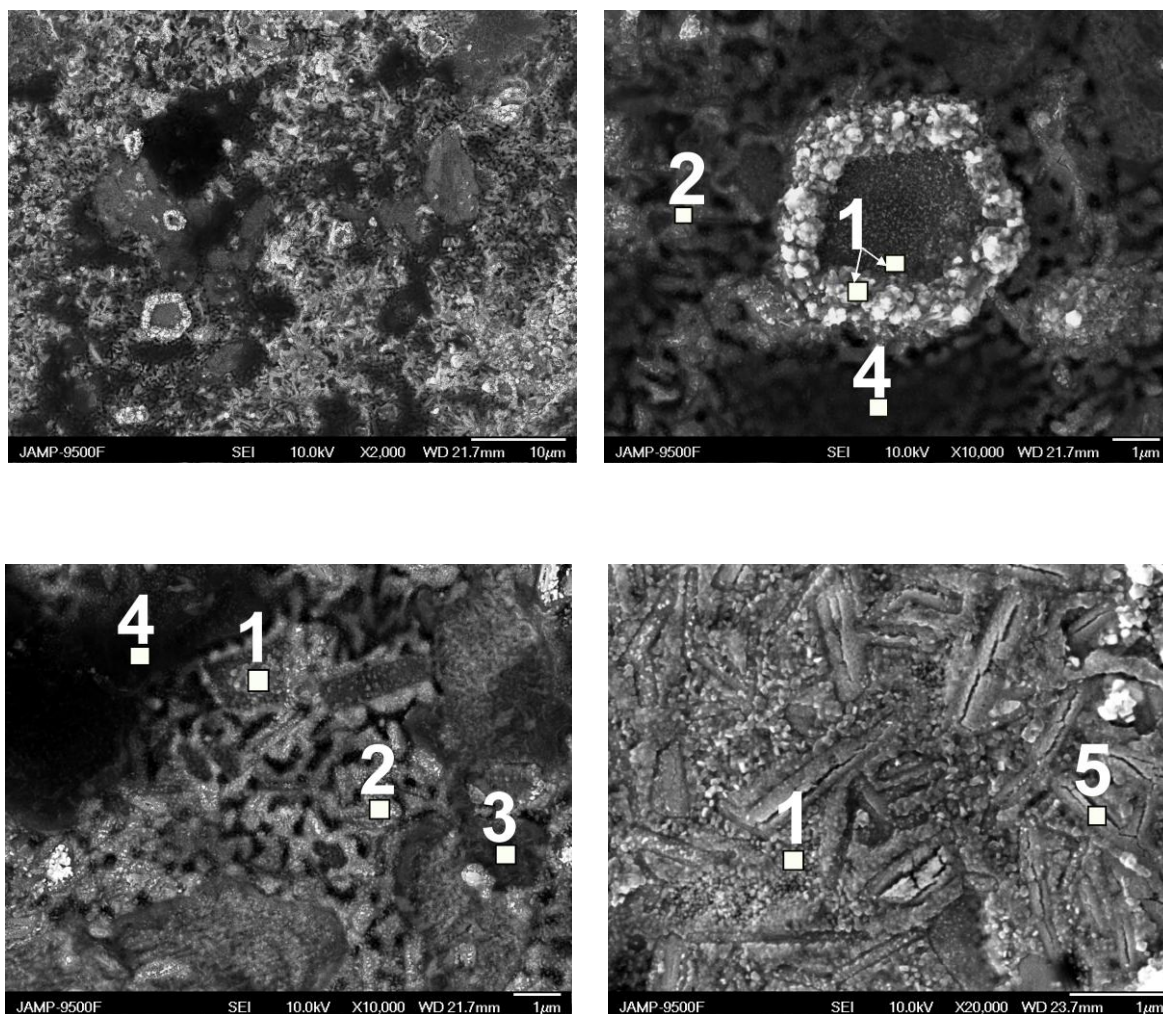


Рисунок 5.7.7 – Структура поверхні композиційного матеріалу ФХТБ20 після окиснення при температурі 700 °С протягом 1 години

Таблиця 5.7.3 – Хімічний склад поверхні композиційного матеріалу ФХТБ20 після окиснення при температурі 700 °С протягом 1 години

№ спектру	Вміст, ат.%									Фаза
	B	C	O	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo	
1	-	2.6	67.3	-	25.9	1.6	2.8	0.4	-	TiO ₂
2	32.4	1.0	39.9	1.4	0.4	3.6	12.9	8.1	0.2	NiFe ₂ O ₄ B ₂ O ₃
3	21.9	2.9	24.1	-	0.6	35.8	9.11	0.7	3.5	Cr ₂ O ₃ B ₂ O ₃
4	13.6	0.8	72.2	8.7	1.6	0.4	2.0	0.2	0.2	B ₂ O ₃ -SiO ₂
5	6.3	1.3	65.7	1.2	11.3	9.6	2.7	2.4	3.8	TiO ₂ Cr ₂ O ₃ B ₂ O ₃

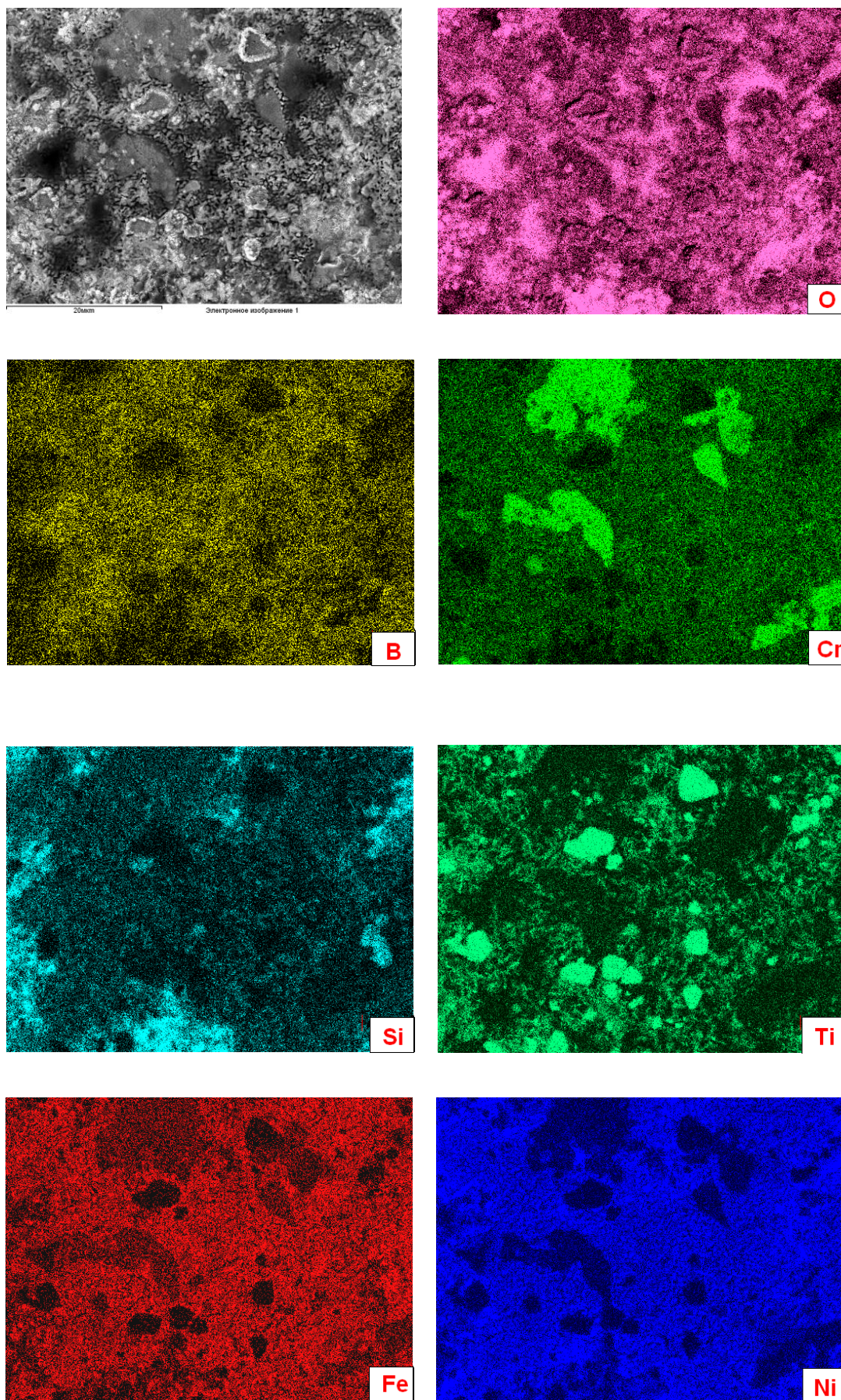


Рисунок 5.7.8 – Розподіл елементів на поверхні композиційного матеріалу ФХТБ20 після окиснення при температурі 700 °С протягом 1 години

При цьому оксид титану TiO_2 , який має кристалічну структуру, формується і росте в межах зерен дибориду титану (рис. 5.7.7, табл. 5.7.3, спектр 1), а оксиди заліза, нікелю, бору та кремнію знаходяться по всій поверхні зразка (рис. 5.7.7, табл. 5.7.3, спектри 2, 4). Крім того, методом МРСА було виявлено наявність на поверхні композиту ФХТБ20 оксиду хрому (рис. 5.7.7, табл. 5.7.3, спектр 3), який ефективно захищає матеріал від подальшого окиснення [339].

Слід відмітити, що за даними МРСА, оксиди кремнію та бору та окремих ділянок композиту співпадають (рис. 5.7.7, рис. 5.7.8, табл. 5.7.3), що свідчить про формування суцільної боросилікатної плівки $B_2O_3-SiO_2$. При температурах вищих $450\text{ }^\circ\text{C}$ система оксидів $B_2O_3-SiO_2$ починає плавиться [340], що, імовірно, сприяє розчиненню в ній оксидів заліза та нікелю. Як було показано в роботах [335] формування таких складних оксидних плівок на основі системи $B_2O_3-SiO_2$, які в умовах тертя ковзання без мастила виконують роль твердого мастила, забезпечує високі триботехнічні властивості матеріалів.

Таким чином, за результатами ТГ аналізу стійкість до окиснення матеріалів системи $Ni(Fe)CrBSiC-MeB_2$ зменшується в ряду: НХТБ20 (5,6%) \rightarrow ФХБ (7,4%) \rightarrow ФХТБ20 (10,3%). Композиційні матеріали на основі самофлюсівних сплавів $NiCrBSiC$ (ПГ-СР3) більш стійкі до окиснення в порівнянні з композиційними матеріалами на основі самофлюсівного сплаву $FeNiCrBSiC$ (ПГ-Ж14), що пов'язано з більш інтенсивним окисненням заліза, що входить до складу самофлюсівного сплаву. Добавки дибориду титану до самофлюсівних сплавів зменшують стійкість до окиснення композиційних матеріалів $Ni(Fe)CrBSiC-MeB_2$ в порівнянні з добавками дибориду хрому.

Встановлено, що процес окиснення композиційних матеріалів системи $FeNiCrBSiC-MeB_2$ відбувається селективно. При окисненні композиційного матеріалу ФХТБ20 на основі самофлюсівного сплаву $FeNiCrBSiC$ (ПГ-Ж14) з добавками TiB_2 при температурах $460-550\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається окиснення дибориду титану з утворенням оксидів TiO_2 та B_2O_3 . На другому етапі при температурах $550-800\text{ }^\circ\text{C}$ окиснюються компоненти самофлюсівного сплаву з утворенням

оксидів SiO_2 , NiFe_2O_4 . В результаті взаємодії оксидів на поверхні композиційного матеріалу ФХТБ20 формується оксидна плівка складного компонентного складу.

Добавки дибориду титану та дибориду хрому до самофлюсівних сплавів на основі нікелю (НХТБ20) та заліза (ФХТБ20, ФХБ20) обумовлюють формування оксидів B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , які приймають участь в утворенні складних оксидних плівок на поверхні композиційних матеріалів. Як було показано в розділі 4 на прикладі плазмових покриттів NiCrBSiC-TiB_2 в умовах тертя ковзання без мастила такі плівки можуть виконувати роль твердого мастила, що сприяє суттєвому підвищенню зносостійкості [312–316, 320].

5.8. Триботехнічні властивості та механізми зношування газотермічних покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20

В рамках виконання дисертаційної роботи досліджували триботехнічні характеристики розроблених газотермічних покриттів на основі самофлюсівних сплавів ПГ-СР3 та ПГ-Ж14 з добавками тугоплавких боридів: плазмове покриття НХТБ20 ($\text{NiCrBSiC-20\%TiB}_2$), плазмове покриття ФХТБ20 ($\text{FeNiCrBSiC-20\%TiB}_2$), плазмове та детонаційне покриття ФХБ20 ($\text{FeNiCrBSiC-20\%CrB}_2$) [341, 342].

Триботехнічні випробування проводили на трибометрі CETR UMT Multi-Specimen Test System (рис. 2.7.1.2.) в умовах тертя ковзання без мастила за схемою «ball-on-disc» при температурах 20, 200, 400 °С. Для порівняння випробували також плазмові покриття з промислового порошку ПГ-СР3 (NiCrBSiC), ПГ-Ж14 (FeNiCrBSiC) та ПС-12НВК-01 (NiCrBSiFeC-35\%WC).

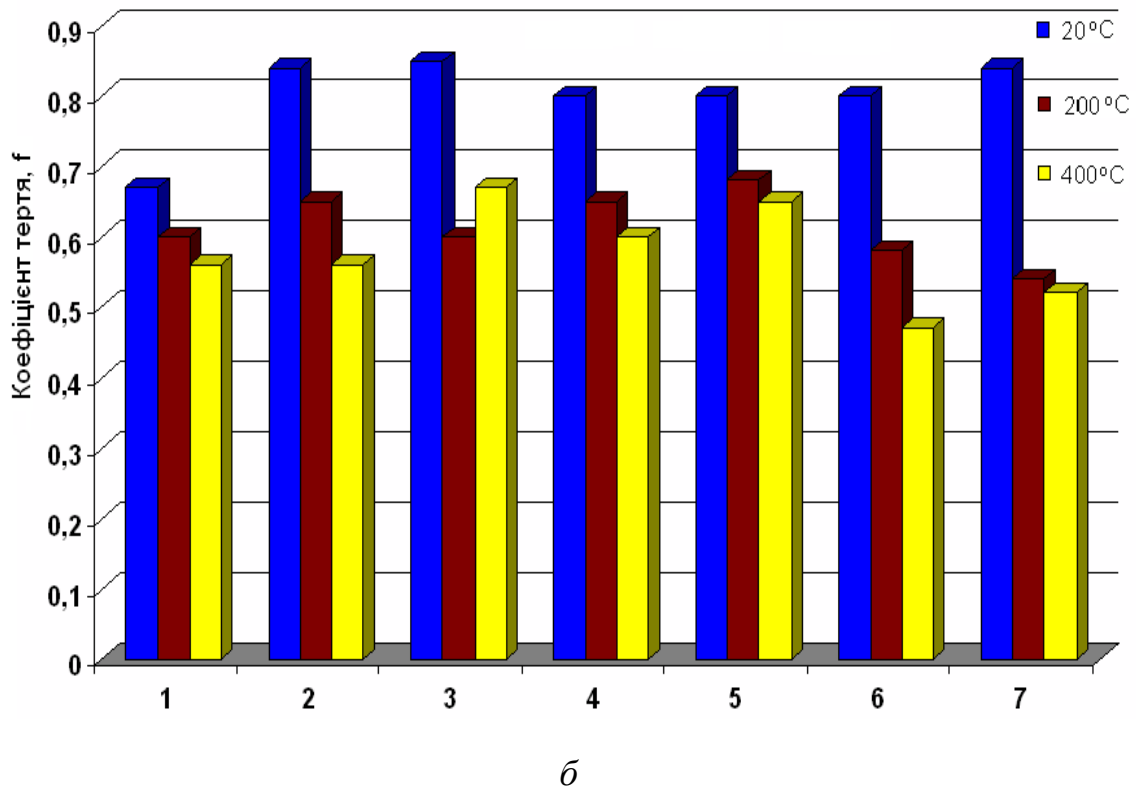
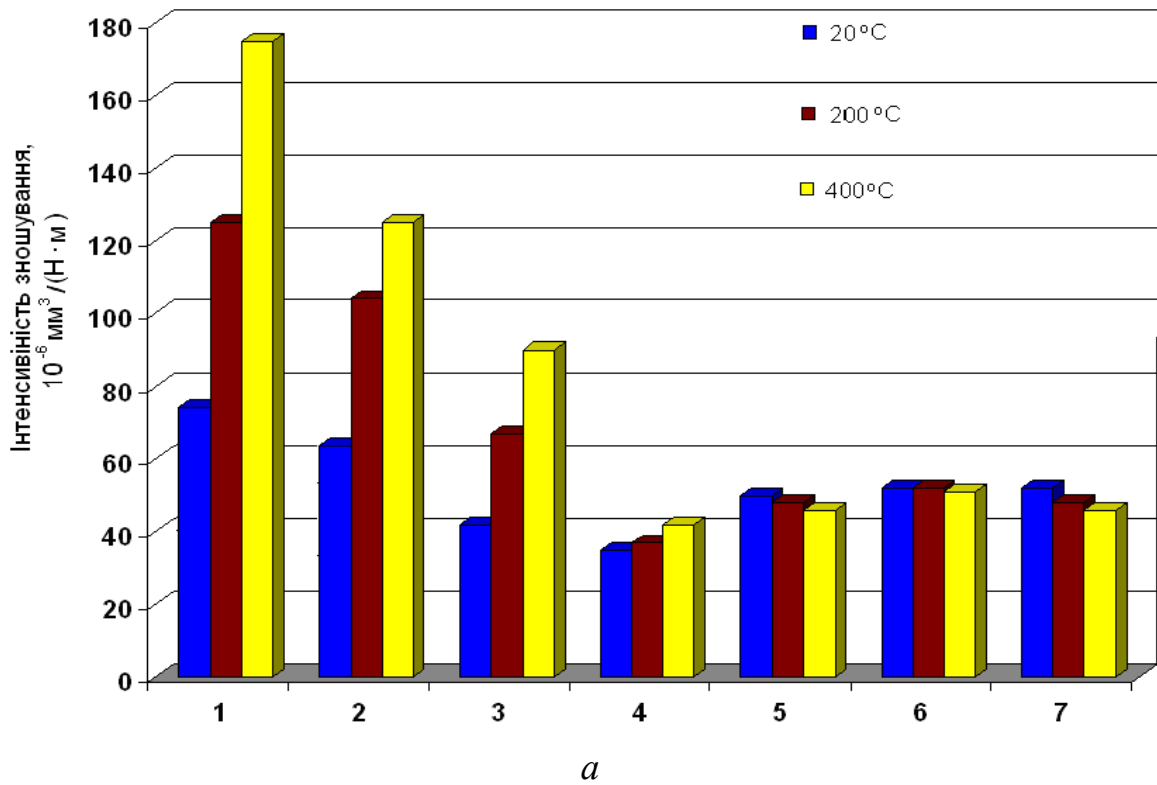
В раніше проведених дослідженнях було виявлено, що найбільша зносостійкість плазмового покриття НХТБ20 ($\text{NiCrBSiC-20\%TiB}_2$) досягається в парі з покриттям Al_2O_3 за рахунок реалізації окиснювального механізму зношування. Тому при проведенні комплексних триботехнічних досліджень газотермічних покриттів з розроблених композиційних порошкових матеріалів в

якості контртіла застосовували кульку Al_2O_3 діаметром 10 мм. Результати триботехнічних випробувань наведено на рис. 5.8.1.

При триботехнічних випробуваннях при кімнатній температурі всі розроблені покриття мають приблизно однакову інтенсивність зношування ($\sim 50 \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$), що дещо менше порівняно з покриттями з серійних порошоків ПГ-СР3 та ПГ-Ж14. При підвищенні температури поведінка покриттів з розроблених композиційних порошоків (НХТБ20, ФХТБ20, ФХБ20) та промислових порошоків (ПГ-СР3, ПГ-Ж14 і ПС-12НВК-01) кардинально різна. Підвищення температури до 200–400 °С не впливає суттєво на інтенсивність зношування газотермічних покриттів НХТБ20, ФХТБ20, ФХБ20, тоді як інтенсивність зношування покриття ПГ-СР3, ПГ-Ж14 і ПС-12НВК-01 зростає в 2–3 рази.

Слід також відмітити, що інтенсивність зношування плазмового покриття НХТБ20 дещо зростає при підвищенні температури, тоді як інтенсивність зношування плазмового покриття ФХТБ20 зменшується. Інтенсивність зношування плазмового покриття ФХБ20 залишається фактично незмінною при підвищенні температури випробувань, а детонаційного покриття ФХБ20 – дещо зменшується.

Коефіцієнти тертя плазмових покриттів ПГ-СР3 та ПГ-Ж14 становили 0,6–0,8, що є типовими для покриттів з самофлюсівних сплавів [184]. Значення коефіцієнтів тертя розроблених газотермічних покриттів НХТБ20, ФХТБ20, ФХБ20 не відрізняються суттєво від покриттів з серійних порошоків в усьому діапазоні випробовуваних температур. Для всіх досліджуваних покриттів спостерігається деяке зменшення коефіцієнтів тертя при збільшенні температури випробувань. Виключення становить лише плазмове покриття ПС-12НВК-01, для якого характерним є підвищення коефіцієнту тертя при підвищенні температури випробувань до 400 °С. Серед розроблених покриттів найменшими значеннями коефіцієнтів тертя ($f=0,48\text{--}0,5$) характеризуються плазмове та детонаційне покриття ФХБ20 при 400°С.



1 – плазмове покриття ПГ-СР3; 2 – плазмове покриття ПГ-Ж14; 3 – плазмове покриття ПС-12НВК-01; 4 – плазмове покриття НХТБ20; 5 – плазмове покриття ФХТБ20; 6 – плазмове покриття ФХБ20; 7 – детонаційне покриття ФХБ20

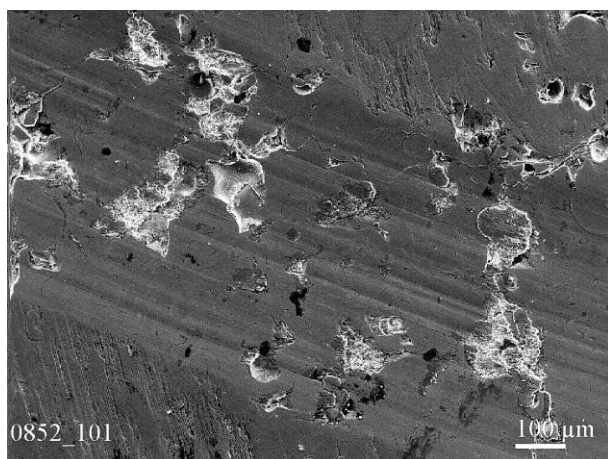
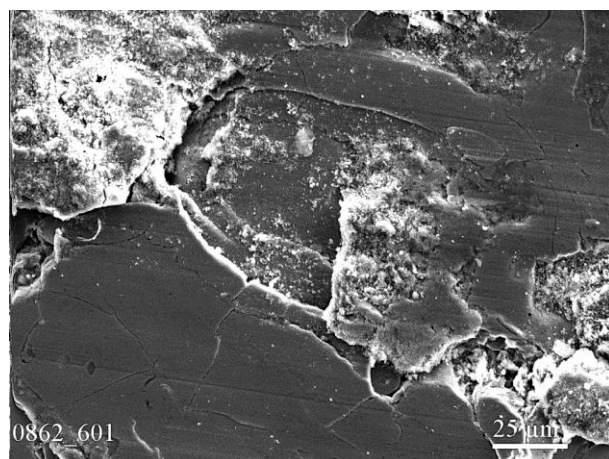
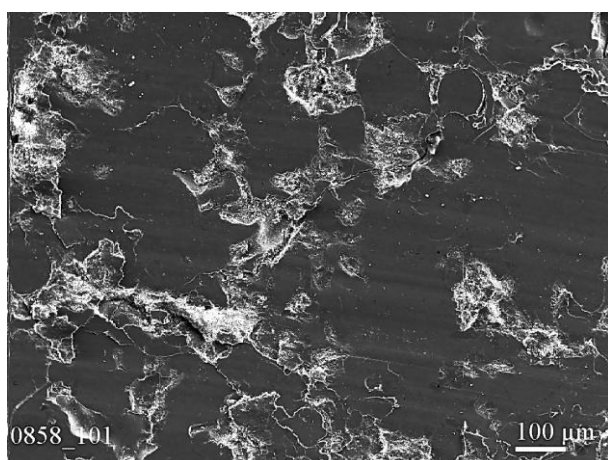
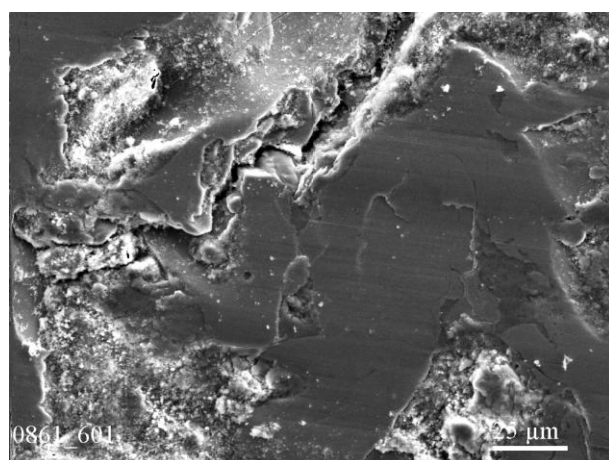
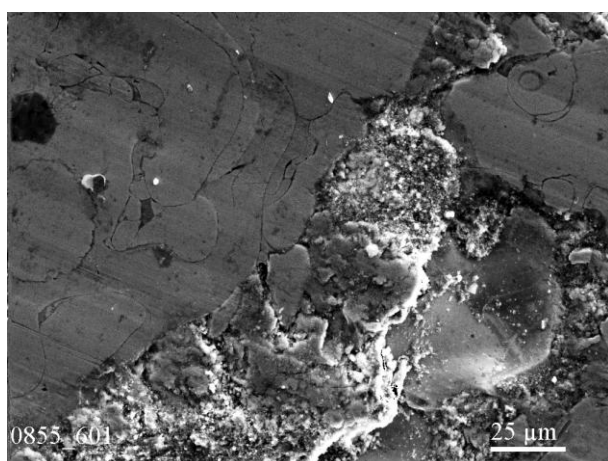
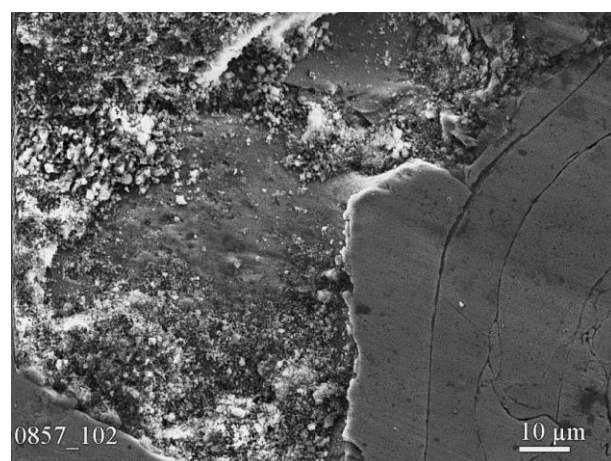
a – інтенсивність зношування; *б* – коефіцієнт тертя

Рисунок 5.8.1 – Триботехнічні властивості газотермічних покриттів

Таким чином, введення добавок тугоплавких боридів (TiB_2 та CrB_2) до складу серійних самофлюсівних сплавів на основі нікелю та заліза (ПГ-СР3 та ПГ-Ж14 відповідно) призводить до збільшення зносостійкості при підвищених температурах. Для пояснення отриманих результатів та вивчення механізмів зношування розроблених покриттів в рамках роботи проводили дослідження поверхонь тертя методом мікрорентгеноспектрального аналізу [341].

На рис. 5.8.2. наведено загальний вигляд доріжок тертя плазмового покриття ПГ-Ж14. На поверхнях тертя покриття з самофлюсівного евтектичного сплаву виявлено значні пошкодження в вигляді каверн, що свідчить про вириви матеріалу в процесі тертя. На рис. 5.8.2 б, д, е наведено загальний вигляд таких дефектів, які свідчать про те, що в процесі тертя покриття ПГ-Ж14 має місце руйнування поверхневого шару по ламелях внаслідок їх відшаровування. Підтвердження руйнування покриття ПГ-Ж14 внаслідок розшарування по ламелях було отримано при вивченні поперечного перерізу покриття ПГ-Ж14 після триботехнічних випробувань (рис. 5.8.3). Зі збільшенням температури триботехнічних випробувань кількість пошкоджень на поверхнях тертя покриття ПГ-Ж14 збільшується (рис. 5.2.2 а, в).

Приймаючи до уваги отримані дані, механізм зношування плазмового покриття ПГ-Ж14 можна представити наступним чином. В процесі тертя плазмового покриття під дією контактних навантажень та швидкостей поверхневі шари покриття зазнають багатократного пластичного деформування, що призводить до зародження і поширення тріщин, які з часом розвиваються й призводять до відшаровування й викришування фрагментів покриття. Як було показано вище, в структурі покриття ПГ-Ж14 між ламелями наявні прошарки оксидів, які, як відомо, погано змочуються сплавом, а отже погіршують когезію покриття. Тому, в процесі тертя утворення тріщин відбувається між ламелями – в прошарках оксидів.

*a**б**в**г**д**е*

a, б – при 200 °С; *в, г, д, е* – при 400 °С

Рисунок 5.8.2 – Поверхня тертя плазмового покриття FeNiCrBSiC (ПГ-Ж14)

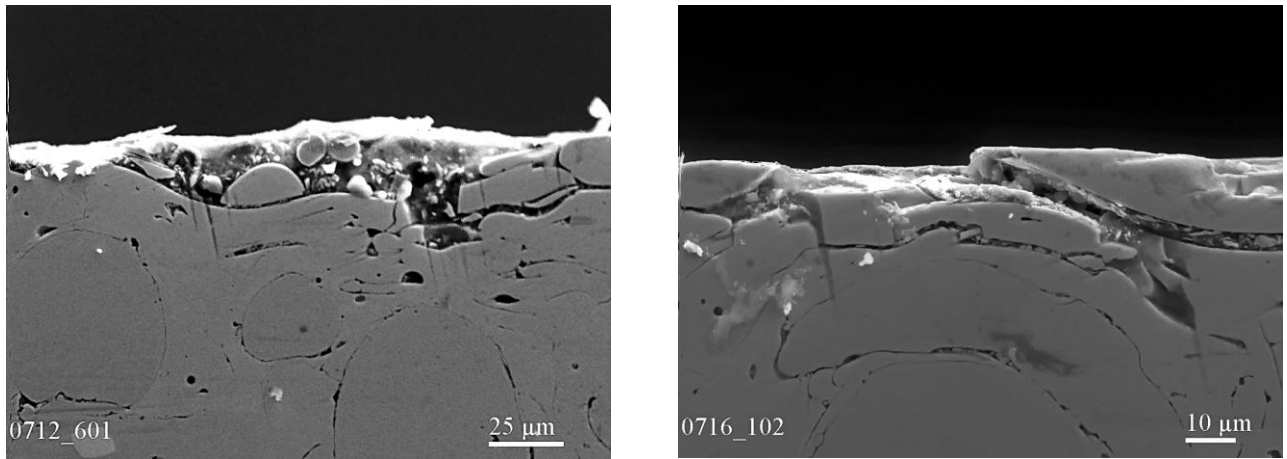


Рисунок 5.8.3 – Поперечний переріз плазмового покриття FeNiCrBSiC (ПГ-Ж14) після триботехнічних випробувань при 400 °С

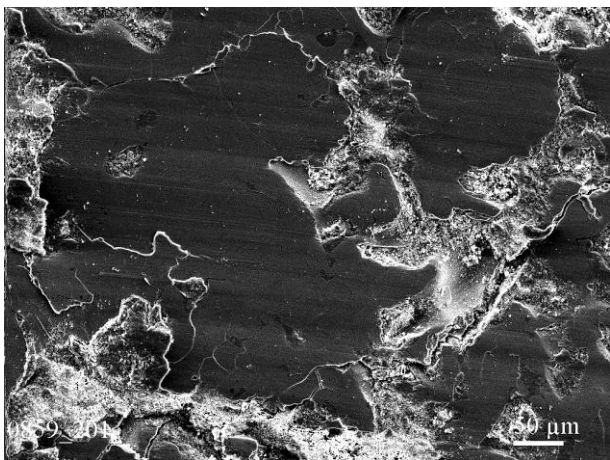
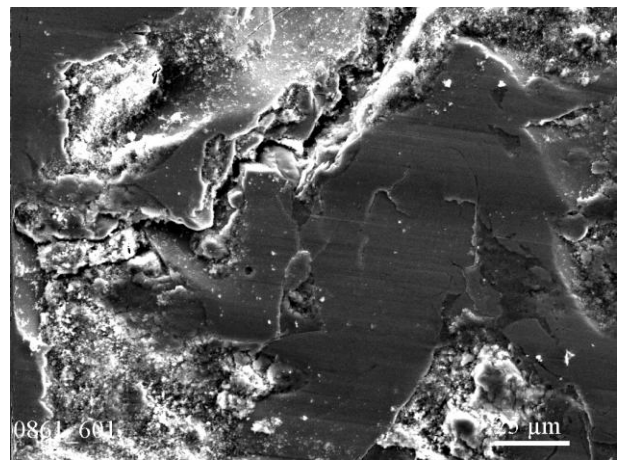
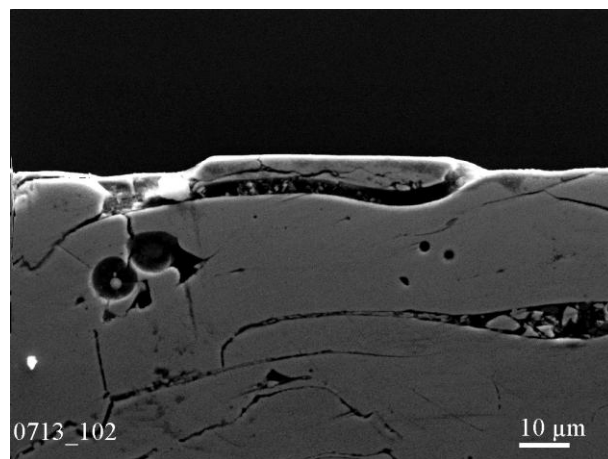
При підвищенні температури збільшується пластичність матеріалу покриття, що закономірно призводить до інтенсифікації процесів пластичної деформації і, як наслідок, до збільшення кількості виривів та інтенсивності зношування покриттів (рис.5.8.1).

Процеси відшарування поверхневого шару покриття ПГ-Ж14 супроводжуються процесами адгезійної взаємодії та окиснення. Під дією високих контактних навантажень та температур частинки матеріалу покриття ПГ-Ж14 переносяться на поверхню більш твердого контртіла Al_2O_3 . Дослідження частинок зносу методом МРСА виявили, що в основному вони складаються зі складних оксидів Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$.

Отже, зношування плазмового покриття ПГ-Ж14 відбувається в результаті руйнування мікрооб'ємів поверхневого шару внаслідок багаторазового деформування в умовах тертя. В зарубіжних літературних джерелах механізм зношування, пов'язаний з утворенням і поширенням тріщин в матеріалі по ламелях, отримав назву «delamination» [184].

Слід зазначити, що такий механізм зношування є характерним для газотермічних покриттів з самофлюсівних сплавів в умовах високих контактних навантажень і температур, що зазначено в роботах [184,185, 331]. При реалізації такого механізму зношування швидко настає аварійний стан трибосистеми, тому даний вид зношування є недопустимим [1, 6].

Механізм зношування плазмового покриття NiCrBSiC з серійного промислового порошку ПГ-СРЗ ідентичний механізму зношування покриття ПГ-Ж14. На поверхні тертя покриття ПГ-СРЗ також було виявлено численні дефекти в вигляді впадин, що утворились внаслідок відшаровування матеріалу в результаті багатократного інтенсивного пластичного деформування поверхневих шарів покриття (рис. 5.8.4 *а, б*), що свідчить про адгезійний механізм зношування. Як і випадку покриття ПГ-Ж14 відшаровування матеріалу відбувається по ламелях покриття ПГ-СРЗ (NiCrBSiC) (рис. 5.8.4 *в*).

*а**б**в*

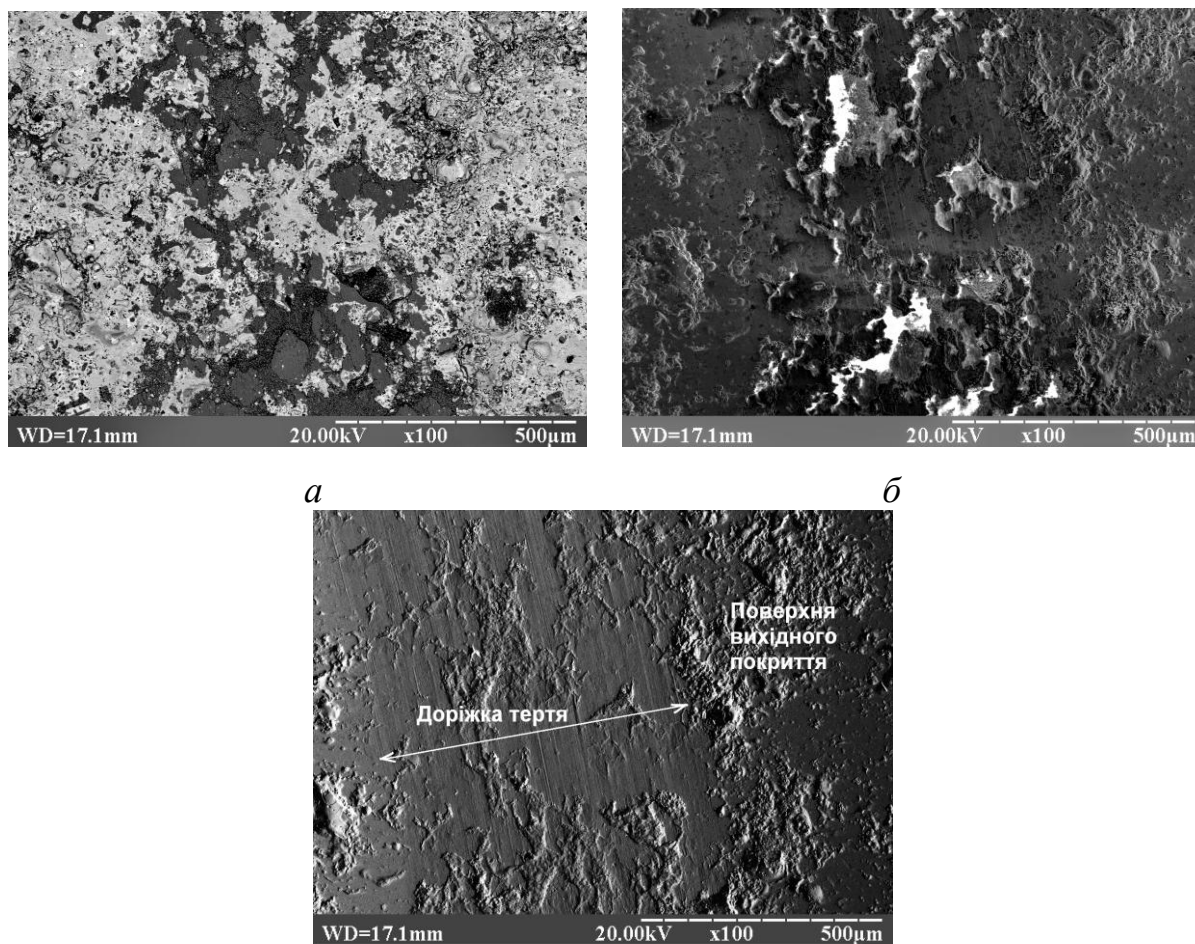
а, б – вигляд зверху; *в* – поперечний переріз

Рисунок 5.8.4 – Поверхня тертя плазмового покриття NiCrBSiC (ПГ-СРЗ) після триботехнічних випробувань при 400 °С

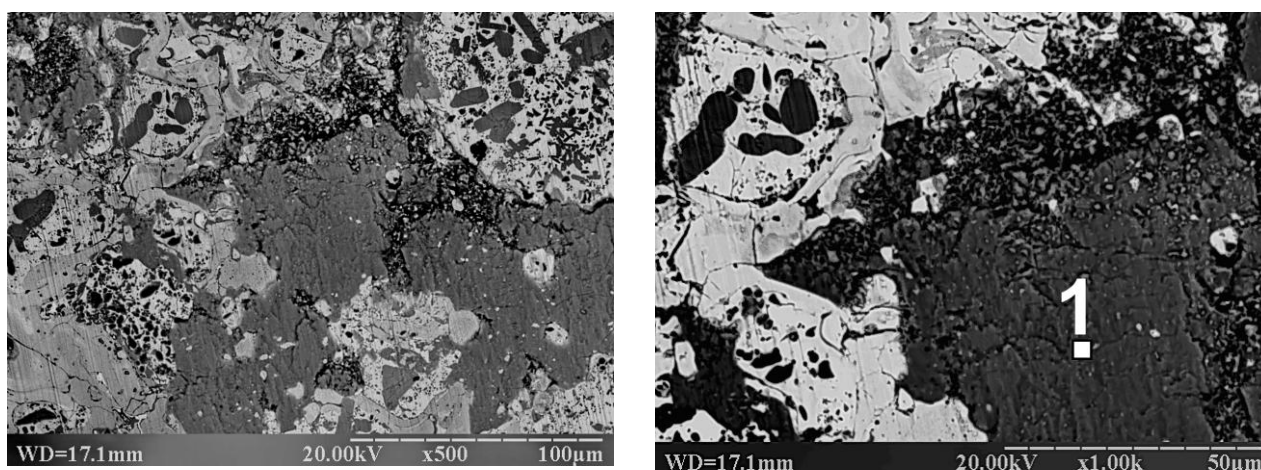
Механізм зношування плазмового покриття НХТБ20 в парі з кулькою Al_2O_3 такий самий як і в парі з покриттям Al_2O_3 за схемою стержень-диск (розділ 4.6.4). В процесі триботехнічних випробувань пари НХТБ20– Al_2O_3 відбувається вигладжування поверхні тертя НХТБ20 за рахунок формування вторинних структур, які сприяють «заліковуванню» дефектів покриття.

З підвищенням температури випробувань до 400 °С формування оксидних плівок на поверхні тертя відбувається більш інтенсивно, що сприяє зниженню коефіцієнту тертя пари НХТБ20– Al_2O_3 (рис. 5.8.1 б). За даними МРСА вторинні структури на поверхні тертя НХТБ20 містять значну кількість кисню (38 ат.%), нікелю (28 ат.%), алюмінію (20 ат.%), а також деяку кількість титану (6 ат.%), хрому (5 ат.%) і кремнію (2 ат.%) (рис. 5.8.6, спектр 1). На основі отриманих даних можна зробити висновок, що процес формування вторинних структур на поверхні тертя покриття НХТБ20 відбувається за участю матеріалу контртіла Al_2O_3 . В процесі тертя пари НХТБ20– Al_2O_3 відбувається окиснення поверхонь контактуючих тіл, утворення частинок зносу, які під дією тертя потрапляють в западини на поверхні покриття НХТБ20. При цьому частинки зносу виносяться з зони контакту, накопичуються в впадинах на поверхні покриття НХТБ20 і поступово заповнюють їх. Під дією високих температур та навантажень відбувається «триботехнічне спікання» частинок зносу в оксидну плівку, яка заліковує дефекти поверхні тертя покриття НХТБ20 та захищає поверхні тертя від ушкоджень. Як було показано вище (розділ 4.6.4), формування оксидних плівок відбувається як на поверхні тертя покриття НХТБ20, так і на поверхні контртіла Al_2O_3 .

Разом з тим слід зазначити, що з підвищенням температури спостерігається незначне підвищення інтенсивності зношування пари тертя НХТБ20– Al_2O_3 . Можна припустити, що це обумовлено особливостями окиснення матеріалу НХТБ20 та властивостями вторинних структур, що формуються на поверхнях тертя покриття НХТБ20.



а – в відбитих електронах; *б* – у вторинних електронах; *в* – топографія
 Рисунок 5.8.5 – Загальний вигляд поверхні тертя плазмового покриття НХТБ20
 після триботехнічних випробувань при 200 °С

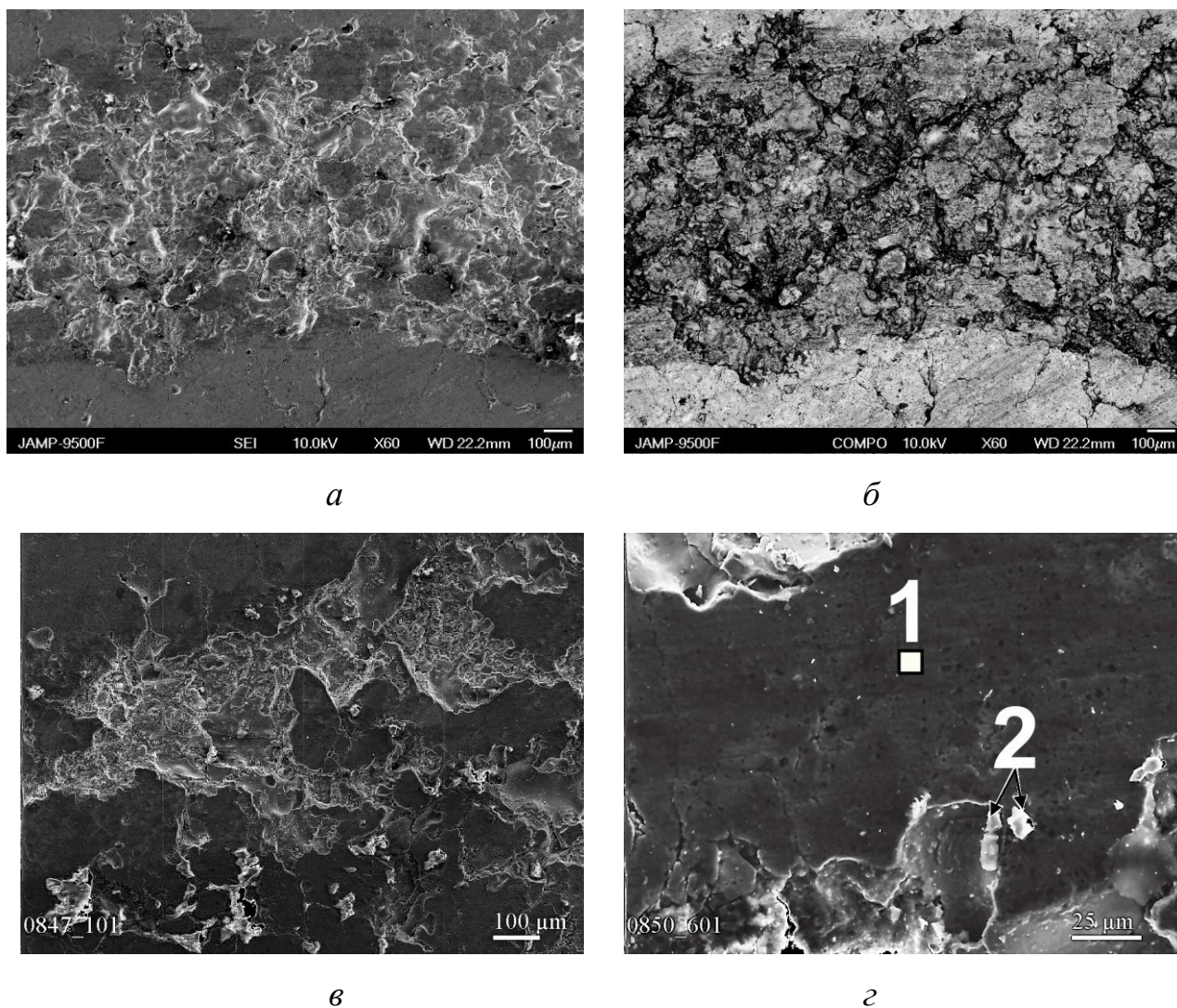


а – загальний вигляд; *б* – зона формування вторинних структур
 Рисунок 5.8.6 – Поверхня тертя плазмового покриття НХТБ20
 після триботехнічних випробувань при 400 °С

Отже, в парі тертя НХТБ20– Al_2O_3 реалізується окиснювальний механізм зношування, який полягає в формуванні на поверхнях тертя захисних оксидних плівок, які сприяють «заліковуванню» дефектів та захищають поверхні тертя від ушкоджень.

При дослідженні поверхні тертя плазмового покриття ФХТБ20 на основі самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC після триботехнічних випробувань при температурі 20 °C було виявлено численні пошкодження в вигляді каверн, утворених внаслідок крихкого руйнування матеріалу покриття. На окремих ділянках покриття ФХТБ20, що не зазнали крихкого руйнування, методом МРСА було виявлено формування складних оксидів, до складу яких входить переважно кисень, залізо, нікель, титан та бор (рис. 5.8.6, спектр 1). Частинки зносу, виявлені на поверхні покриття ФХТБ20, складаються в основному з нікелю, оксиду та бору (рис. 5.8.6, спектр 2). Можна припустити, що в даному випадку значна кількість твердих сполук в структурі покриття ФХТБ20 обумовлює високу твердість та недостатню пластичність матеріалу покриття, що призводить до крихкості матеріалу покриття під дією високих контактних навантажень в зоні тертя. На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що в процесі тертя плазмового покриття ФХТБ20 в парі з контртілом Al_2O_3 при кімнатній температурі домінує абразивний механізм зношування, пов'язаний з крихким руйнуванням покриття ФХТБ20 та пошкодженням контактуючих поверхонь частинками зносу.

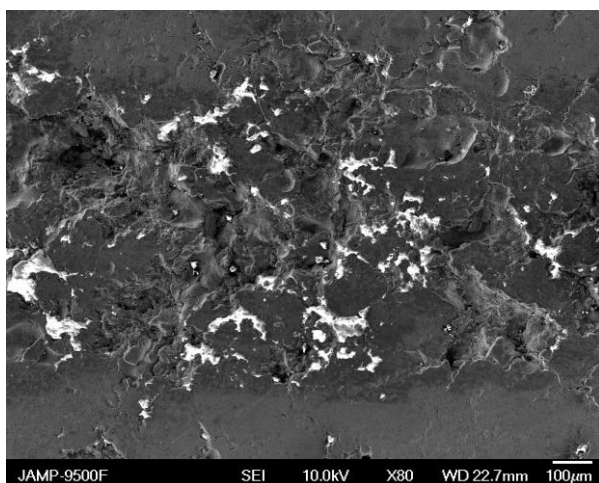
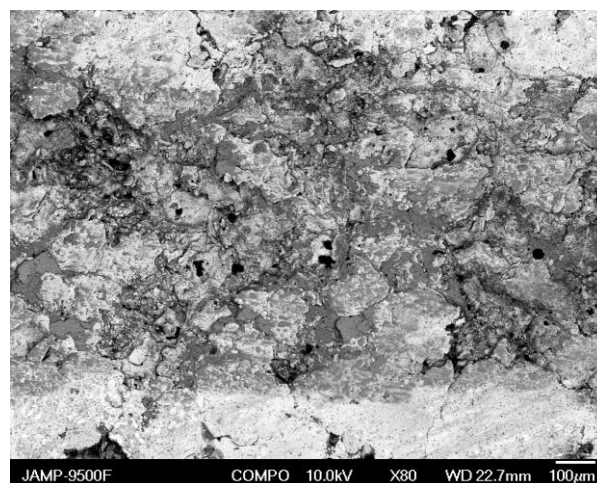
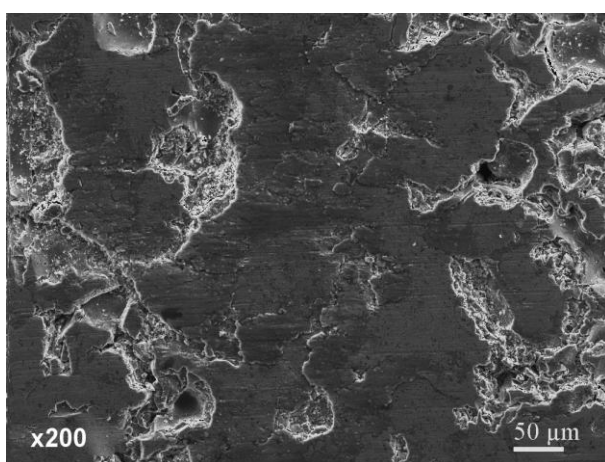
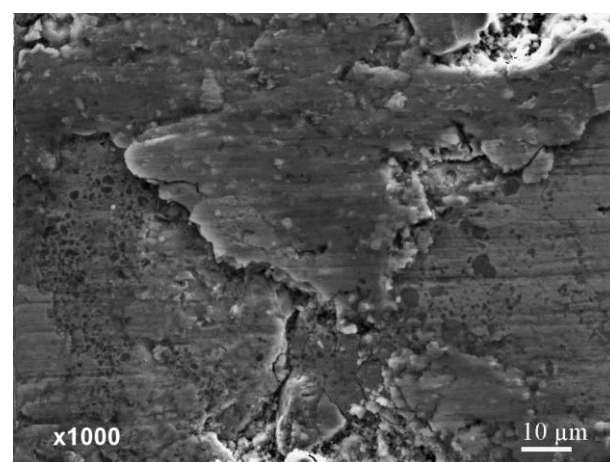
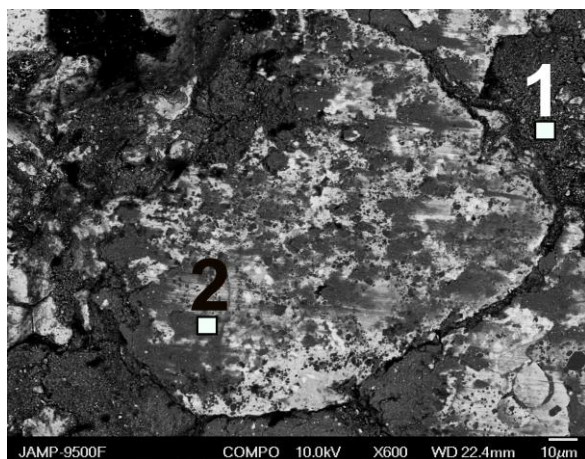
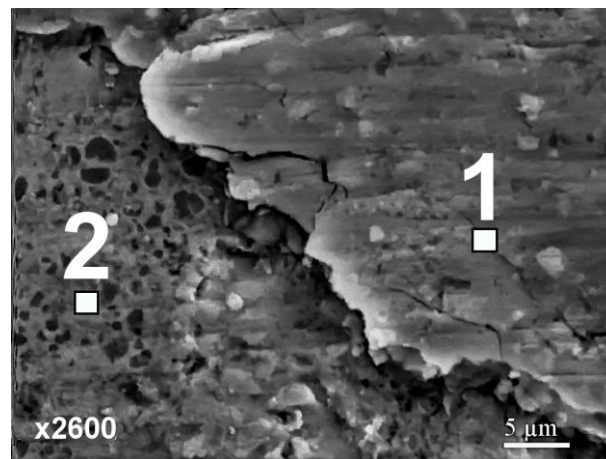
Зі збільшенням температури випробувань кількість дефектів на поверхні тертя покриття ФХТБ20 зменшується. На доріжках тертя плазмового покриття ФХТБ20 після випробувань при температурі 200 °C також було виявлено характерний рельєф в вигляді численних впадин (рис. 5.8.7). Разом з тим по всій поверхні тертя плазмового покриття ФХТБ20 можна спостерігати утворення вторинних структур, які сприяють вигладжуванню рельєфу покриття шляхом «заліковування» дефектів (рис. 5.8.7 *г, д, е*). Методом МРСА на поверхні тертя ФХТБ20 після триботехнічних випробувань при температурі 200 °C було виявлено формування оксидних плівок складного компонентного складу



а, б – загальний вигляд доріжки тертя; *в* – зона руйнувань;
г – зона формування вторинних структур

Рисунок 5.8.6 – Поверхня тертя плазмового покриття ФХТБ20
після триботехнічних випробувань при 20 °С

(рис. 5.8.7 *д, е*, спектр 1). В процесі тертя оксидні плівки пластично поширюються по поверхні покриття ФХТБ20, а отже запобігають контакту покриття з контртілом і таким чином запобігають його ушкодженню. Під дією контактних навантажень оксидні плівки зазнають руйнування внаслідок чого утворюються продукти зносу в вигляді оксидів заліза, нікелю, титану, бору (рис. 5.8.7 *д, е*, спектр 1). Частинки зносу потрапляють у впадини на поверхні покриття ФХТБ20, накопичуються і під дією високої температури та контактного навантаження «припікаються», формуючи суцільну плівку вторинних структур.

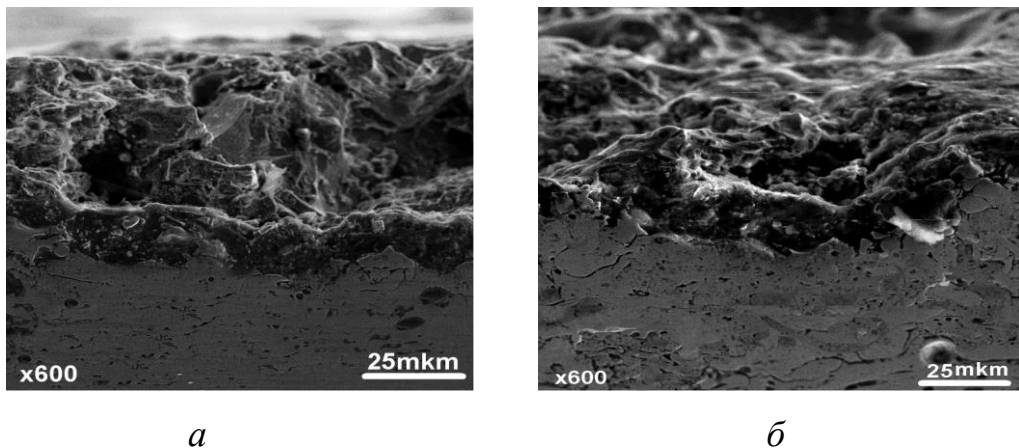
*a**б**в**г**д**е*

a, б, в – загальний вигляд доріжки тертя; *г, д, е* – зона формування вторинних структур

Рисунок 5.8.7 – Поверхня тертя плазмового покриття ФХТБ20 після триботехнічних випробувань при 200 °С

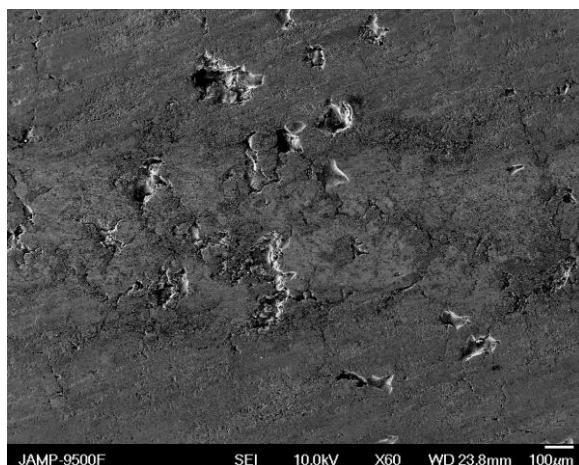
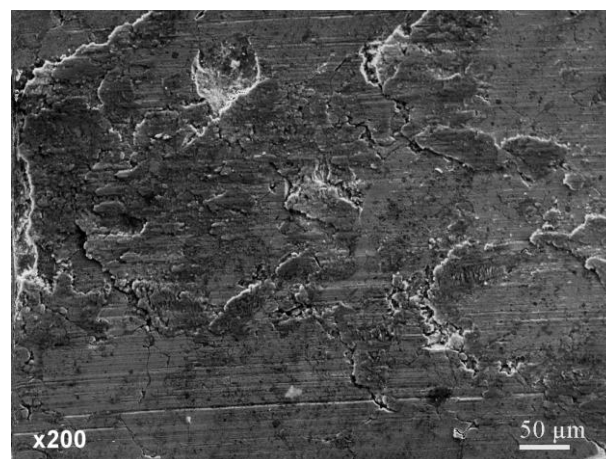
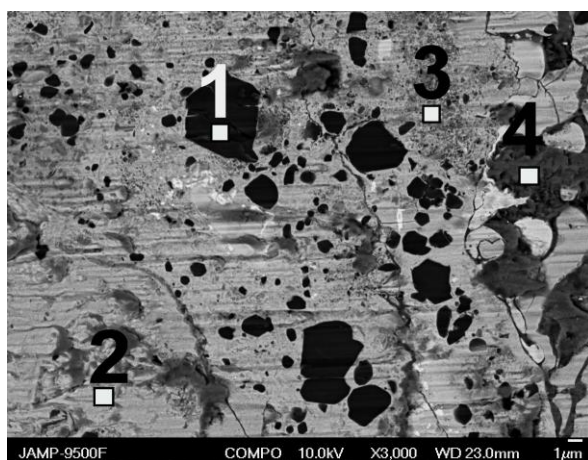
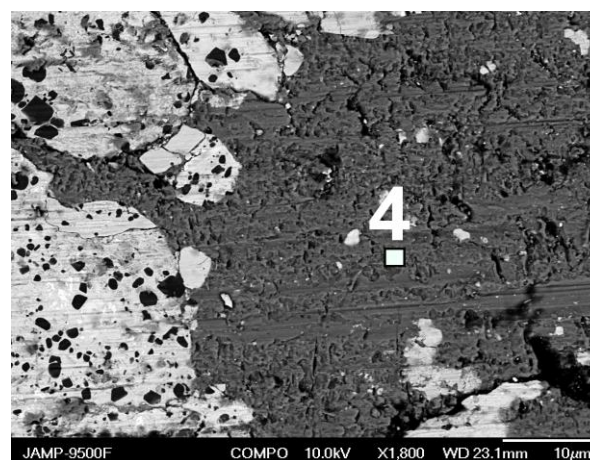
Формування вторинних структур в вигляді оксидних плівок сприяє збільшенню площі контакту поверхонь тертя, а отже і зменшенню питомого навантаження. Крім цього, утворення таких вторинних структур гальмує процеси подальшого крихкого руйнування покриття ФХТБ20 та екранує механічний та термічний впливи на поверхню покриття в процесі тертя, що сприяє зменшенню інтенсивності зношування та коефіцієнтів тертя (рис. 5.8.1).

З підвищенням температури до 400 °С пластичність матеріалу покриття ФХТБ20 збільшується і механізм зношування, пов'язаний з крихким руйнуванням покриття стає менш вираженим (рис. 5.8.8), тоді як процеси формування вторинних структур на поверхні тертя плазмового покриття ФХТБ20 інтенсифікуються (рис. 5.8.9 *а, б, в*). Поверхня тертя плазмового покриття ФХТБ20 характеризується досить рівномірним вигладженим рельєфом та відсутністю значних дефектів в вигляді виривів. При цьому на доріжках тертя покриття ФХТБ20 після триботехнічних випробувань при 400 °С було встановлено формування суцільного шару вторинних структур, який покриває всю поверхню тертя ФХТБ20 (рис. 5.8.9. *а, б*). За даними МРСА вторинні структури на поверхні тертя ФХТБ20 містять значну кількість оксигену (57 ат.%), нікелю (9 ат.%), заліза (9 ат.%), бору (9 ат.%) а також деяку кількість титану (4 ат.%), хрому (4 ат.%) і кремнію (2 ат.%) (рис. 5.8.9, спектр 4), що свідчить про утворення оксидних плівок в процесі тертя.



а – при 200 °С; *б* – при 400 °С

Рисунок 5.8.8 – Поперечний переріз покриття ФХТБ20 після триботехнічних випробувань

*a**б**в**г*

a, б – загальний вигляд доріжки тертя; *в, г* – зона формування вторинних структур

Рисунок 5.8.9 – Поверхня тертя плазмового покриття ФХТБ20

після триботехнічних випробувань при 400 °С

Таблиця 5.8.1 – Хімічний аналіз поверхні тертя покриття ФХТБ20 після

триботехнічних випробувань в парі тертя з Al_2O_3 при 400 °С

	Хімічний склад, ат. %									Фаза
	B	Al	C	O	Ni	Cr	Ti	Fe	Si	
№1	57.7	-	1.3	3.1	0.8	48.8	37.1	0.8	-	Диборид титану
№2	6.3	-	6.7	6.5	36.7	9.6	3.6	22.8	3.6	Матриця на основі Ni
№3	4.1	-	3.1	36.4	21.6	6.2	6.2	17.5	1.4	Матриця на основі Ni
№4	9.1	0.13	3.3	57.4	9.4	4.2	4.1	9.7	1.3	Вторинна структура

З аналізу поверхні тертя плазмового покриття ФХТБ20 в характеристичному випроміненні (рис. 5.8.10) можна зробити висновок, що продукти трибоокиснення заповнюють впадини і таким чином зменшують кількість дефектів на поверхні тертя.

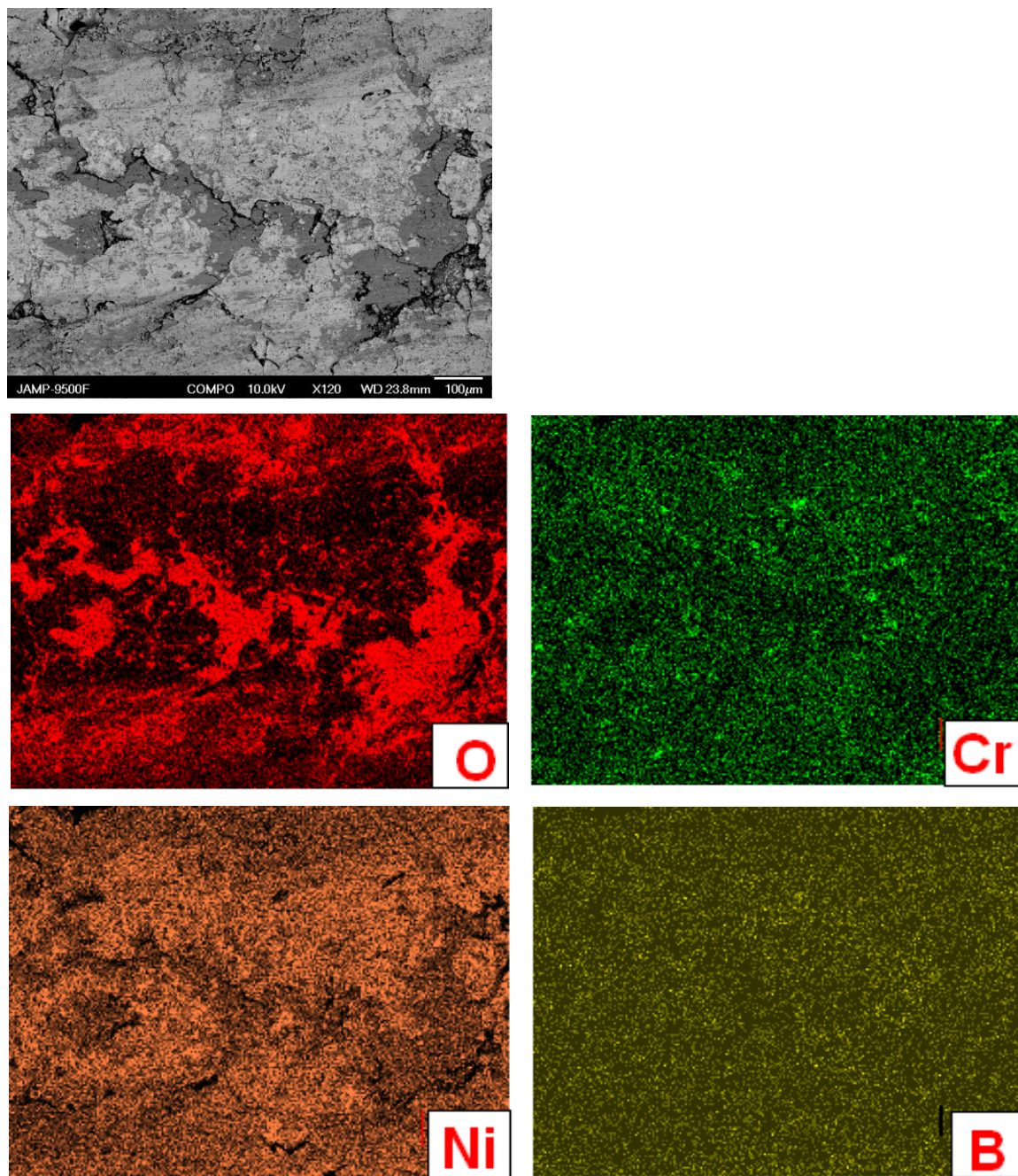


Рисунок 5.8.10 – Поверхня тертя покриття ФХТБ20 після триботехнічних випробувань при 400 °С в характеристичному випроміненні

Отже, при підвищенні температури триботехнічних випробувань від 20 до 400 °С відбувається зміна домінуючого механізму зношування від абразивного до окиснювального. Зі збільшенням температури підвищується пластичність матеріалу металеві матриці покриття та водночас зменшується крихкість. Підвищення температури випробувань також сприяє більш інтенсивному протіканню процесів трибоокиснення та формування на поверхнях тертя вторинних структур в вигляді захисних оксидних плівок. В процесі тертя плазмового покриття ФХТБ20 при підвищених температурах (400 °С) реалізується окиснювальний механізм зношування, який полягає в утворенні та руйнуванні оксидних плівок з подальшим накопиченням продуктів зносу в вигляді оксидів в впадинах, що сприяє "самозаліковуванню" дефектів поверхні тертя внаслідок чого зменшується інтенсивність зношування покриття.

Механізм зношування плазмового та детонаційного покриття ФХБ20 на основі самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC з добавками 20% CrB₂ подібний до механізму зношування плазмових покриттів НХТБ20 та ФХТБ20.

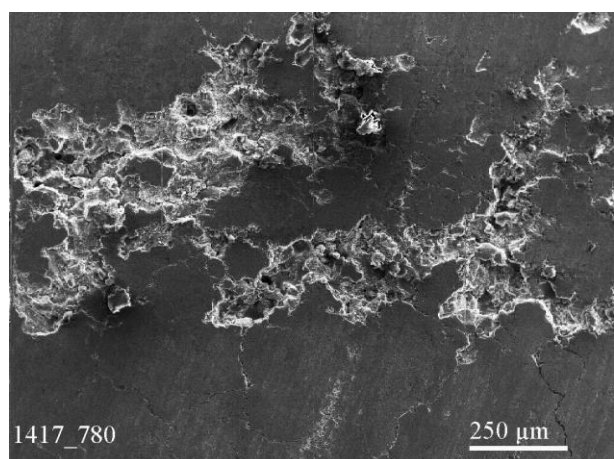
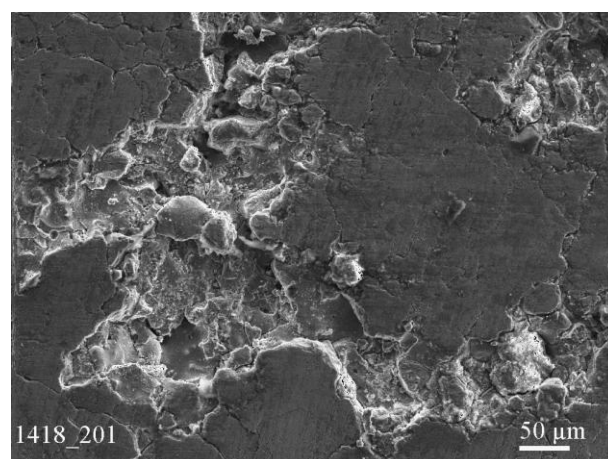
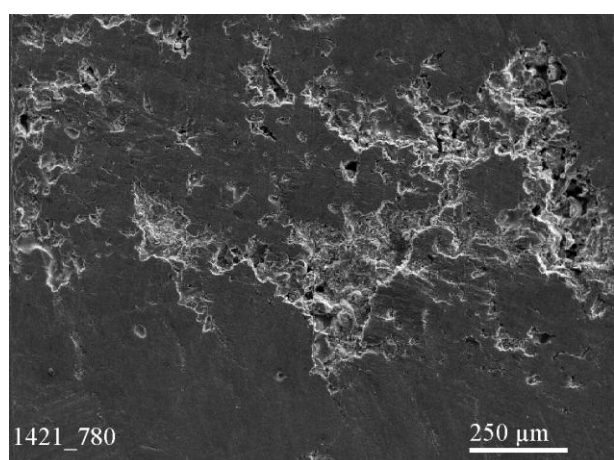
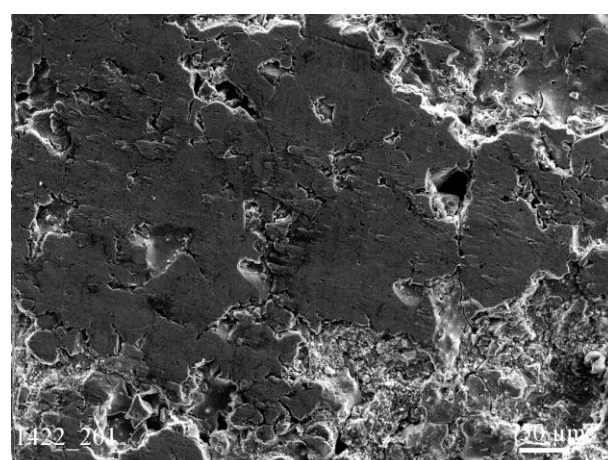
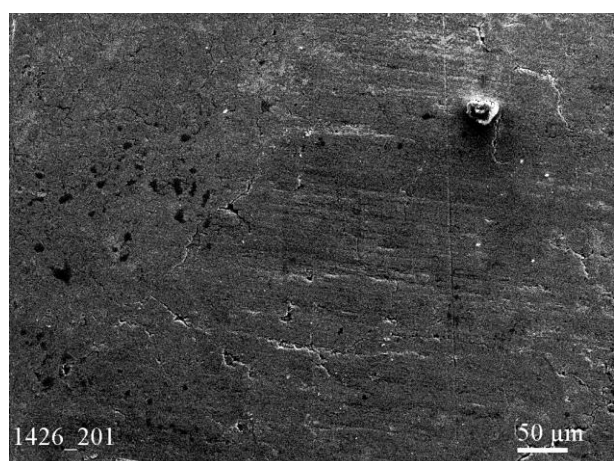
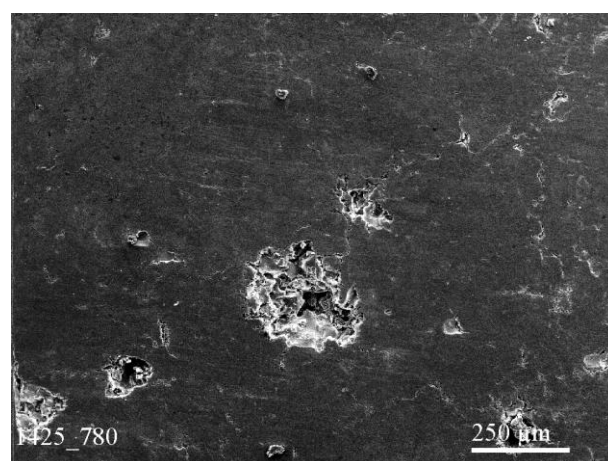
При дослідженні доріжок тертя на поверхні тертя плазмового покриття ФХБ20 після триботехнічних випробувань при температурі 20°С було виявлено численні пошкодження в вигляді каверн, утворених внаслідок крихкого руйнування матеріалу покриття (рис. 5.8.11 *а, б*). Внаслідок досить великого розміру та твердості частинки боридів зазнають крихкого руйнування під дією високих контактних навантажень в процесі тертя. Частинки боридів, що викришилились з матриці потрапляють в зону контакту спряжених тіл і за рахунок високої твердості діють як абразив по відношенню до поверхні покриття, що призводить до подальшого пошкодження. При підвищенні температури до 200 °С пошкодження на поверхні покриття ФХБ20 стають менш вираженими (рис. 5.8.11 *в, з*). На поверхні тертя плазмового покриття ФХБ20 після триботехнічних випробувань при 400 °С було виявлено лише локальні ушкодження (рис. 5.8.11 *д, е*).

При збільшенні температури випробувань підвищується пластичність, що закономірно призводить до зменшення крихкості матеріалу. Тому, імовірно, в

даному разі підвищення температури випробувань призводить до зменшення ушкоджень поверхні плазмового покриття внаслідок зменшення крихкого руйнування і викришування твердих зерен тугоплавких боридів.

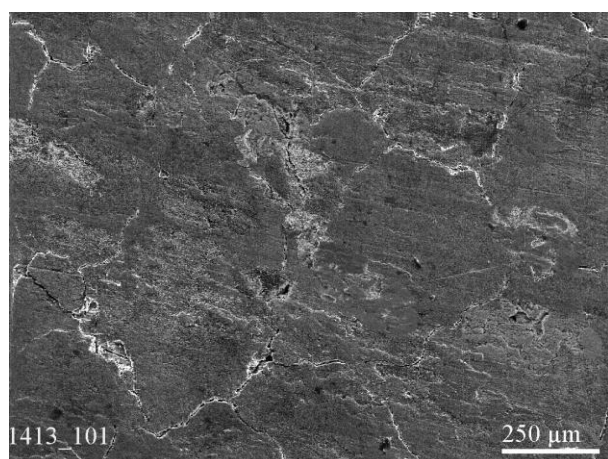
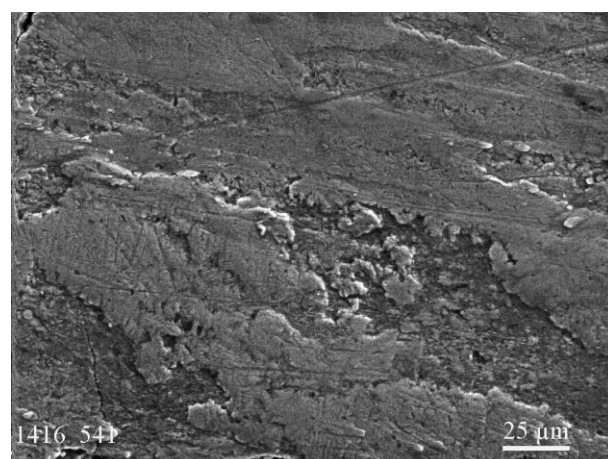
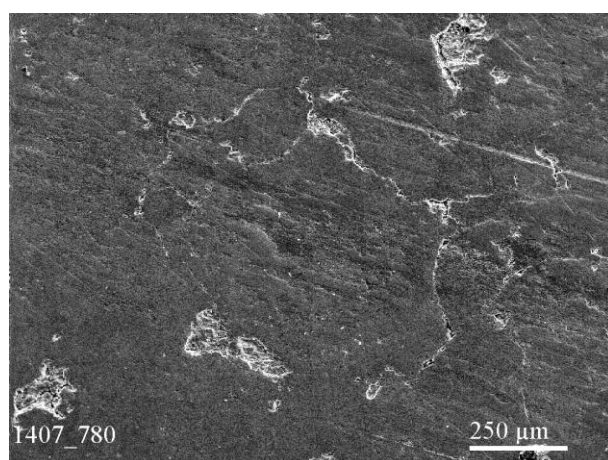
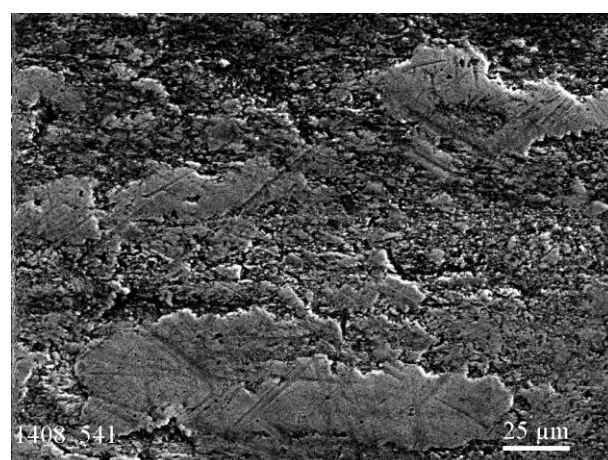
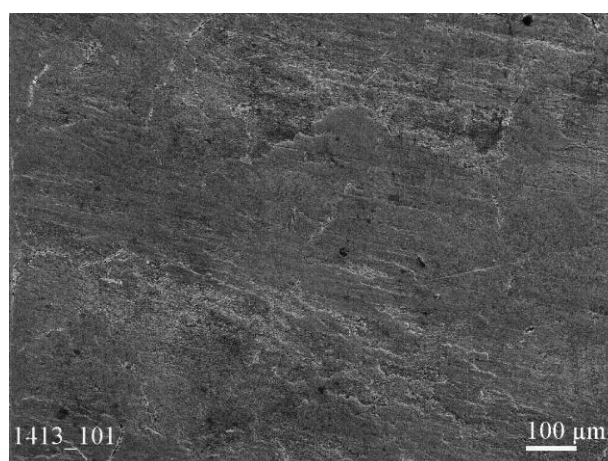
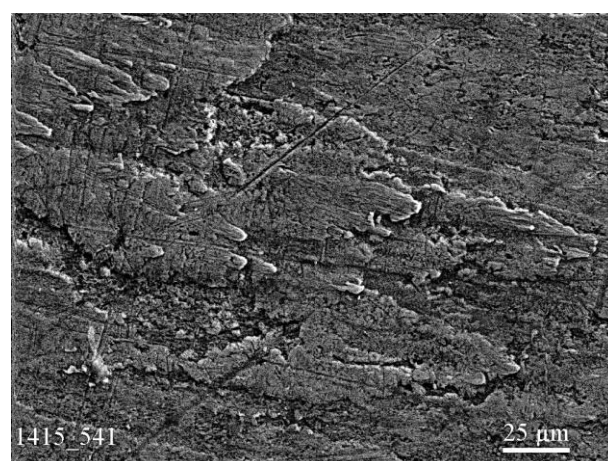
Проте, слід зазначити, що з підвищенням температури підвищення зносостійкості не спостерігалось (рис. 5.8.1). При дослідженні механізмів зношування плазмових покриттів НХТБ20 та ФХТБ20 було встановлено, що зі збільшенням температури випробувань провідну роль починають відігравати процеси трибоокиснення, пов'язані з формуванням та руйнуванням оксидних плівок на поверхнях тертя. На поверхні тертя плазмового покриття ФХБ20 після триботехнічних випробувань при 200 °С та 400 °С також було виявлено формування вторинних структур в вигляді оксидної плівки, що складається з оксидів заліза, нікелю, хрому, кремнію та бору. Це свідчить про реалізацію окиснювального механізму зношування плазмових покриттів при підвищених температурах. Таким чином, в процесі тертя ковзання без мастила плазмового покриття ФХБ20 на основі самофлюсівного сплаву з добавками бориду хрому домінуючим механізмом зношування є абразивний та окиснювальний.

На поверхнях тертя детонаційного покриття ФХБ20 також було виявлено одиничні каверни, розмір яких значно менший в порівнянні з плазмовим покриттям ФХБ20 (рис. 5.8.12). На поверхні детонаційного покриття ФХБ20 після триботехнічних випробувань при 20 та 200 °С спостерігаються тріщини та сліди відшарування. В даному разі відбувається втрата окремих фрагментів покриттів, спричинена крихким руйнуванням по межах ламелей. При підвищенні температури до 400 °С пластичність детонаційного покриття ФХБ20 збільшується і механізм зношування, пов'язаний з крихким руйнуванням покриття стає менш вираженим. Разом з тим, як і випадку з плазмовим покриттям ФХБ20, на поверхні тертя детонаційного покриття ФХБ20 було виявлено наявність оксидної плівки. Формування оксидних плівок на поверхнях тертя запобігає адгезійній взаємодії з матеріалом контртіла і таким чином зменшує пошкодження поверхонь покриття, а отже і зменшує інтенсивність зношування [184, 341].

*a**б**в**г**д**е*

a, б – при 20 °C; *в, г* – 200 °C; *д, е* – 400 °C

Рисунок 5.8.11 – Поверхня плазмового покриття ФХБ20 після триботехнічних випробувань

*a**б**в**г**д**е*

a, б – при 20 °С; *в, г* – 200 °С; *д, е* – 400 °С

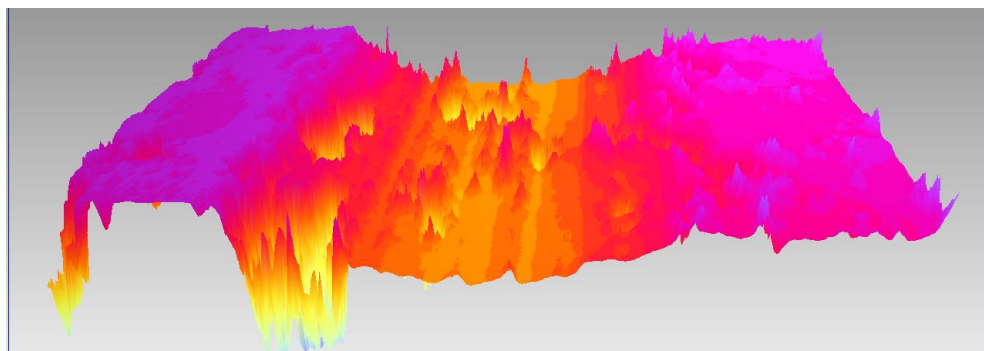
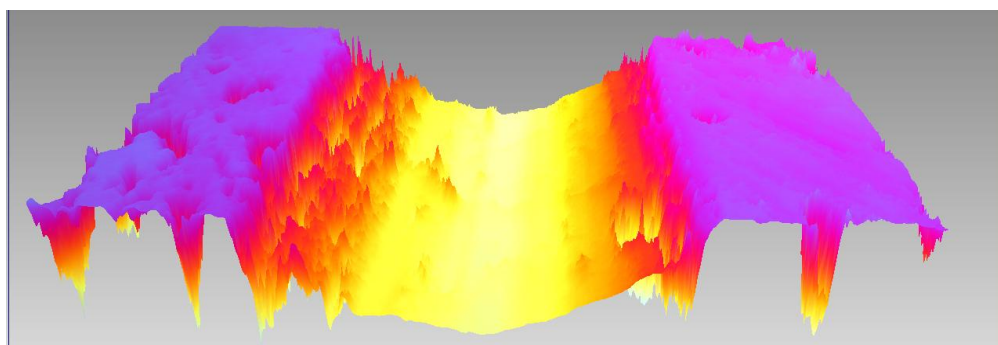
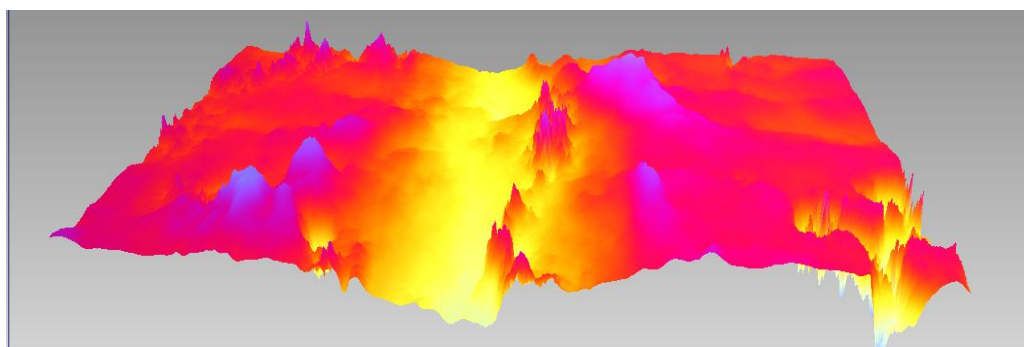
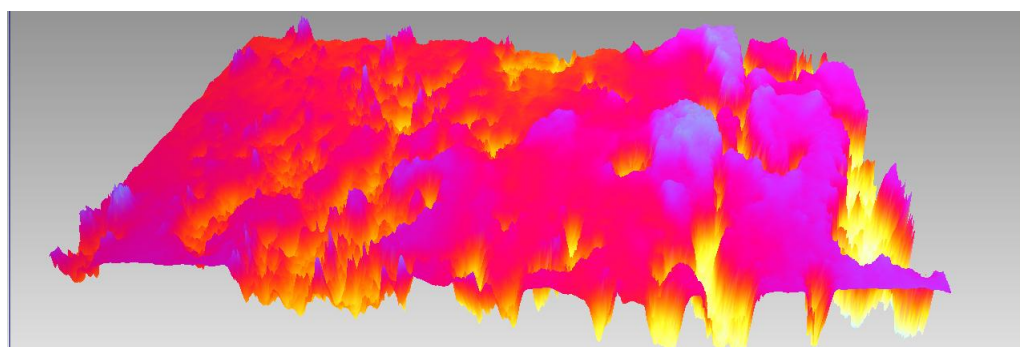
Рисунок 5.8.12 – Поверхня детонаційного покриття ФХБ20 після триботехнічних випробувань

Таким чином, при температурі триботехнічних випробувань 20 та 200 °С домінуючим механізмом зношування плазмових та детонаційних покриттів ФХБ20 є абразивний, що пов'язано з крихкістю матеріалу покриттів. При температурі 400 °С основним механізмом зношування плазмових та детонаційних покриттів ФХБ20 є окиснювальний, пов'язаний з утворенням і руйнуванням оксидних плівок на поверхнях тертя.

Процеси тертя та зношування відбуваються на фоні підвищених градієнтних співвідношень температури, навантажень, концентрації легуючих елементів та дефектів поверхонь покриттів і являють собою складну сукупність фізико-хімічних явищ. Різницю в механізмах зношування газотермічних покриттів з серійних порошоків ПГ-Ж14 і ПГ-СР3 та з розроблених композиційних порошоків НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 можна пояснити відмінностями їх структурно-фазового складу.

На інтенсивність зношування газотермічних покриттів впливають, перш за все, розмір та кількість твердих боридних частинок в структурі покриттів, що обумовлено комбінованим впливом твердості боридів та пластичності металевої матриці. Розмір боридів та карбідів хрому в структурі покриттів з серійних порошоків ПГ-Ж14 та ПГ-СР3 становить до 1 мкм (рис. 5.6.2 *а, б*). Внаслідок малих розмірів частинки зміцнюючих фаз в структурі покриттів FeNiCrBSiC та NiCrBSiC не можуть ефективно запобігати інтенсивній пластичній деформації поверхневих шарів покриття в процесі тертя, що, в свою чергу, призводить до розвитку процесів адгезійної взаємодії та відшарування фрагментів покриття по ламелях.

З підвищенням температури триботехнічних випробувань збільшується пластичність матеріалу покриттів, а отже збільшується глибина деформування поверхневого шару покриття, що призводить до значних пошкоджень поверхонь тертя і, як наслідок, до збільшення їх зносу. На рис. 5.8.13 *а і б* наведено 3D профіль доріжки тертя на поверхні тертя покриття FeNiCrBSiC після триботехнічних випробувань при 200 та 400 °С, з аналізу яких можна

*a**б**в**г*

a – FeNiCrBSiC при 200 °C; *б* – FeNiCrBSiC при 400 °C;

в – FeNiCrBSiC, 200 °C; *г* – FeNiCrBSiC, 400 °C;

Рисунок 5.8.13 – 3D профіль доріжки тертя на поверхні плазмових покриттів

відмітити, що при підвищенні температури глибина доріжки тертя покриття FeNiCrBSiC збільшується майже вдвічі. Це узгоджується з результатами вимірювання інтенсивності зношування (рис. 5.8.1). Слід зазначити, що на поверхнях тертя покриттів FeNiCrBSiC та NiCrBSiC відбуваються супутні процеси трибоокиснення, про що свідчать результати МРСА, але за рахунок значної деформації поверхневих шарів оксидні плівки не працюють.

Додавання частинок тугоплавких боридів до самофлюсівних евтектичних сплавів призводить до суттєвого зміцнення структури внаслідок утворення високотвердих складних боридних фаз під час процесу спікання композиційних матеріалів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20. За рахунок збільшення вмісту і розміру твердих боридів покриття з розроблених композиційних матеріалів не схильні до інтенсивної пластичної деформації при високих температурах. При триботехнічних випробуваннях при 20 °С зношування покриттів відбувається внаслідок крихкого руйнування складних боридних фаз. В процесі тертя ковзання частинки боридів розміром до 20 мкм під дією високих контактних навантажень в зоні тертя руйнуються, що призводить до їх видалення з матриці. Частинки боридів потрапляючи в зону контакту двох тіл, виконують роль абразиву, сприяючи тим самим подальшим процесам крихкого руйнування. Отже, зносостійкість покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 при 20 °С визначається в основному фізико-механічними властивостями.

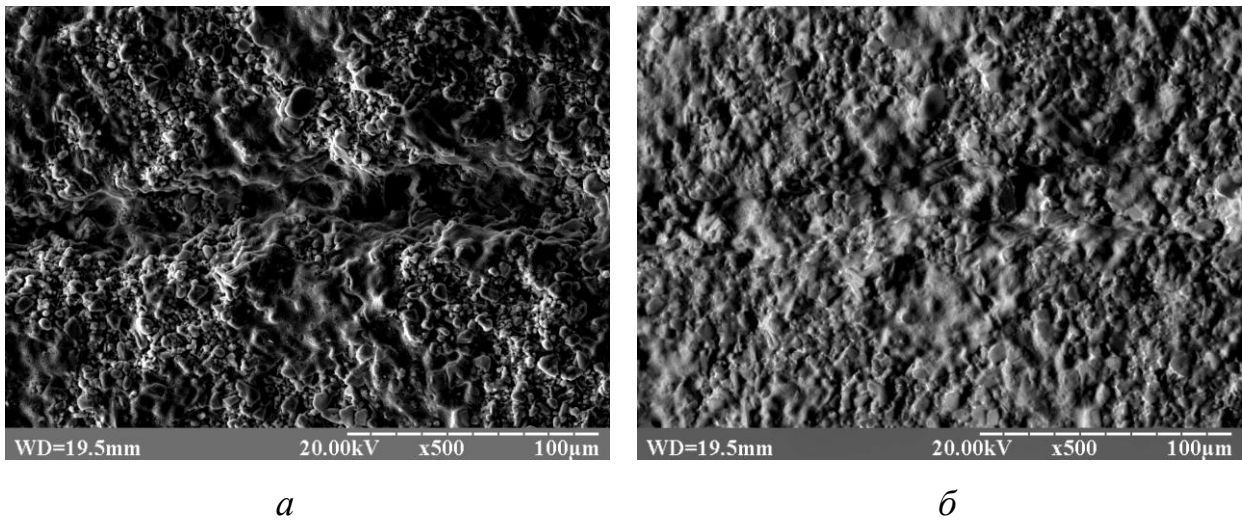
Зі збільшенням температури до 200 °С процеси зношування покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20, пов'язані з крихким руйнуванням зменшуються внаслідок збільшення пластичності матеріалу покриття. Разом з тим більш інтенсивно починають відбуватися процеси трибоокиснення, що призводить до формування на поверхнях тертя газотермічних покриттів з розроблених композиційних матеріалів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 вторинних структур в вигляді оксидів.

При збільшенні температури до 400 °С відбувається зміна механізму зношування покриттів з розроблених композиційних матеріалів: провідну роль в процесах зношування відіграють процеси трибоокиснення. При цьому на

поверхнях тертя покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 формуються оксидні плівки складного компонентного складу, що підтверджується даними МРСА (рис.5.8.9, табл. 5.8.1). Крім того, на поверхнях тертя покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 після триботехнічних випробувань при 400 °С можна спостерігати локальне формування суцільних вторинних структур, що формуються з частинок зносу і являють собою суміш оксидів (рис. 5.8.6, 5.8.9).

Отже, при триботехнічних випробуваннях покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 при 400 °С реалізується окиснювальний механізм зношування, який полягає в формуванні на поверхнях тертя вторинних структур в вигляді оксидних плівок. В процесі триботехнічних випробувань оксидні плівки сприяють зменшенню пошкоджень матеріалу покриття та зниженню інтенсивності зношування.

В рамках даної роботи було виконано спробу змоделювати процес руйнування оксидної плівки на поверхні тертя покриттів з розроблених композиційних матеріалів. Для цього зразок композиційного матеріалу ФХТБ20 піддавали окисненню в середовищі повітря при температурі 700 °С протягом 1 години. Після цього по поверхні окисненого зразка проводили індентором з навантаженням 200 г. В якості індентора використовували сталеву кульку діаметром 2.5 мм. На рис. 5.8.14 наведено загальний вигляд треку після одного проходження індентора. Аналізуючи отримане зображення, можна відмітити, що вся поверхня зразка композиційного матеріалу ФХТБ20 покрита суцільною оксидною плівкою значної товщини. Після проходження індентора формується трек зі згладженими краями, при цьому не спостерігається виривів чи слідів крихкого руйнування. На фоні покриття поверхня треку виглядає більш гладкою. Це підтверджує гіпотезу про те, що під дією навантаження в процесі тертя може відбуватися не лише руйнування, а ущільнення оксидної плівки в суцільну вторинну структуру.



a – структура; *б* – топографія

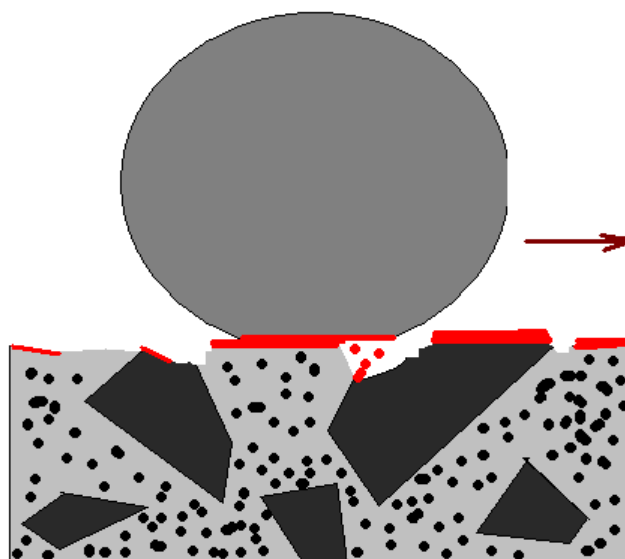
Рисунок 5.8.14 – Загальний вигляд треку після проходження індентора по поверхні покриття ФХТБ20 окисненого протягом 1 години при 700 °С

В процесі триботехнічних випробувань розроблених покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 процес ущільнення оксидів відбувається під одночасною дією механічних та термічних впливів, що сприяє більш швидкому та ефективному процесу формування суцільної оксидної плівки.

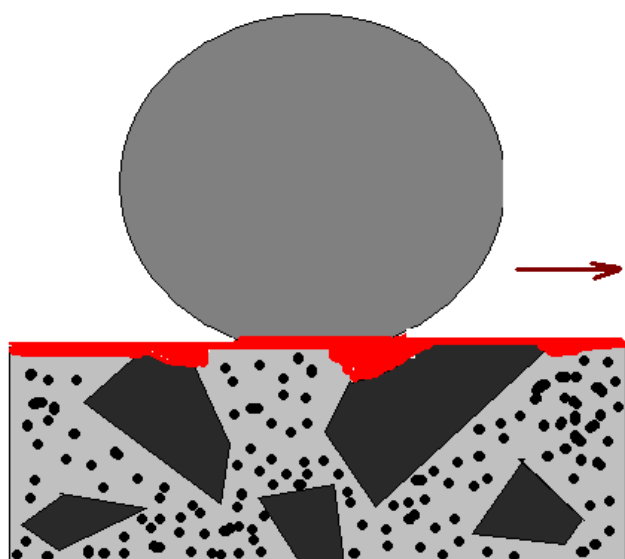
На основі отриманих даних процес зношування покриттів з розроблених композиційних матеріалів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 при 400 °С можна пояснити наступним чином. В зоні контакту двох тіл розвиваються високі температури, що обумовлює інтенсивне окиснення поверхневих шарів покриттів. В результаті взаємодії поверхневих шарів покриття з киснем повітря на поверхнях тертя формуються оксидні плівки складного компонентного складу. При досягненні ними критичної товщини, оксидні плівки руйнуються. Частинки зносу, що при цьому утворюються, потрапляють у впадини, які залишилися на поверхні розроблених покриттів після процесу шліфування, накопичуються там і з часом повністю їх заповнюють. Під дією високих контактних навантажень та температур відбувається «триботехнічне спікання» накопичених частинок зносу в суцільну оксидну плівку.



a



б



в

a – структура вихідного покриття; *б* – початкова стадія тертя;

в – сталий режим тертя

Рисунок 5.8.15 – Схема окиснювального механізму зношування покриттів на основі самофлюсівних сплавів з добавками тугоплавких боридів

Оксидні плівки на поверхнях тертя покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 виконують роль твердого мастила: запобігають контакту матеріалу покриття з контртілом, екранують механічний та термічний впливи при тертя, сприяють збільшенню площі контакту поверхонь тертя та зменшенню питомого навантаження. З наведених на рис. 5.8.13 *в, г* 3D профілограф доріжок тертя покриття ФХТБ20 при 200 і 400 ° С можна побачити, що зі збільшенням температури поверхня покриття вигладжується і фактично не зазнає зносу.

Таким чином, за рахунок збільшення вмісту та розміру твердих частинок складних боридів та карбідів в структурі покриттів на основі самофлюсівних сплавів вдається перейти від адгезійного до окиснювального механізму зношування в умовах тертя ковзання без мастила при високих температурах. В результаті реалізації окиснювального механізму зношування покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 відбувається утворення захисних оксидних плівок та самозаліковування дефектів поверхонь тертя, що призводить до збільшення зносостійкості при підвищених температурах (400 °С) в 2–3 рази в порівнянні з покриттями з серійних порошків самофлюсівних сплавів.

5.9. Електроіскрові покриття ФХТБ20 та ФХБ20 системи FeNiCrBSiC-MeB₂

В рамках дисертаційної роботи досліджено особливості формування електроіскрових покриттів з компактних композиційних матеріалів ФХТБ20 (FeNiCrBSiC+20%TiB₂) (рис. 5.4.1), ФХБ20 (FeNiCrBSiC+20%CrB₂) (рис. 5.4.2) та серійного самофлюсівного сплаву ПГ-Ж14 (FeNiCrBSiC) (рис. 5.2.2).

Оскільки ефективність практичного застосування методу ЕІЛ визначається вибором оптимального питомого часу легування, то в роботі проводили дослідження кінетики масопереносу при електроіскровому легуванні сталі 45 розробленими композиційними матеріалами на установці ALIER-52.

Кінетика масопереносу. З метою виявлення оптимальних режимів легування сталі електродними матеріалами на основі самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC в роботі вивчали кінетику масопереносу на 2, 4 та 6 режимах (табл. 2.5.3.1).

При нанесенні ЕІЛ-покриттів з серійного самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC спостерігається значна ерозія електроду та приріст маси катоду протягом всього часу легування (рис. 5.9.1). На 2 режимі легування найбільш інтенсивний приріст маси катоду спостерігається протягом перших 4 хвилин легування, при цьому ерозія аноду майже в два рази вища. З 5 хвилини легування спостерігається зменшення маси приросту катоду при подальшому збільшенні ерозії аноду, що призводить до зменшення коефіцієнту масопереносу (рис. 5.9.1). Металографічні дослідження поперечного перерізу поверхні катоду після 4 хвилин обробки виявили досить рівномірний легований шар товщиною 100–120 мкм (рис. 5.9.3 а).

Зі збільшенням енергетичних параметрів процесу нанесення ЕІЛ-покриттів з самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC спостерігається збільшення ерозії аноду і приросту маси катоду, а також збільшення коефіцієнту масопереносу. На всіх досліджуваних режимах нанесення ЕІЛ-покриттів FeNiCrBSiC зміна коефіцієнту масопереносу має найбільші значення на перших двох хвилинах, а потім поступово зменшується.

Після 2 хвилин легування на 4 режимі на поверхні сталі було виявлено формування покриття, що складається з глобул висотою до 1 мм (рис. 5.9.3 б). За такого ж часу легування на 6 режимі ЕІЛ-покриття FeNiCrBSiC внаслідок відбувається інтенсифікації процесів руйнування та перенесення матеріалу електроду на поверхні катоду утворюються покриття, що складається з окремих глобул висотою до 2 мм (рис. 5.9.3 в, г). При цьому поверхня ЕІЛ-покриття FeNiCrBSiC характеризується вкрай нерівномірним рельєфом глобулярного типу. Формування глобул при електроіскровому легуванні сталі електродним матеріалом FeNiCrBSiC відбувається внаслідок відділення розплавлених фрагментів аноду та переносу їх на поверхню катоду. За рахунок мікрOMETалургічних процесів, які відбуваються на поверхні катоду під дією значних теплових навантажень, фрагменти розплавленого сплаву приварюються до сталльної підкладки.

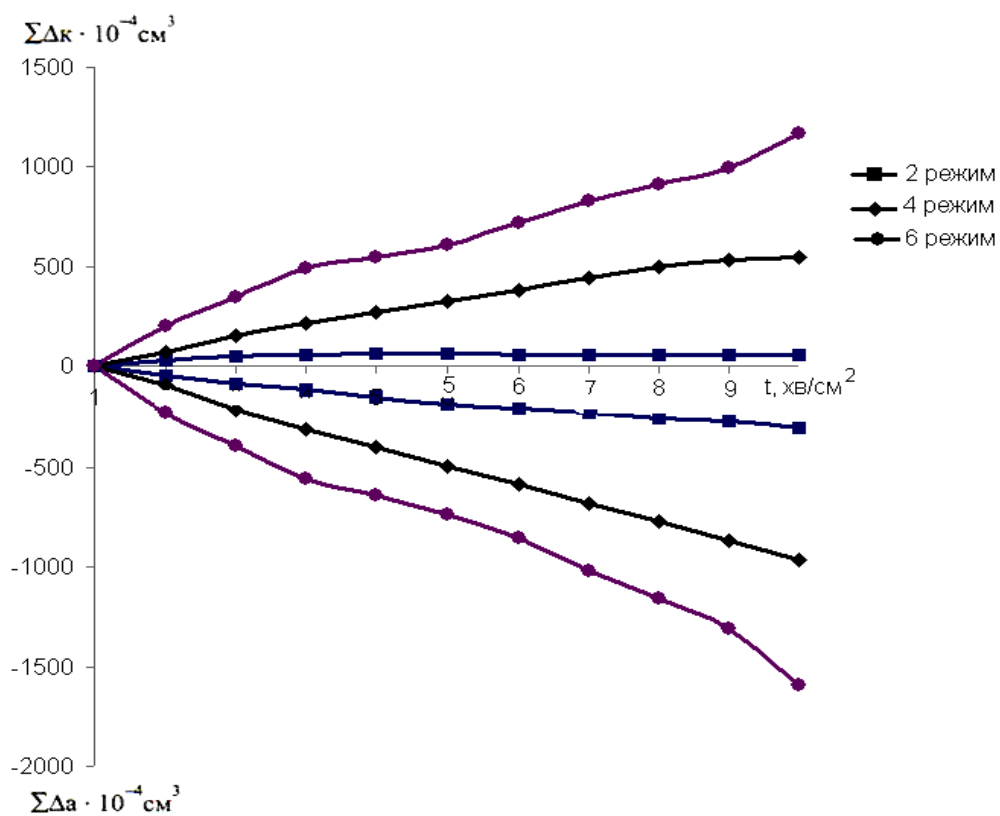


Рисунок 5.9.1 – Сумарний приріст маси катоду та ерозії аноду при ЕІЛ сталі 45 самофлюсівним сплавом FeNiCrBSiC

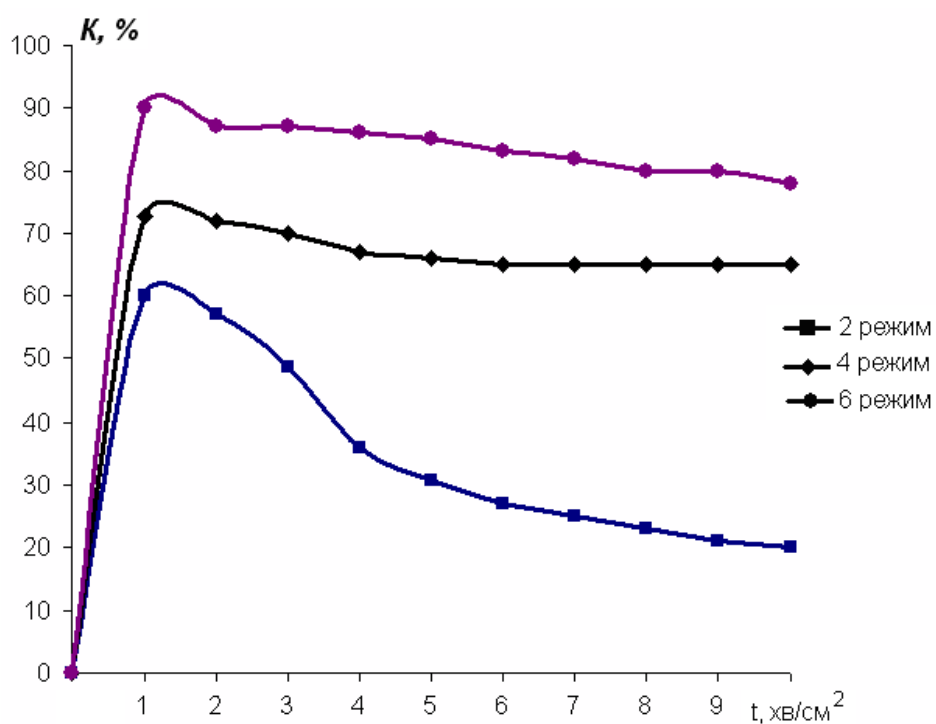
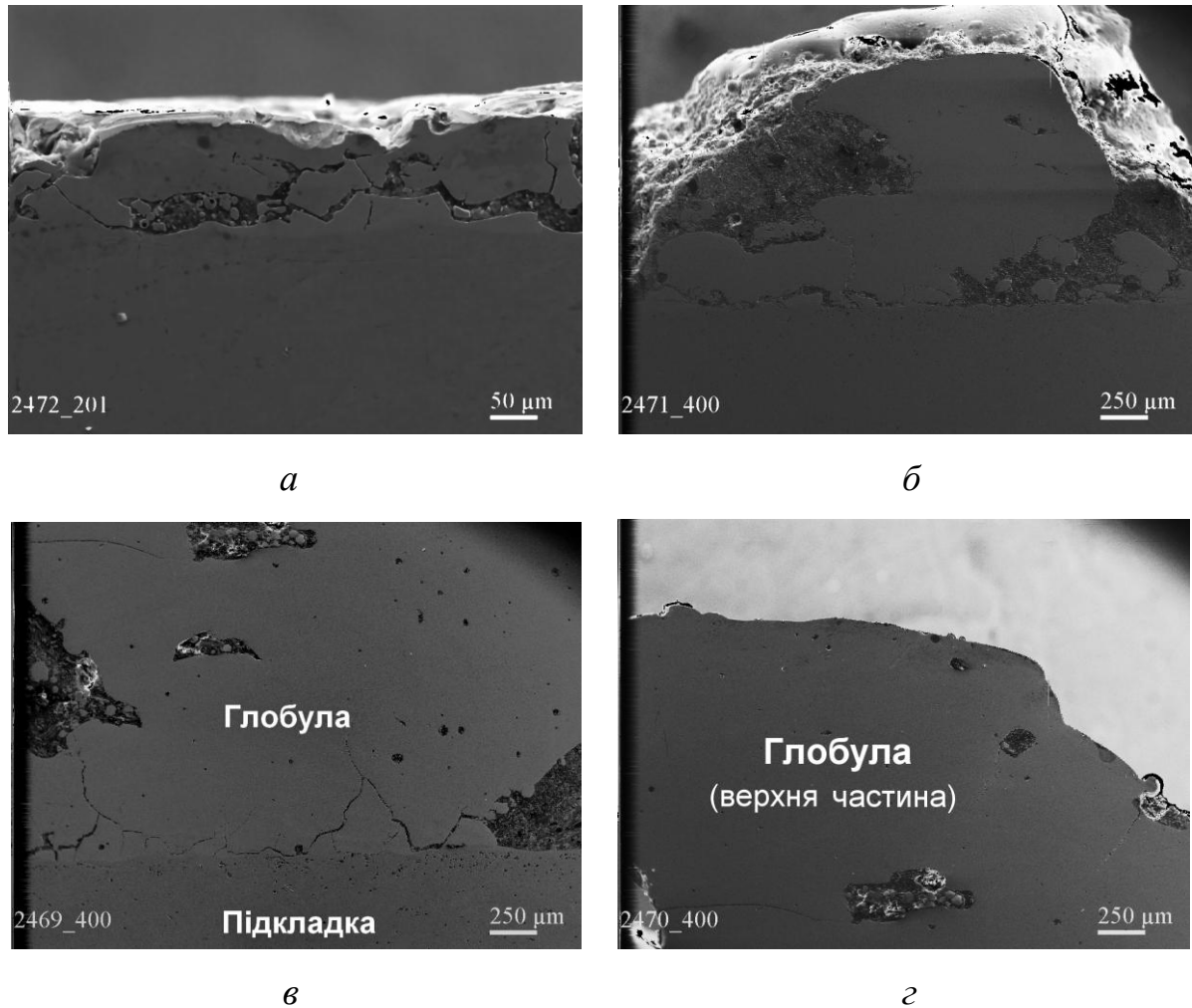


Рисунок 5.9.2 – Коефіцієнт ефективності ЕІЛ сталі самофлюсівним сплавом FeNiCrBSiC



a – на 2 режимі; *б* – на 4 режимі; *в*, *г* – на 6 режимі

Рисунок 5.9.3 – Поперечний переріз ЕІЛ-покриття FeNiCrBSiC на сталі 45 після 2 хвилини легування

Слід відзначити, що на всіх режимах легування на межі легованого шару FeNiCrBSiC та сталевій основи утворюються поперечні та повздовжні тріщини (рис. 5.9.3), які при експлуатації можуть призвести до руйнування покриттів.

Введення до складу самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC добавок тугоплавких боридів TiB₂ та CrB₂ призводить до зменшення ерозії електроду та приросту маси катоду на всіх режимах електроіскрового легування (рис. 5.9.4, рис. 5.9.7). Для покриттів з розроблених електродів ФХТБ20 та ФХБ20 відмічається загальна тенденція процесу ЕІЛ: в перші дві хвилини легування процес

відбувається найбільш інтенсивно, в наступні хвилини ефективність ЕІЛ зменшується.

При електроіскровому легуванні сталі 45 електродним матеріалом ФХТБ20 найбільш інтенсивне руйнування електроду та приріст маси катоду спостерігається протягом перших 2 хвилин процесу. При збільшенні часу легування відбувається подальша ерозія електроду при зменшенні приросту маси катоду. Зокрема, на 6 режимі легування ерозія електроду фіксували ерозію електроду протягом всього часу легування (10 хв.), в той час як приріст маси катоду – лише на перших 3 хвилинах.

Максимальне значення коефіцієнту масопереносу K також досягається на перших двох хвилинах легування (рис. 5.9.5). Слід відзначити, що збільшення енергетичних параметрів процесу нанесення ЕІЛ-покривів призводить до суттєвого підвищення коефіцієнту масопереносу: на 2 режимі максимальне значення K становить лише 24%, тоді як на 4 та 6 режимах сягає 78 та 72 % відповідно.

Залежність зміни коефіцієнту масопереносу K від часу легування свідчить про стадійність процесу нанесення ЕІЛ-покривів електродним матеріалом ФХТБ20. На першому етапі протягом перших 2–3 хвилин високі значення K обумовлено інтенсивним масопереносом продуктів електроерозії аноду при відсутності вторинної структури на електроді та крихкого руйнування катоду. При збільшенні часу легування до 3–4 хвилин значення коефіцієнту масопереносу K зменшуються. Як було показано в роботах Верхотурова А. Д., в процесі ЕІЛ відбувається зворотний масоперенос в результаті якого утворюється вторинна структура на аноді [135, 136]. Тому через деякий час обробки на підкладку переноситься вже не вихідний легуючий сплав, а композиційний матеріал, близький до складу легованого шару, що призводить до зменшення ерозії електроду. Зниження коефіцієнту масопереносу до від'ємних значень при одночасному зменшенні приросту маси катоду на 3–4 хвилині легування на 4 та 6 режимах свідчить про руйнування катоду в процесі електроіскрового легування. При подальшому збільшенні часу легування спостерігається деяке збільшення, а

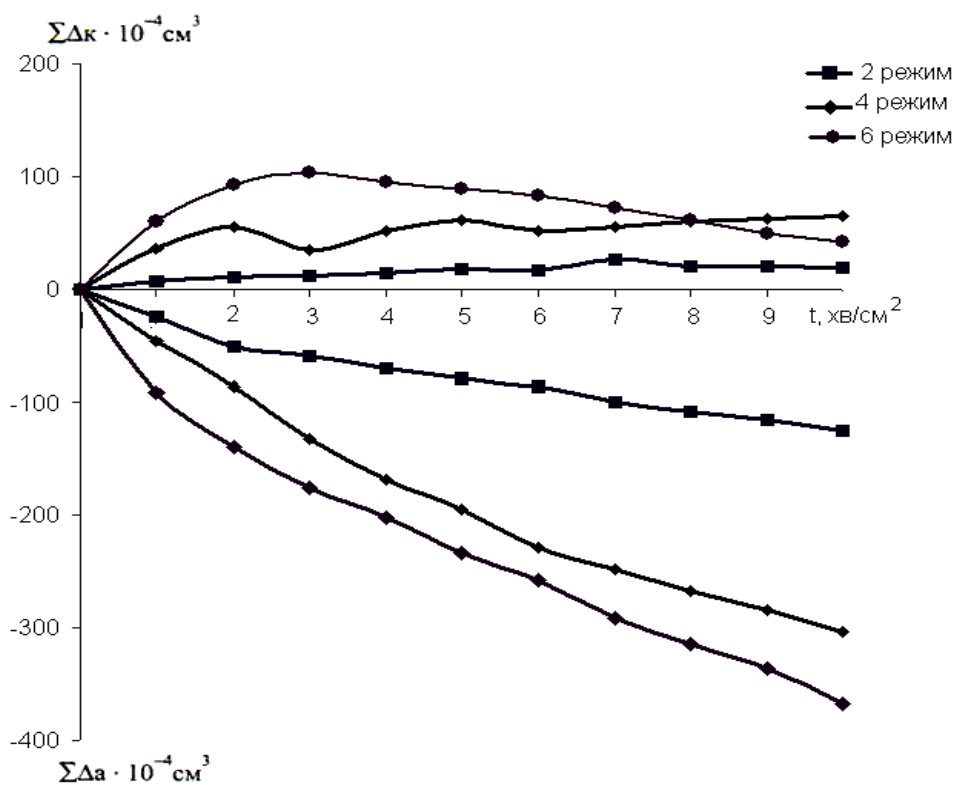


Рисунок 5.9.4 – Сумарний приріст маси катоду та ерозії аноду при ЕІЛ сталі 45 композиційним матеріалом ФХТБ20

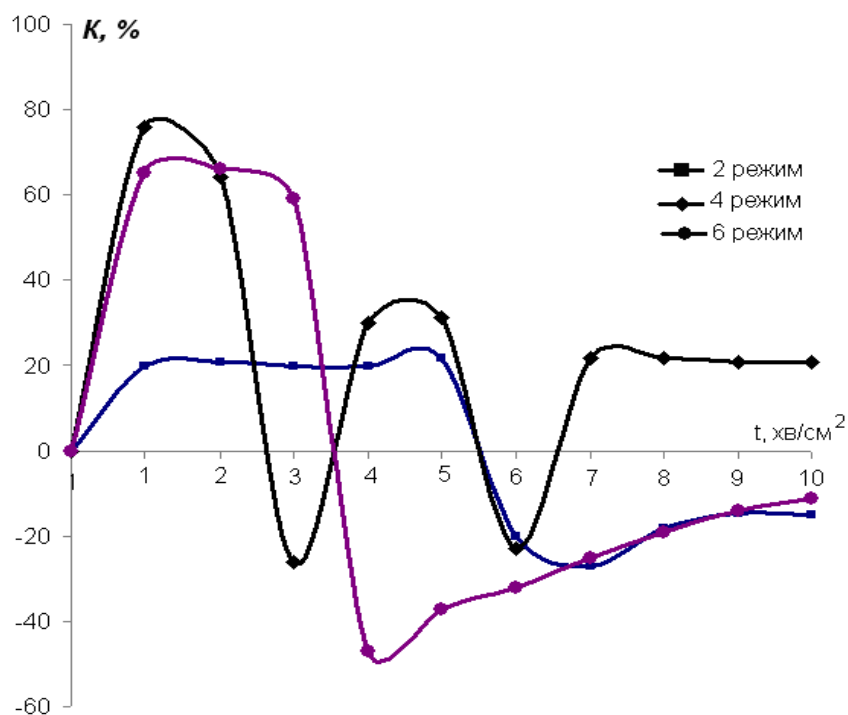
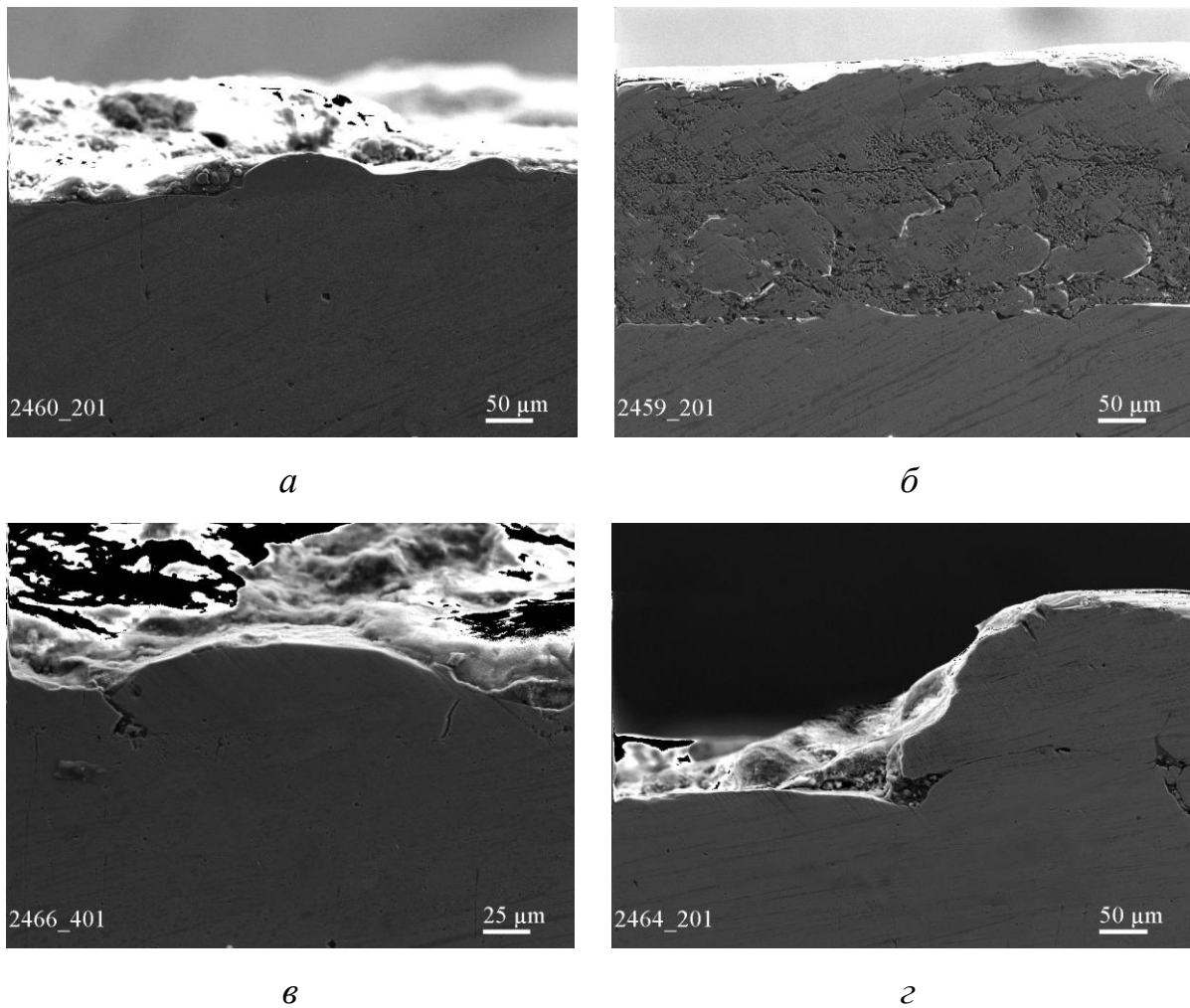


Рисунок 5.9.5 – Коефіцієнт масопереносу при ЕІЛ сталі 45 композиційним матеріалом ФХТБ20



a – на 2 режимі; *б* – на 4 режимі; *в, г* – на 6 режимі

Рисунок 5.9.6 – Поперечний переріз ЕІЛ-покриття ФХТБ20
після 2 хвилини легування

потім знову зменшення коефіцієнту масопереносу. Отже, оптимальний час ЕІЛ для електроду ФХТБ20 з точки зору коефіцієнту масопереносу становить 1–2 хв/см².

Після 2 хвилин легування на 2 режимі електродним матеріалом ФТВ20 на поверхні сталі формується рівномірний легований шар товщиною до 50 мкм (рис. 5.9.6 *a*). Підвищення режиму легування до 4 режиму до збільшення товщини ЕІЛ-покриття ФХТБ20: після 2 хвилини легування на поверхні сталі було виявлено формування досить рівномірного покриття товщиною до 200 мкм (рис. 5.9.6 *б*). В процесі ЕІЛ розробленим електродом ФХТБ20 на 6 режимі на поверхні сталевій основи формується яскраво виражений глобулярний рельєф. Товщина нанесеного ЕІЛ покриття після 2 хвилини легування на 6 режимі становить від 70 до 200 мкм (рис. 5.9.6 *в, г*). Приймаючи до уваги отримані

результати, для зміцнення поверхні сталі шляхом нанесення ЕІЛ-покриттів з розробленого електродного матеріалу ФХТБ20 можна рекомендувати 2 та 4 режим легування на установці ALIER-52, час легування 1–2 хв/см².

При дослідженні кінетики масопереносу електродного матеріалу ФХБ20 при електроіскровому легуванні сталі також було виявлено збільшення приросту маси катоду та електроерозії аноду з підвищенням енергетичних параметрів процесу ЕІЛ (рис. 5.9.7, 5.9.8.). На 2 та 4 режимах приріст маси катоду спостерігається лише протягом перших 3 хвилин процесу, а ерозія аноду протягом всього часу легування. На 6 режимі легування фіксували збільшення приросту маси катоду при одночасній ерозії аноду.

На 2 режимі максимальне значення коефіцієнту масопереносу становить 33% на 3 хвилині легування, після чого різко зменшується і набуває від'ємних значень на 4 хвилині. Металографічні дослідження поперечного перерізу катоду після 3 хвилин легування на 2 режимі виявили легований шар товщиною до 50 мкм (рис. 5.9.9 а). На 4 режимі максимальне значення К досягається на 1 хвилині легування, потім зменшується і набуває від'ємних значень на 8 хвилині процесу. На рис. 10 б-г наведено поперечний переріз шліфів ЕІЛ-покриття ФХБ20 після 2, 6 та 9 хвилин легування на 4 режимі. Встановлено, що після 2 хвилин легування на поверхні катоду формується легований шар товщиною до 75 мкм (рис. 5.9.9 б).

На поверхні катоду після 6 хвилини легування можна спостерігати утворення окремих глобул висотою до 80 мкм (рис. 5.9.9 б). Процесу утворення глобулярної структури ЕІЛ-покриттів ФХБ20 на 6 хвилині відповідає збільшення приросту маси катоду (рис. 5.9.7) та коефіцієнту масопереносу (рис. 5.9.8). На поверхні глобул видно численні тріщини та окремі сліди руйнування. На 8–9 хвилині легування процеси руйнування поверхневого шару на катоді стають більш вираженими, що призводить до зменшення приросту маси катоду (рис. 5.9.7) та коефіцієнту масопереносу (рис. 5.9.8). Внаслідок руйнування глобулярної структури ЕІЛ-покриття ФХБ20 поверхня катоду вигладжується: після на 9 хвилини легування на поверхні сталі виявлено легований шар товщиною 50–150 мкм.

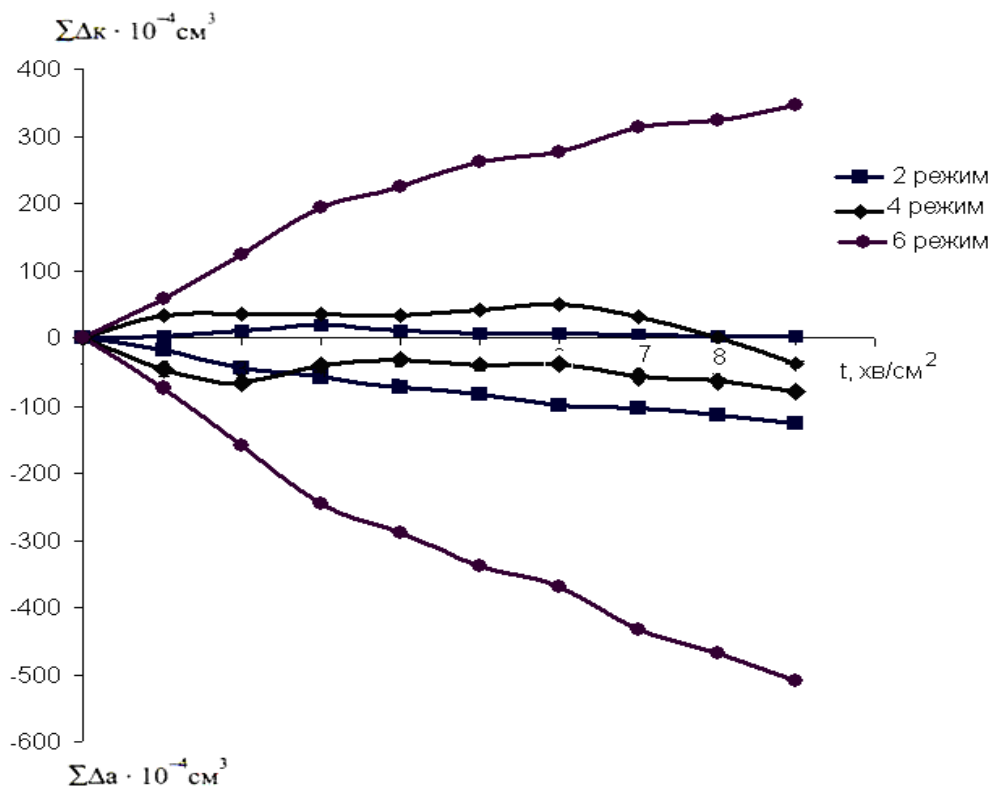


Рисунок 5.9.7 – Сумарний приріст маси катоду та ерозії аноду при ЕІЛ сталі 45 композиційним матеріалом ФХБ20

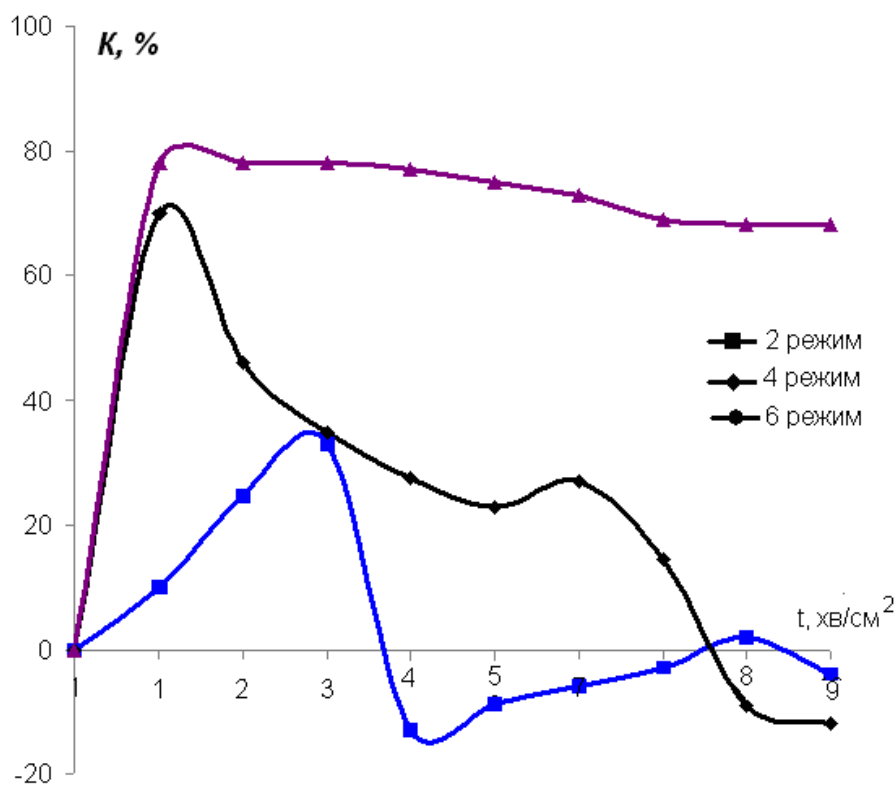
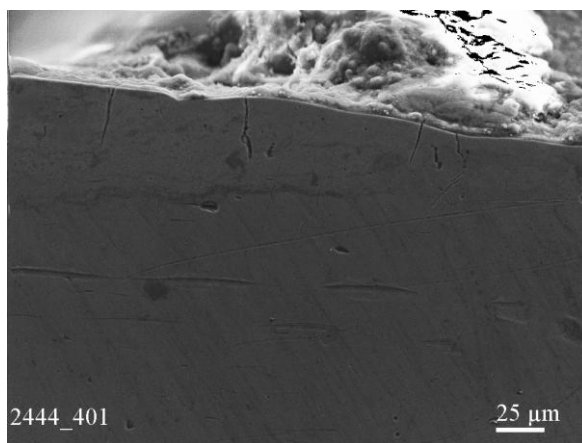
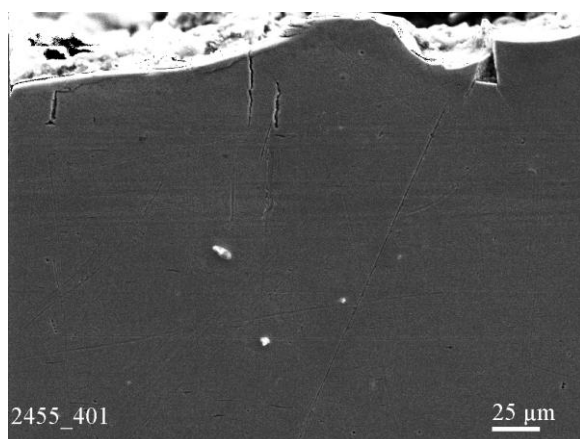
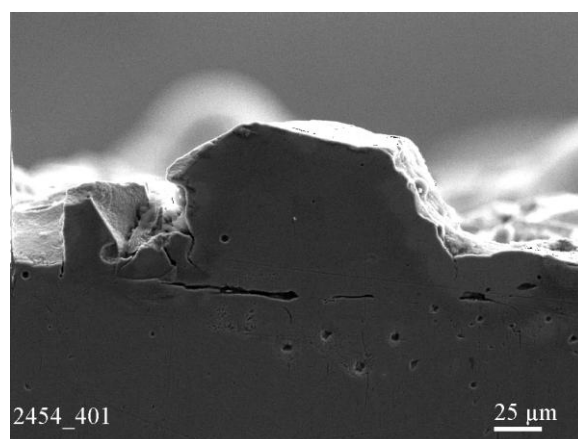
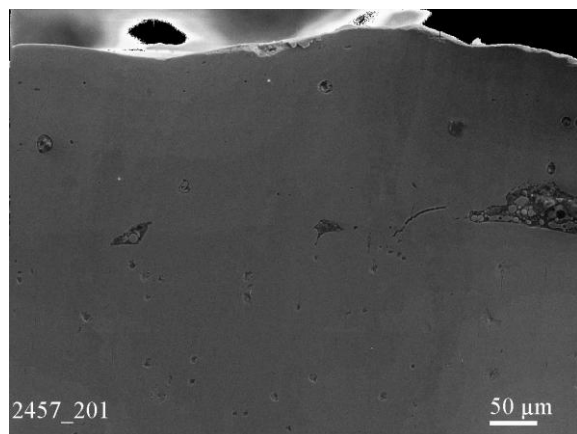
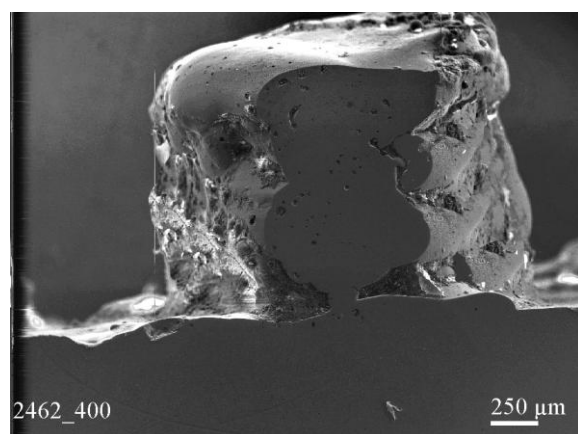


Рисунок 5.9.8 – Коефіцієнт масопереносу при ЕІЛ сталі 45 композиційним матеріалом ФХБ20

*a**б**в**г**д*

a – на 2 режимі (3хв); *б* – на 4 режимі (2 хв); *в* – на 4 режимі (6 хв);

г – на 4 режимі (9 хв); *д* – на 6 режимі (3 хв)

Рисунок 5.9.9 – Поперечний переріз ЕІЛ-покриття ФХБ20 після легування

Максимальне значення ефективності процесу легування на 6 режимі становить 78% на 1 хвилині, а потім поступово зменшується до 65-68%. При цьому на поверхні сталі формується ЕІЛ-покриття, що складається з глобул висотою до 250 мкм.

Отже, при легуванні сталевих поверхонь електродами ФХБ20 з метою зміцнення оптимальним можна вважати 2 (3 хв/см²) та 4 режими (2 хв/см²).

Структура ЕІЛ-покриттів. В рамках роботи вивчали структуру ЕІЛ-покриттів з розроблених електродних матеріалів ФХТБ20 та ФХБ20, нанесених на оптимальних режимах (4 режим, 2 хв/см²). Виявлено, що в процесі легування на поверхні сталі відбувається інтенсивне формування модифікованого шару, який складається з компонентів електроду, сталльної основи та продуктів їх взаємодії з навколишнім середовищем. Під час ЕІЛ відбувається розплавлення металевої зв'язки електродів, яка являє собою твердий розчин на основі нікелю-заліза, та перемішування з матеріалом сталльної основи в мікріванні на поверхні катоду. Включення зміцнюючих фаз в вигляді бориду титану та складних боридів хрому захоплюються конвективними потоками розплаву і переносяться в поверхневий шар сталі. В результаті ЕІЛ на сталі формується матрична структура, яка суттєво відрізняється від структури електродних матеріалів. Структура ЕІЛ-покриттів ФХТБ20 та ФХБ20 складається з металевої матриці, що дисперсно зміцнена включеннями боридів хрому, титану, молібдену та заліза. (рис. 5.9.10, рис. 5.9.11). За даними МРСА матриця є твердим розчином кремнію, нікелю, хрому та вуглецю в залізі. Слід відзначити, що розмір боридних фаз в ЕІЛ-покриттях ФТВ20 та ФСВ20 (до 1 мкм) на порядок менший в порівнянні з їх розміром в електродних матеріалах (20 мкм), що свідчить про подрібнення компонентів електродів внаслідок механічних та термічних впливів іскрового розряду в процесі електроіскрового легування.

За рахунок формування на поверхні сталі ЕІЛ-покриттів ФХТБ20 та ФХБ20 підвищується твердість до 10–12 ГПа, що повинно сприяти підвищенню зносостійкості.

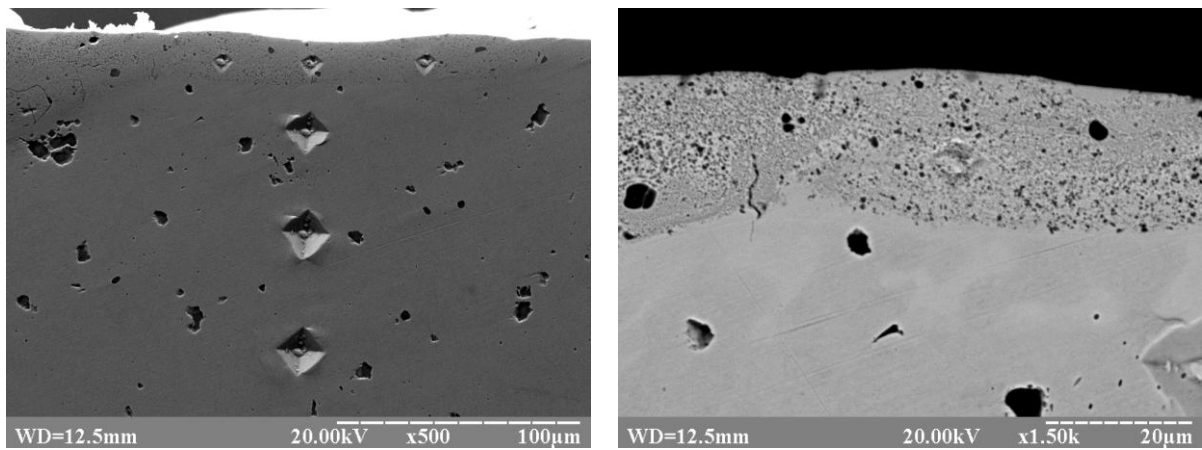


Рисунок 5.9.10 – Структура ЕІЛ-покриття ФХТБ20
після 2 хвилини легування на 2 режимі

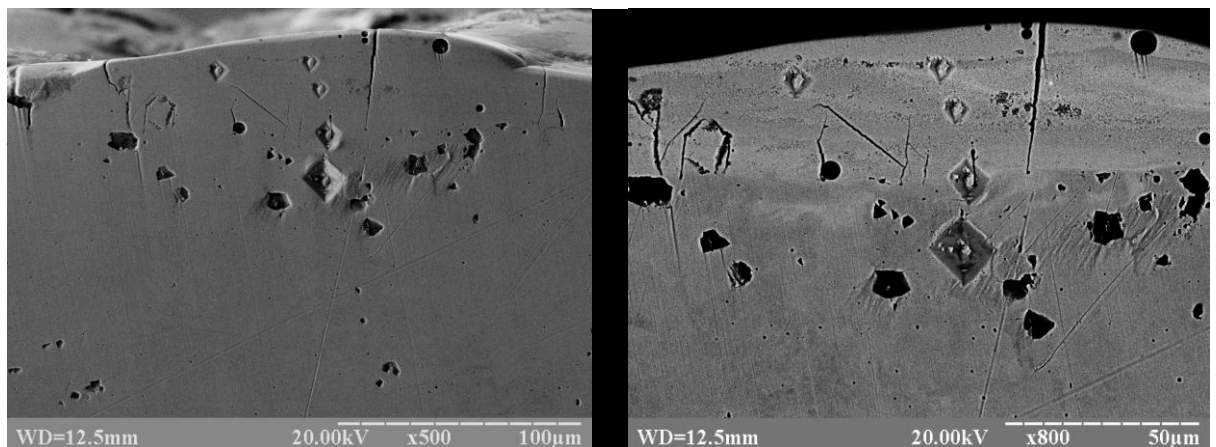


Рисунок 5.9.11 – Структура ЕІЛ-покриття ФХБ20
після 2 хвилини легування на 2 режимі.

Разом з тим встановлено, що в процесі легування сталі електродом ФХБ20 в модифікованому шарі утворюються численні тріщини, які негативно впливатимуть на експлуатаційні характеристики поверхні.

Триботехнічні дослідження ЕІЛ-покриттів. Результати триботехнічних досліджень ЕІЛ-покриттів ФХТБ20 та ФХБ20, нанесених на 4 режимі протягом 2 хвилин, визначають функціональну залежність інтенсивності зношування від швидкості ($v=4, 8, 12$ м/с) при постійному навантаженні ($P=0,2$ МПа) (рис. 5.9.12).

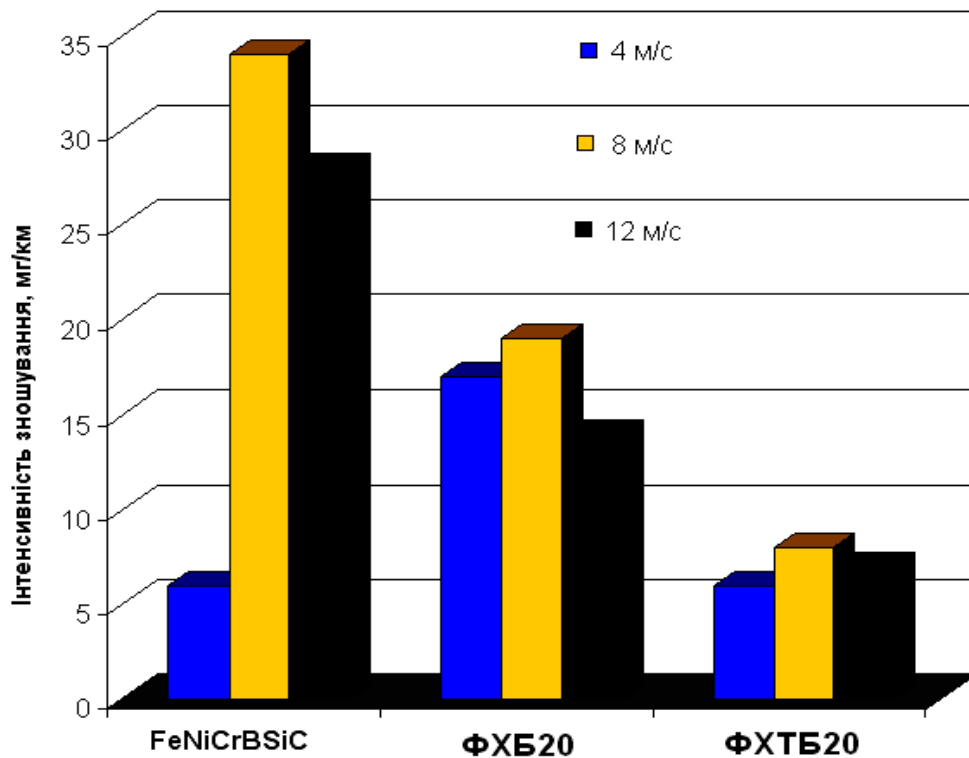


Рисунок 5.9.12 – Інтенсивність зношування ЕІЛ-покриттів Fe(Ni)CrBSiC–MeB₂ в умовах тертя ковзання без мастила

Виявлено, що введення до самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC добавок дибориду титану та дибориду хрому призводить до зменшення інтенсивності зносу ЕІЛ-покриттів порівняно з ЕІЛ-покриттям з серійного сплаву ПГ-Ж14 в 2–4 рази. Слід зазначити, що ЕІЛ-покриття ФХТБ20 за рівнем зносостійкості перевершує ЕІЛ-покриття ФХБ20 в усьому діапазоні досліджуваних швидкостей. Імовірно, це пов'язано з наявністю тріщин в ЕІЛ-покритті ФХБ20, що призводить до крихкого руйнування модифікованого поверхневого шару під дією контактних навантажень в процесі тертя.

Таким чином, в дисертаційній роботі вивчено особливості нанесення ЕІЛ-покриттів з розроблених КМ ФХТБВ20 (FeNiCrBSiC–20%TiB₂) та ФХБ20 (FeNiCrBSiC–20%CrB₂). Встановлено, що підвищення енергетичних параметрів ЕІЛ призводить до підвищення коефіцієнту масопереносу, товщини ЕІЛ-покриттів та їх шорсткості. Для зміцнення сталевих поверхонь деталей, що працюють в умовах тертя ковзання доцільно наносити ЕІЛ-покриття ФХТБ20

та ФХБ20 на 2 та 4 режимах протягом 1–2 хв/см². Для забезпечення високої шорсткості поверхні (деталі поліграфічної промисловості) оптимальним є застосування 6 режиму легування (2 хв/см²), який сприяє формуванню глобулярного рельєфу.

В процесі ЕІЛ розробленими композиційними матеріалами на сталі формується гетерофазна структура, яка являє собою матрицю на основі заліза, дисперсно зміцнену зернами боридів титану та хрому розміром 1-2 мкм.

Застосування в якості електроду для легування сталі композиційного матеріалу ФХТБ20 на основі самофлюсівного сплаву з добавками дибориду титану дозволяє підвищити мікротвердість поверхневого шару до 10–12 ГПа та зносостійкість в 4–5 разів порівняно з ЕІЛ-покриттям з серійного самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC.

Висновки до розділу 5

В рамках дисертаційної роботи розроблено нові композиційні компактні та порошкові матеріали на основі серійного самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC (ПГ-Ж14) з добавками 20%TiB₂ для нанесення газотермічних та електроіскрових покриттів.

За результатами проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Досліджено кінетику змочування і особливості контактної взаємодії в системах «самофлюсівний сплав FeNiCrBSiC – тугоплавка сполука (TiC, ZrB₂, TiB₂, CrB₂)» з метою вибору зміцнюючі добавок до композиційного порошкового матеріалу для нанесення покриттів. Встановлено, що для створення нових композиційних матеріалів перспективними є системи FeNiCrBSiC–TiB₂ та FeNiCrBSiC–CrB₂, які характеризуються малими кутами змочування ($\theta \ll 90^\circ$) та хімічною взаємодією між компонентами сплаву та тугоплавкої сполуки з утворенням твердих боридів та карбоборидів хрому-заліза-молібдену.

2. Виявлено особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів систем FeNiCrBSiC–TiB₂ та FeNiCrBSiC–CrB₂. В процесі рідкофазного спікання у вакуумі відбувається утворення in-situ

складних боридних та карбоборидних фаз хрому-молібдену-заліза, які мають високу твердість (24–26 ГПа) і сприяють підвищенню зносостійкості покриттів. Для створення нових композиційних матеріалів на основі серійного самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC (ПГ-Ж14) доцільно використовувати 20% добавок TiB_2 та CrB_2 .

3. Оптимізовано технологічні параметри отримання розроблених композиційних порошкових матеріалів ФХТБ20 ($FeNiCrBSiC-TiB_2$) та ФХБ20 ($FeNiCrBSiC-CrB_2$) методом рідкофазного спікання в вакуумі. Встановлено, що ефективний час розмолу суміші порошків серійного самофлюсівного сплаву ПГ-Ж14 та тугоплавких боридів становить 3 години та дозволяє отримувати зразки з пористістю до 10–12%, що є оптимальним для подальшого механічного подрібнення компактних зразків.

4. Отримано композиційні порошкові матеріали ФХТБ20 ($FeNiCrBSiC-20\%TiB_2$) та ФХБ20 ($FeNiCrBSiC-20\%CrB_2$) методом рідкофазного спікання в вакуумі з подальшим подрібненням. Вивчено морфологію, хімічний і фазовий склад отриманих порошків. Виявлено, що кожна частинка порошку має гетерофазну структуру, в якій зерна зміцнюючих фаз рівномірно розподілені в матриці на основі нікелю–заліза. Структурно-фазовий склад композиційних порошків ФХТБ20 ФХБ20 відповідає прогнозованому.

5. Досліджено структуру газотермічних покриттів з розроблених порошків ФХТБ20 та ФХБ20. Встановлено, що в процесі газотермічного напилення порошків ФХТБ20 та ФХБ20 не відбувається сегрегації компонентів металевого сплаву та тугоплавкої сполуки, що призводить до формування гетерофазної структури покриття з рівномірним розподілом частинок боридів та *in-situ* карбоборидів в металевій матриці. Структура покриттів ФХТБ20 та ФХБ20 відрізняється високою щільністю та малою кількістю оксидних плівок, оскільки забезпечує високий когезійний зв'язок в покриттях.

6. Вивчено вплив добавок TiB_2 та CrB_2 на стійкість до окиснення композиційних матеріалів на основі серійних самофлюсівних сплавів NiFeCrBSi (ПГ-СР3) та FeNiCrBSiC (ПГ-Ж14). Встановлено, що стійкість до

окиснення композиційних матеріалів системи FeNiCrBSiC–MeB₂ зменшується в ряду: НХТБ20 (5,6%) → ФХБ (7,4%) → ФХТБ20 (10,3%). Добавки дибориду титану та дибориду хрому до самофлюсівних сплавів на основі нікелю (НХТБ20) та заліза (ФХТБ20, ФХБ20) обумовлюють формування оксидів B₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, які приймають участь в утворенні складних оксидних плівок на поверхні композиційних матеріалів в процесі тертя.

7. За рахунок збільшення вмісту та розміру твердих частинок боридів та in-situ карборидів в структурі покриттів на основі самофлюсівних сплавів вдається перейти від адгезійного до окиснювального механізму зношування в умовах тертя ковзання без мастила при високих температурах, що призводить до збільшення зносостійкості при підвищених температурах. Окиснювальний механізм зношування розроблених плазмових покриттів системи FeNiCrBSiC–MeB₂ полягає в формуванні захисних оксидних плівок та супроводжується ефектом "самозаліковування" дефектів поверхонь тертя. За результатами триботехнічних випробувань, проведених згідно міжнародного стандарту ASTM G99.9217 сумісно з Талліннським технічним університетом розроблені газотермічні покриття НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 характеризуються зносостійкістю в 2–3 рази вищою порівняно з покриттями з серійних порошків ПГ-СР3 та ПГЖ-14, що підтверджено актом випробувань (Додаток 4).

8. Розроблені плазмові покриття з композиційного порошкового матеріалу ФХТБ20 пройшли виробничі випробування на ДП «конструкторське бюро «Південне» ім. М.К. Янгеля». В ході випробувань встановлено, що нанесення покриттів ФХТБ20 на робочі поверхні кілець торцевих ущільнень марки ЦВС–30.50.01.200 в залежності від навантажень забезпечує збільшення зносостійкості вузла ущільнення в 1,8–2,2 рази порівно з покриттями з серійних самофлюсівних сплавів марок ПГ-СР3 та ПГ-Ж14 (Додаток 5).

8. Вивчено особливості нанесення ЕІЛ-покриттів з розроблених композиційних матеріалів ФХТБВ20 (FeNiCrBSiC–20%TiB₂) та ФХБ20 (FeNiCrBSiC–20%CrB₂). В процесі ЕІЛ розробленими КМ ФХТБ20 та ФХБ20 на сталі формується гетерофазна структура, яка являє собою матрицю на основі

заліза, дисперсно зміцнену зернами боридів титану та хрому розміром 1–2 мкм, що сприяє підвищенню зносостійкості в 4–5 разів порівняно з ЕЛ-покриттям з серійного самофлюсівного сплаву FeNiCrBSiC (ПГ-Ж14). Електроіскрові покриття ФХТБ20 пройшли виробничі випробування на промисловому підприємстві «Київський метрополітен», що підтверджується позитивним актом випробувань (Додаток 6).

За результатами роботи розроблено технічні умови ТУ У 25.9–05416930–049–014:2019 «Електроди FeNiCrBSiC-TiB₂ для електроіскрового зміцнення деталей триботехнічного призначення» (Додаток 7).

Основні положення п'ятого розділу дисертації викладено у публікаціях автора [323–325, 327, 333, 341, 342].

ВИСНОВКИ

В рамках дисертаційної роботи вирішено науково-технічну проблему підвищення зносостійкості покриттів в умовах тертя ковзання в широкому діапазоні температур та абразивного зношування шляхом розробки та апробації нових підходів до створення композиційних матеріалів системи «сплав на основі Ni(Fe) – MeB₂» з керованим структурно-фазовим складом.

1. Проведено системне дослідження закономірностей змочування та вивчено механізм міжфазної взаємодії в системах «самофлюсівний сплав FeNiCrBSiC – тугоплавка сполука TiC, ZrB₂, TiB₂, CrB₂». Встановлено, що для розробки нових композиційних матеріалів для нанесення захисних покриттів перспективними є системи NiCrBSiC–TiB₂, FeNiCrBSiC–TiB₂ та FeNiCrBSiC–CrB₂, які характеризуються малими кутами змочування ($\theta \ll 90^\circ$) та хімічною взаємодією між компонентами сплаву та тугоплавкої сполуки з утворенням високотвердих складних боридів та карбоборидів хрому, які можуть позитивно впливати на зносостійкість покриттів.

2. Досліджено механізми формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів на основі самофлюсівних евтектичних сплавів NiCrBSiC (ПГ-CP3) та FeNiCrBSiC (ПГ-Ж14) з добавками TiB₂ та CrB₂ в процесі рідкофазного спікання в вакуумі. Встановлено, що кількістю зміцнюючих добавок можна впливати на інтенсивність хімічної взаємодії між компонентами сплаву та тугоплавкої сполуки, а отже і керувати структурно-фазовим складом композиційних матеріалів та покриттів. Оптимальний вміст добавок тугоплавких боридів до самофлюсівних сплавів на основі нікелю NiCrBSiC та заліза FeNiCrBSiC становить 20мас.%, що дозволяє забезпечити високу зносостійкість покриттів за рахунок оптимального співвідношення включень твердих частинок та пластичної металевої матриці.

3. Отримано композиційні порошкові матеріали НХТБ20 (NiCrBSiC–20мас.%TiB₂), ФХТБ20 (FeNiCrBSiC–20мас.%TiB₂) та ФХБ20 (FeNiCrBSiC–20мас.%CrB₂) методом рідкофазного спікання в вакуумі з подальшим подрібненням. Оптимізовано технологічні параметри отримання

композиційних порошкових матеріалів методом рідкофазного спікання в вакуумі. Вивчено морфологію, структурно-фазовий склад отриманих порошків. За рахунок запропонованих в роботі технологічних рішень кожна частинка порошку має гетерофазну структуру, в якій зерна зміцнюючих фаз рівномірно розподілені в металевій матриці на основі нікелю–заліза. Структурно-фазовий склад розроблених композиційних порошків відповідає прогнозованому.

4. Досліджено структуру газотермічних покриттів з порошків НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20. Встановлено, що в процесі напилення розроблених порошків методами плазмового та детонаційного напилення не відбувається сегрегації компонентів металевого сплаву та тугоплавкої сполуки, що призводить до формування гетерофазної структури покриття з рівномірним розподілом частинок дибориду титану в металевій матриці. Структура покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 відрізняється високою щільністю та малою кількістю оксидних плівок, за рахунок чого забезпечується високий когезійний зв'язок в покриттях.

5. В результаті проведення комплексних триботехнічних випробувань встановлено механізм зношування газотермічних покриттів з розроблених композиційних порошкових матеріалів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 на основі самофлюсівних евтектичних сплавів з добавками тугоплавких боридів в умовах тертя ковзання без мастила при підвищених температурах (до 400 °С), який полягає в реалізації ефекту самозаліковування дефектів поверхонь тертя продуктами зносу, що утворилися в результаті трибоокиснення. За рахунок збільшення вмісту в структурі покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20 кількості та розміру твердих боридних фаз вдається запобігти процесам інтенсивної пластичної деформації та адгезійної взаємодії з матеріалом контртіла в умовах тертя при високих температурах і таким чином підвищити зносостійкість в 2–3 рази в порівнянні з покриттями з серійних сплавів ПГ-СР3 та ПГ-Ж14.

6. Вивчено закономірності змочування та міжфазної взаємодії TiB_2 зі сплавами Fe-Mo встановлено, що для створення нових композиційних матеріалів для нанесення зносостійких покриттів перспективною є система

$TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$, яка характеризується утворенням нульових контактних кутів змочування та хімічною взаємодією з утворенням високотвердих боридів Mo_2FeB_2 . Структура композиційних компактних та порошкових матеріалів ТБФМ системи $TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$, отриманих методом рідкофазного спікання в вакуумі, складається з зерен дибориду титану, складних боридів Mo_2FeB_2 та металевої фази на основі заліза.

7. Досліджено структурно-фазовий склад покриттів з композиційних матеріалів ТБФМ отриманих методами плазмового і детонаційного напилення. Для нанесення газотермічних покриттів оптимальним є композиційний порошковий матеріал ТБФМ40, який містить $40\text{мас.}\%(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$. В плазмовому та детонаційному покриттях ТБФМ40 реалізується така структура, в якій пластична матриця запобігає крихкому руйнуванню, а тверді зерна дибориду титану сприймають основне навантаження при терті ковзання та сприяють формуванню захисних оксидних плівок на поверхні тертя і таким чином ефективно підвищують зносостійкість. В умовах абразивного зносу тверді частинки боридів в структурі покриттів ТБФМ40 запобігають впровадженню частинок абразиву, а металева матриця ефективно утримує частинки TiB_2 та Mo_2FeB_2 в структурі покриття, що забезпечує високу абразивну стійкість покриттів.

8. В процесі електроіскрового легування сталі розробленими електродами ТБФМ з 20, 40 і 60% (Fe-Mo) формуються дискретні покриття з гетерофазною структурою, яка складається з дрібнодисперсних зерен дибориду титану, розподілених в матриці на основі заліза. При електроіскровому легуванні сталевих поверхонь найбільша зносостійкість в умовах тертя ковзання без мастила та в умовах абразивного зношування забезпечуються при використанні електродного матеріалу ТБФМ20, що містить 20% металевої фази.

9. Розроблені плазмові покриття ТБФМ40, НХТБ20, ФХТБ20 пройшли дослідно-виробничі випробування на промислових підприємствах України, а саме ДП «Конструкторське бюро «Південне» ім. М. К. Янгеля», ПАТ «Сумське НВО», ТОВ ПМТЗ «Сервіс», а електроіскрові покриття ФХТБ20 та ТБФМ20 –

на КП «Київський метрополітен», за результатами отримано позитивні акти випробувань (Додатки 1– 3, 5, 6)

Розроблено технічні умови ТУ У 25.9–05416930–049–014:2019 «Електроди FeNiCrBSiC-TiB₂ для електроіскрового зміцнення деталей триботехнічного призначення» (Додаток 7).

За результатами триботехнічних випробувань, проведених згідно міжнародного стандарту ASTM G99.9217 сумісно з Талліннським технічним університетом, встановлено перспективність застосування розроблених покриттів НХТБ20, ФХТБ20 та ФХБ20, що підтверджується відповідним актом (Додаток 4).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Holmberg K., Matthews A. Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Application in Surface Engineering. Swizerland : Elsevir (2nd ed.), 2009. 560 p.
2. Теория и практика нанесения защитных покрытий / Ивашко В. С. и др. под редакцией П. А. Витязя. Минск : Беларуская навука, 1998. 583 с.
3. Cartier M., Polak T. A., Wilcox G. D. Handbook of Surface Treatments and Coatings. New-York : ASME Press, 2003. P. 412.
4. Pavlowski L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. Chichester : John Willey & Sons, 2008. 626 p.
5. Харламов Ю. А., Полонский Л. Г. Газотермическое напыление. Современное состояние и перспективы развития. *Вісник Східноукраїнського Національного університету ім. В. Даля*. 2016. № 2. С. 5–9.
6. Косторнов А. Г. Триботехническое материаловедение. Луганск : Ноулидж, 2012. 696 с.
7. Increasing the wear resistance of surface layers of high-speed steel by electric-spark alloying and laser treatment / Botvinko V. P., Kovalchenko M. S., et. al. *Powder metallurgy and metal ceramics*. 1999. Vol. 38, №7–8. P. 362–366.
8. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение. Москва : Мир, 2000. 518 с.
9. Газотермические покрытия из порошковых материалов: справ. / Борисов Ю. С., Харламов Ю. А., Сидоренко С. А., Арбатовская Е. Н. Київ : Техніка, 1987. 544 с.
10. Comparison of the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed titanium carbide- and titanium boride-based cermet coatings / Jones M. A., Horlock A. J., Shipway P. H., McCartney D. G. *Wear*. 2001. Vol. 251. P. 1009–1016.
11. Thermally sprayed Ni(Cr)–TiB₂ coatings using powder produced by self-propagating high temperature synthesis: microstructure and abrasive wear behaviour / Horlock A. J., McCartney D. G., Shipway P. H., Wood J. V. *Materials. Science. Engineering*. 2002. Vol. 336, No 5(4). P. 88–98.

12. Электродные материалы для электроискрового легирования / Верхотуров А. Д., Подчерняева И. А., Прядко Л. Ф., Егоров Ф. Ф. Москва : Наука, 1988. 224 с.
13. Керметы / Кислый П. С. и др. Київ : Наукова думка, 1985. 271 с.
14. Panasyuk A. D., Umansky A. P. Physicochemical principles of the composite materials based on titanium diboride. *Journal of the Less – Common Metals*. 1986. Vol. 117. P.335–339.
15. Otsubo F., Era H., Kishitake K. Structure and phases in nickel-base self-fluxing alloy coating containing high chromium and boron. *J. Therm. Spray Techn.* 2000. Vol. 9. P. 107–113.
16. Sulzer Metco : веб-сайт. URL: <http://www.sulzer.com> (дата звернення 30.10.2017).
17. Castolin Eutectic : веб-сайт. URL: <http://www.castolin.com> (дата звернення 30.10.2017).
18. Höganäs : веб-сайт. URL: <http://www.hoganas.com> (дата звернення 30.10.2017).
19. Порошковая металлургия и напылённые покрытия / Анциферов В. Н., Бобров Г. В., Дружинин Л. К. и др. Москва : Металлургия, 1987. 792 с.
20. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление / пер. с яп. Степина В. С., Шестеркина Н. Г. Москва : Машиностроение, 1985. 240 с.
21. Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. Москва : Металлургия, 1973. 400 с.
22. Robert B. Heimann, Hans D. Lehmann. Recently patented work on thermally sprayed coatings for protection against wear and corrosion of engineered structures. *Recent Patents on Materials Science*. 2008. Vol. 1. P. 41–55.
23. Процессы формирования газотермических покрытий и их моделирование / Ильющенко А. Ф., Шевцов А. И., Оковитый В. А., Громыко Г. В. Минск : Беларуская Навука, 2011. 357 с.
24. Improvements in or connected with the coating of surfaces with metal, applicable also for soldering or uniting metals and other materials. UK Patent №5712. 1910.

25. Berndt C.C. The origin of thermal spray literature. *International thermal spray conference: Proceedings* (Singapore, 2001). Ohio: ASM International, 2001. P. 1351–1360.
26. Knight R. Thermal spray: past, present and future. *The international symposium on plasma chemistry: Proceedings* (Toronto, 2005). Toronto : ASME, 2005. P. 5-18.
27. Method and Apparatus Utilizing Detonation Waves for Spraying and Other Purposes. U.S.A. Patent №2,714,563. August 2, 1955.
28. Lakhwinder Singh, Vikas Chawla, Grewal J. S. A review on detonation gun sprayed coatings. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 2012. Vol. 11, №3. P. 243–265.
29. Goyal Rakesh, Sidhu Buta Singh, Grewal J. S. Surface engineering and detonation gun spray coating. *International Journal of Engineering Studies*. 2010. Vol. 2, №3. P. 351–357.
30. Jet plating of high melting point materials. U.S.A. Patent №2,861,900. November 25, 1958.
31. Collimated electric arc powder deposition process, U.S.A Patent № 3,016,477. January 9, 1962.
32. Review on cold spray process and technology: part I – intellectual property / Irissou E, et al. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2008. Vol. 17. P. 495–516.
33. Champagne V. K. The cold spray materials deposition process: fundamentals and applications. Cambridge : Woodhead CRC Press, 2007. 278 p.
34. Полонський Л. Г. Техніка напилення газотермічних покриттів (машинна стадія розвитку). Житомир : ЖДТУ, 2004. 266 с
35. Інженерія поверхні / Ющенко К. А., Борисов Ю. С., Кузнецов В. Д., Корж В. М. Київ : Наукова думка, 2007. 559 с.
36. Fauchais P., Vardelle A. Thermal sprayed coatings used against corrosion and corrosive wear. *Advanced Plasma Spray Applications*. InTech, 2012. P 3–39. URL : <https://doi.org/10.5772/34448>

37. Planche M. P., Bolot R., Coddet C. In-flight characteristics of plasma sprayed alumina particles measurements, modeling, and comparison. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2003. Vol. 12 (1). P. 101–111.
38. Гуляев П. Ю., Долматов А. В. Физические принципы диагностики в технологиях плазменного напыления. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2009. Т. 11, №5(2). С. 381–385.
39. Диагностика низкотемпературной плазмы / Энгельшт В.С. и др. под ред. Овсянникова А.А. Новосибирск : Наука, 1994. 485 с.
40. Particle-in-flight monitoring in thermal spray processes / Doubenskaia M., Novichenko D., Sova A., Pervoushin D. *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205, Issue 4. P. 1092–1095.
41. Fauchais, P., Vardelle, M. Sensors in spray processes *Journal of Thermal Spray Technology*. 2010. Vol. 19 (4). P. 668–694.
42. Fauchais P., Coudert J. F., Vardelle M. Diagnostics in thermal plasma processing . *Plasma Diagnostics*. New-York : Academic Press, 1989. P. 349–446.
43. Global thermal spray market—segmented by product type, by end-user industry, and geography—trends and forecasts (2015–2020). Mordor Intelligence, May 2016. URL : <https://www.mordorintelligence.com/i>.
44. Thermal spray coating technology: white paper by the ASM International thermal spray association. TSS, 2014. URL:<http://tss.asminternational.org/portal/site/tss/>.
45. The 2016 Thermal Spray Roadmap / Armelle Vardelle, et. al. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2016. Volume 25, Issue 8. P. 1376–1440.
46. Herman H., Sampath S., McCune R. Thermal Spray: Current Status and Future Trends. *MRS Bull*. 2000. Vol.25. P. 17–25.
47. Fukumoto M. The current status of thermal spraying in Asia. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2008. Vol. 17 (1). P. 5–13
48. Шоршоров М. Х., Харламов Ю. А. Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытия . Москва : Наука, 1978. 224 с.
49. Харламов Ю. А., Будагьянц Н.А. Детонационно-газовые процессы в промышленности. Луганск : Изд-во Восточноукр. гос. ун-та, 1998. 223 с.

50. Харламов Ю. А., Харламов М. Ю. Детонационно-газовые напылительные струи. Луганск : Изд-во Восточноукр. гос. ун-та, 2011. 260 с.
51. The tribological behaviour of detonation sprayed TiMo(CN)-based cermet coatings / Sundarajan G., et. al. *International journal of refractory metals and hard materials*. 2010. Vol. 28, №1. P. 71–81.
52. Murthy J. K., Venkataraman B. Abrasive wear behavior of WC-CoCr and Cr₃C₂-20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 200, № 8. P. 2642–2652.
53. Babu Suresh P., Basu Bikramjit, Sundararajan G. Processing-structure-property correlation and decarburization phenomenon in detonation sprayed WC-12Co coatings. *Acta materialia*. 2008. Vol. 56, № 18. P. 5012–5026.
54. Park S. Y., Kim M. C., Park C. G. Mechanical properties and microstructure evolution of the nano WC-Co coatings fabricated by detonation gun spraying with post heat treatment. *Material science and engineering*. 2007. Vol. 449–451. P. 894–897.
55. Structure, mechanical and sliding wear properties of WC-Co/MoS₂-Ni coatings / Du Hao, et. al. *Materials science and engineering*. 2007. Vol. 445–446, P. 122–134.
56. Microstructure dependent erosion in Cr₃C₂-20(NiCr) coating deposited by detonation gun / Murthy J. K., Bysakh S., Gopinath K., Venkataraman B. *Surface and coatings technology*. 2007. Vol. 202, № 1. P. 1–12.
57. Influence of process variables on the qualities of detonation gun sprayed WC-Co coatings / Du Hao, et. al. *Materials Science and Engineering*. 2005. Vol. 408, № 1–2. P. 202–210.
58. Kamal Subash, Jayaganthan R., Prakash S. High temperature oxidation studies of detonation sprayed Cr₃C₂-NiCr coating on Fe- and Ni-based superalloys on air under cyclic condition at 9000 °C. *Journal of alloys and compounds*. 2009. Vol. 472, № 1–2. P. 378–389.
59. Microstructural characterization of detonation gun sprayed boride-based cermet coatings / Keranen J., Stenberg T., Mantyla T., Lepisto T. *Surface and Coatings Technology*. 1996. Vol. 82, № 1–2. P. 29–37.

60. Study of the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ detonation spray coating / Wang Jun, Zhang Li, Sun Baode, Zhou Yaohe. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 130, № 1. P. 69–73.

61. Yinglong Wang. Friction and wear performances of detonation gun and plasma sprayed ceramic and cermet hard coatings under dry friction. *Wear*. 1993. Vol. 161, № 1–2. P. 69–78.

62. Yang Gao. Reaction of $\text{ZrO}_2\text{-CaO-ZrSiO}_4$ and $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$ detonation thermal sprayed coatings with manganese oxide at 1273 K. *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 195, № 2–3. P. 320–324.

62. Li Chang-Jiu, Ohmori Akira. The lamellar structure of detonation gun sprayed Al_2O_3 coating. *Surface and Coatings Technology*. 1996. Vol. 82, № 3. P. 254–258.

64. Semenov S. Y., Cetegen B. M. Experiments and modeling of the deposition of nano-structured alumina-titania coatings by detonation waves. *Materials Science And Engineering A*. 2002. Vol. 335, № 1–2. P. 67–81.

65. Cetegen B. M., Semenov S. Y., Goberman D. Deposition of multi-layered alumina-titania coatings by detonation waves. *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 48, № 10, P. 1483–1488.

66. Performance of plasma sprayed and detonation gun sprayed Cu-Ni-In coatings on Ti-6Al-4V under plain fatigue and fretting fatigue loading / Rajasekaran B., et. al. *Materials science and engineering: A*. 2008. Vol. 479, № 1–2, P. 83–92.

69. Износостойкость детонационных покрытий на основе само-флюсующегося сплава ПГ-СРЗ / Алфинцева Р. А., Фень Е. К., Рачек А. П., Малышкин В. В. *Трение и износ*. 1975. №6. С. 1128–1131.

68. Кудинов В. В. Плазменные покрытия. Москва : Наука, 1977. 184 с.

69. Heimann R. B. Plasma-Spray Coating. Principles and Application, 2nd edn., Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 1996. 341 p.

70. McPherson R. A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1989. Vol. 173. P. 39–40/

71. Thirumalaikumarasamy D., Shanmugama K., Balasubramanian V. Influences of atmospheric plasma spraying parameters on the porosity level of

alumina coating on AZ31B magnesium alloy using response surface methodology. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012. Vol.22, Issue 5. P. 468–479.

72. Study on influence of porosity, pore size, spatial and topological distribution of pores on micro-hardness of as plasma sprayed ceramic coatings / Venkataraman R., et.al. *Materials Science and Engineering*. 2007. Vol. 445. P. 269–274.

73. Zhijian Yin, Shunyan Tao, Xiaming Zhou. Effect of the thickness on properties of Al_2O_3 coatings deposited by plasma spraying. *Materials Characterization*. 2011. Vol. 62. P. 90–93.

74. Davis J. R. Handbook of Thermal Spray Technology. USA : ASM Int. Materials Park OH, 2004. 356 p.

75. Stoica V., Ahmed R., Itsukaichi T. Influence of heat-treatment on the sliding wear of thermal spray cermet coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 199. P. 7–21.

76. Алонцева Д. Л. Модификация облучением защитных покрытий и сплавов на основе Ni и Co: монография. Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012. 334 с.

77. Microplasma spraying. / Yushchenko K., et al. *Processing of the 14th International thermal spray conference* (Kobe, 1995). Kobe, 1995. P. 237–274.

78. Investigation of the microplasma spraying processes / Borisov Yu., et al. *Processing of the International thermal spray conference* (Essen, 2002). Essen, 2002. P. 335–338.

79. Microplasma spraying of bioceramic coatings / Bobrik V., et al. *Processing of* (Orlando, 2003). Orlando, 2003. Vol. 1. P. 553–558.

80. Плазмотрон для напыления покрытий : пат. 1848 В23К10/00 Україна. Опубл. 16.06.2003, Бюл. № 6.

81. Борисов Ю. С., Кислица А. Н. Микроплазменное напыление с использованием проволочных материалов. *Автоматическая сварка*. 2002. № 3. С. 54–55.

82. Борисов Ю.С., Петров С.В. Использование сверхзвуковых струй в технологии газотермического напыления. *Автоматическая сварка*. 1993. № 1. С. 24–34.

83. High Velocity Pulsed Plasma Thermal Spray / Witherspoon F. D. et. al. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2002. Vol. 11, Issue 1. P. 119–122.

84. Wear behavior of thermally sprayed ceramic oxide coatings / Bolelli, G., Cannillo V., Lusvardi L., Manfredini T. *Wear*. 2000. Vol. 6261. P.1298–1315.

85. Effects of plasma spray parameters on TiO₂-coated mild steel using design of experiment approach / Forghani S. M., et. al. *Ceramics International*. 2013. Vol. 39, Issue 3, P. 3121–3127.

86. Microstructure and sliding wear performance of plasma-sprayed TiB₂-Ni coating deposited from agglomerated and sintered powder / Hong-Bin Zhu, Hui Li, Hai-Xin Yang, Zhuo-Xin Li. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2001. Vol. 22. P. 1310–1319.

87. Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings / Gell M., et.al. *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 146–147. P. 48–54.

88. Chen H., Ding C. X.. Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*. 2002. Vol. 150. P. 31–36.

89. Microstructured development of Al₂O₃-13wt%TiO₂ plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders / Goberman D., et. al. *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. P.1141–1152.

90. Merzhanov A.G. SHS technology. *Advanced Materials*. 1992. Vol. 4. № 4. P. 294–295.

91. Phenomena involved in suspension plasma spraying. Part 2: Plasma Chemistry / Delbos C., et.al. *Plasma Processes*. 2006. Vol. 26. P. 393–414.

92. Suspension plasma-sprayed alumina coating structures: operating parameters versus coating architecture / Tingaud O., et. al. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2008. Vol. 17(5-6). P. 662–670.

93. Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review / Pierre Fauchais, Ghislain Montavon, R S Lima, B R Marple. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011. Vol. 44 (9), P. 930-1001. URL : <https://hal.archives-ouvertes>.

94. Jordan E. H., Jiang C., Gell M. The solution precursor plasma spray (SPPS) process: a review with energy considerations. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2015. Vol. 24(7). P. 1153–1165.

95. Specific measurements of in-flight droplet and particle behavior and coating microstructure in suspension and solution plasma spraying / Fauchais P., Vardelle M., Goutier S., Vardelle A. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2015. Vol. 24(8). P. 1498–1505.

96. Effects of feedstock decomposition and evaporation on the composition of suspension plasma-sprayed coatings / Mauer G., et.al. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2015. Vol. 24(7). P. 1187–1194.

97. Identification of desirable properties for solution precursor plasma spray / Muoto C. K., Jordan E. H., Gell M., Aindow M. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2011. Vol. 20(4). P. 802–816.

98. Columnar-Structured Mg-Al-Spinel Barrier Coatings by Suspension Thermal Plasma Spraying / Schlegel N., Ebert S., Mauer G., Vaßen R. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2015. Vol. 24(1–2). P. 144–151.

99. The application of high velocity combustion spraying / Nicoll A. R. Bachmann A., Moens J. R., Loewe G. *Processing of the National Thermal Spray Conference & Exposition* (Orlando, USA, 28 May – 5 June, 1999). Orlando. 1994. P. 331–336.

100. Particle velocity measurements in HVOF and APS systems / Knight R., Smith R.W., Xiao Z., Hoffman T.T. *Processing of the 6 International Thermal Spray Conference & Exposition* (Orlando, USA, May 28–June 5, 1999). Orlando, 1999. P. 811–816.

101. Swank N. D., Finke J. R., Haggard D. C. HVOF particle characteristics. Processing of the 7th National Spray Conference (Boston, June 20-24, 1994). Boston. 1994. P. 215–218.
102. Moskowitz L. N. Application of HVOF thermal spraying to solve corrosion problems in the petroleum industry—an industrial note. *Journal of Thermal Spray Technology*. 1993. Vol. 2(1). P. 21–29.
103. Structure and corrosion behavior of 316L stainless steel coatings formed by HVAF spraying with and without sealing / Zeng Z., Sakoda N., Tajiri T., Kuroda S. *Surface & Coatings Technology*. 2008. Vol. 203. P.284–290.
104. Souza V., Neville A. Linking electrochemical corrosion behavior and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC–CrNi and WC–CrC–CoCr). *Materials Science and Engineering*. 2003. Vol. 352. P. 202–211.
105. Evaluation of corrosion and wear resistance of hard cermet coatings sprayed by using an improved HVOF process / Ishikawa Y., et. al. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2005. Vol.14(3). P.384–390.
106. Kaur M. Singh H. A survey of the literature on the use of high velocity oxy-fuel spray technology for high temperature corrosion and erosion-corrosion resistant coatings. *AntiCorrosion Methods Mater*. 2008. Vol. 55(2) P. 86–96.
107. Структура и свойства покрытий из стали 40X13, полученных с использованием различных методов газотермического напыления / П.А. Витязь, др. *Физическая мезомеханика*. 2002. № 5. С. 29–36.
108. Microstructural study of NiCrBSi coatings obtained by different processes / González R. et.al. *Wear*. 2007. Vol. 263. P. 619–624.
109. Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings / Gómez-del Río T., et.al. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. Vol. 204. P. 304–312.
110. Relationships between NiCrBSi particle characteristics and corresponding coating properties using different thermal spraying processes / Planche M. P., Liao H., Normand B., Coddet C. *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 200. P. 2465–2473.

111. Matthews S., James B. Review of thermal spray coating application in the steel industry: Part I – Hardware in steel making to the continuous annealing process. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2010. Vol. 19(6). P. 1267–1276.

112. Самсонов Г. В., Верхотуров А. Д. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Київ : Наукова думка, 1976. 219 с.

112. Аксенов А.Ф. Повышение долговечности инструмента из стали 45 электроискровым легированием / Аксенов А. Ф., и др. *Вестник машиностроения*. 1984. №2. С. 69–70.

113. Электроискровое упрочнение твердосплавного режущего инструмента алюминием и композиционной керамикой на основе ZrB_2 / Верхотуров А. Д., и др. *Перспективные материалы*. 2007. № 3. С. 72–80.

114. Шемегон В.И., Жук М.В. Электроискровое легирование лезвийного и штампового инструмента. *Машиностроитель*. 1989. №9. С. 21–22.

115. Андреев В. И., Сибako В. Г., Воронов Н. Г. Электроискровое упрочнение поверхностей крупногабаритных деталей. *Технология и организация производства*. 1989. №2. С. 16–17.

116. Каденаций Л. А., Лисовская Н. Б., Селиверстов С. Ф. Упрочнение деталей оборудования для лёгкой промышленности электроискровым легированием. *Технология и организация производства*. 1989. №2. С. 19–20.

117. Электроэрозионное упрочнение инструмента безвольфрамовыми сплавами на установке ЭЛФА-541 / Верхотуров А. Д., и др. *Технология и организация производства*. 1989. №4. С. 43–45.

118. Шушура Н. В., Гарицкий А. Н. Электрокомбинированное поверхностное упрочнение деталей пресс-форм. *Технология и организация производства*. 1990. №4. С. 13–15.

119. Johnson R. N. Coatings for fast breeder reactor components. *Thin Solid Films*. 1984. Vol. 118 (1). P. 31–34.

120. Johnson R. N. Electro-Spark Deposited Coatings for High Temperature Wear and Corrosion Applications. *Elevated Temperature Coatings: Science and*

Technology / ed. by Dahotre N. B., Hampikian J. M. and Stiglich J. J. Warrendale : The Minerals, Metals and Materials Society, 1995. 365 p.

123. Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика) / Бурумкулов Ф. Х., др. Саранск : «Красный Октябрь», 2003. 504 с.

124. Электроискровое восстановление рабочей поверхности прокатных валов / Коробейник В. Ф. и др. *Электронная обработка материалов*. 1981. №6. С. 40–43.

125. Лазаренко Н. И., Лазаренко Б. Р. Электроискровое легирование металлических поверхностей. *Электронная обработка материалов*. 1977. № 3. С. 12–16.

126. Лазаренко Н. И. Технологический процесс изменения исходных свойств металлических поверхностей электрическими импульсами. Электроискровая обработка металлов. Москва, 1960. С. 26–66.

127. Лазаренко Н. И. О механизме образования покрытий при электроискровом легировании металлических поверхностей. *Электронная обработка материалов*. 1965. № 1. С. 8–11.

128. Верхотуров А. Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток : Дальнаука, 1995. 323 с.

129. Верхотуров А. Д. Обобщенная модель процесса электроискрового легирования. *Электрофизические и электрохимические методы обработки*. 1983. №1. С. 3–6.

130. Верхотуров А. Д., Муха И. М. Технология электроискрового легирования металлических поверхностей. Київ : Техніка, 1982. 181 с.

131. Johnson R. N. Electrospark deposition: principals and applications. *Lake Vacuum Technology and Coating: Proceedings of the 45th Annual Technical Conference* (April 2002). P. 44

132. Ляшенко Б. А., Мовшович А. Я., Долматов А. И. Упрочняющие покрытия дискретной структуры. *Научно-технические технологии/Технологические системы*. 2001. № 4. С. 17–25.

133. Особенности глобулярной структуры электроискровых покрытий на сплаве ВК8 / Степанова О. В., и др. под ред. Подчерняевой И. А. *Порошковая металлургия*. 2008. № 5/6. С. 77–84.

134. Бурумкулов Ф. Х., Иванов В. И. Состояние и развитие электроискровых технологий и оборудования в России и за рубежом. *Труды ГОСНИТИ*. 2012. Т.109. №2. С. 127–139.

135. Верхотуров А. Д., Подчерняева И. А. Физико-химические основы создания электродных материалов для электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*. 1987. №2. С. 17–20.

136. Электродные материалы для электроискрового легирования / Верхотуров А. Д., Подчерняева И. А., Прядко Л. Ф., Егоров Ф. Ф. Москва: Наука, 1988. – 200 с.

137. Development of electrode materials for electrospark hardening and reconditioning of worn-out surfaces: the structure and properties of the coatings / ed. by Tkachenko Yu.G., et. al. by ed. Paustovskii A.V. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011. Vol. 47(2). P. 126–131.

138. Microstructure and wear properties of CuNiSiTiZr high-entropy alloy coatings on TC11 titanium alloy produced by electrospark — computer numerical control deposition process / Xiao-Rong Wang, et. al. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 283. P. 156–161.

139. Xie Y.J., Wang M. C. A feasibility study of preparing MCrAlX/BN composite coatings by electrospark deposition process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 484. P. 21–24.

140. Dendritic coarsening model for rapid solidification of Ni-superalloy via electrospark deposition / Enrique P. D., Jiao Zhen, Zhou N. Y., Toyserkani E. *Journal of Materials Processing Technology*. 2018. Vol. 258. P. 138–143.

141. Cadney S., Brochu M. Formation of amorphous $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ coatings via the electrospark deposition process // *Intermetallics*. 2008. Vol. 16. P. 518–523.

141. Xie Y.J., Wang M.C. Isothermal oxidation behavior of electrospark deposited MCrAlX-type coatings on a Ni-based superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 480. P. 454–461.

142. Microstructure and Tribological Properties of Stellite-21 Coating by Electro-Spark Deposition / Qi Feng Jing, et. al. *Applied Mechanics and Materials*. 2013. Vol. 423–426. P. 939–943.

143. Гадалов, В.Н. Получение электроискровых покрытий из высокохромистых никелевых сплавов с заданными физико-механическими свойствами. *Материалы и упрочняющие технологии 90*: Тезисы и материалы региональной научно-технической конференции. Курск. 1990. С.7–10.

144. Гадалов В. Н., Самойлов В. В., Лыткин А. И. Электроискровые покрытия из самофлюсующихся материалов на никельхромовой основе на быстрорежущей стали. *Современные проблемы науки и образования*. 2009. №5. С.43–45.

145. Рыбалко А. В., Симинел А. В., Сахин О. Электроискровое легирование титанового сплава ВТЗ-1 карбидом вольфрама. *Металлообработка*. 2005. №6(30). С. 14 – 20.

146. Mechanical properties of WC–8Co wear-resistant coating on pump impellers surface by electro-spark / Zhang Ruizhu, Li Jingrui, Yan Dakao, ZhaoYuanyuan. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2015. Vol. 44, Issue 7. P. 1587–1590.

147. Materials characterization and wear behavior of WC–0.8Co coating on cast steel rolls by electro-spark deposition / Jian-sheng Wang, et. al. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2009, Vol. 16. P. 707–713.

148. A study of tribological behaviour of WC–Co and Cu electro-spark alloyed layers under lubricated sliding conditions / Kreivaitis R., Žunda A., Kupčinskis A., Jankauskas V. *Tribology International*. 2016. Vol. 103. P. 236–242.

149. Electrospark coatings deposited onto an armco iron substrate with nano- and microstructured WC–Co electrodes: Deposition process, structure, and properties /

Zamulaeva E.I., et al. *Surface and Coating Technology*. 2008. Vol. 202, № 15. P. 3715–3722.

150. Самсонов Г. В., Портной К. И. Сплавы на основе тугоплавких соединений. Москва : Обронгиз, 1961. 304 с.

151. Бор, его соединения и сплавы / Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г. Киев : Изд-во АН УССР, 1960. 590с.

152. Chen Z., Zhou Y. Surface modification of resistance welding electrode by electrospark deposited composite coatings: Part I. Coating characterization. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 1503–1510.

153. Chen Z., Zhou Y. Surface modification of resistance welding electrode by electrospark deposited composite coatings: Part II. Metallurgical behavior during welding. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 2419–2430.

154. Вплив хімічного складу електродних матеріалів та режимів легування на властивості електроіскрових покриттів. I. Інтенсивність масопереносу та склад покриттів / Коновал В. П., Уманський О. П., Панасюк А. Д., Лук'янчук О. Ф. *Порошкова металургія*. 2014. №1/2. С.69–78.

155. Вплив хімічного складу електродних матеріалів та режимів легування на властивості електроіскрових покриттів. II. Твердість та зносостійкість покриттів / Коновал В. П., Уманський О. П., Костенко О. Д., Марценюк І. С. *Порошкова металургія*. 2014. №3/4. С.69–78.

156. Кинетика нанесения покрытий из карбидохромовых сплавов методом электроискрового легирования / Клименко В. Н. и др. *Порошковая металлургия*. 1992. №2. С. 32–37.

157. Формування електроіскрових покриттів із композиційних матеріалів на основі карбіду і дибориду титану-хрому / Коновал В. П. та інш. *Сверхтвердые материалы*. 2009. №4. С. 84–91.

158. Luo C, Xiong X. A, Dong S. J. TiB₂/Ni coatings on surface of copper alloy electrode prepared by electrospark deposition. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. Vol. 21. P. 317–321.

159. Effects of pulse energy on microstructure and properties of Mo_2FeB_2 -based cermet coatings prepared by electro-spark deposition / Huang Q. S., et. al. *China Surface Engineering*. 2017 Vol. 30. P. 89–96.

160. Паустовський А. В., Новикова В. И. Оценка триботехнических характеристик электроискровых покрытий, полученных на стали электродными материалами системы TiN–Ni. *Порошковая металлургия*. 2005. №5/6. С. 43–45.

161. Стороженко М. С., Уманський О. П. Структура та триботехнічні властивості електроіскрових покриттів з композиційних матеріалів $(\text{TiB}_2\text{–SiC})\text{–}(\text{Ni–Cr})$. *Наукові нотатки*. 2009. Випуск 25, частина II. С. 250–254.

162. Электроискровое упрочнение титанового сплава VT безвольфрамовой композиционной керамикой / Панашенко В. М. и др. *Порошковая металлургия*. 2007. №9/10. С. 36–44.

163. Электроэрозионная стойкость и структурно-фазовые превращения при электроискровом и лазерном легировании титанового сплава композиционной керамикой на основе систем $\text{ZrB}_2\text{–ZrSi}_2$ и $\text{TiN–Cr}_3\text{C}_2$ / Подчерняева И. А. и др. *Порошковая металлургия*. 2008. №9/10. С. 86–94.

164. Закономерности абразивного изнашивания ZrB_2 содержащих электроискровых и комбинированных покрытий на титановом сплаве. Часть I. Микроструктура и состав поверхности ZrB_2 -содержащих покрытий / Подчерняева И. А. и др. *Порошковая металлургия*. 2009. №5/6. С. 88–93.

165. Закономерности абразивного изнашивания ZrB_2 содержащих электроискровых и комбинированных покрытий на титановом сплаве. Часть II. Абразивное изнашивание нежестко закрепленным абразивом ZrB_2 содержащих покрытий / Подчерняева И. А. и др. *Порошковая металлургия*. 2009. №7/8. С. 87–93.

166. Структура и износостойкость покрытий на титановом сплаве и сталях, полученных при электроискровом легировании материалом AlN–ZrB_2 / Тепленко М. О. и др. *Порошковая металлургия*. 2002. №3/4. С. 48–57.

167. Структурные и фазовые превращения при электроискровом модифицировании в системе керамика–керамика / Панашенко В. М. и др. *Порошковая металлургия*. 2006. № 11/12. С. 40–47.

168. Формирование и свойства электроискровых покрытий на твердом сплаве ВК6 / Подчерняева А. И. и др. *Порошковая металлургия*. 1994. № 11/12. С. 19–24.

169. Электроискровое легирование титана и его сплавов, физико-технологические аспекты и возможность практического использования. Краткий обзор. Часть I. Особенности массопереноса, структурные и фазовые превращения в поверхностных слоях, их износо- и жаростойкость. / Михайлов В. В. и др. *Электронная обработка материалов*. 2013. №49(5). С. 21–44.

170. Физико-химическая модель формирования износостойких покрытий на алюминиевых сплавах при электроискровом массопереносе композиционной керамики / Юрченко Д. В. и др. *Порошковая металлургия*. 2006. № 1/2. С. 51–58.

171. Поверхностное модифицирование сплава АЛ9 при электроискровом легировании материалами системы $\text{AlN—Ti(Zr)B}_2\text{—Ti(Zr)Si}_2$ / Подчерняева И. А. и др. // *Порошковая металлургия*. 2004. № 3/4. С. 54–62.

172. Юрченко Е. В., Юрченко В. И., Дикусар А. И. Наноструктурирование поверхности из алюминиевых сплавов в условиях электроискрового легирования. *Наноинженерия*. 2013. №2. С.12–24.

173. Сравнительная износостойкость покрытий электроискрового легирования с применением СВС–электродов с нанодисперсными модификаторами / Аксенов Л. Б., Петров В. М., Кудряшов А. Е., Галышев А. А. *Электрофизические и электрохимические методы*. 2010. № 3(57). С.78–83.

174. Электроискровые покрытия, полученные керамическими СВС–электродными материалами с наноразмерной структурой / Бажин П. М., Столин А. М., Зарипов Н. Г., Чижиков А. П. *Электронная обработка материалов*. 2016. № 52(3). С. 1–8.

175 Electrospark coatings produced by ceramic nanostructured SHS electrode materials / Bazhin P. M., Stolin A. M., Zaripov N. G., Chizhikov A. P. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016. Vol.52. P. 217–224.

176. О применении СВС–электродных материалов для электроискрового упрочнения валков стана горячей прокатки / Кудряшов А. Е., Доронин О. Н., Левашов Е. А., Крахт В. Б. *Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. №1. С. 64–72

177. Изменение структуры и физико-механических свойств электроискровых покрытий на основе TiN и TiB₂ после обработки концентрированным солнечным излучением / Паустовский А. В. и др. *Порошковая металлургия*. 2005. №7/8. С. 64 – 69.

178. Интегрирование технологий газотермического напыления покрытий и метода электроискрового легирования / Туренко А. Н., Полянский А. С., Лузан С. А. *Автомобильный транспорт*. 2011. Вып. 28. С. 109–113.

179. Radek N., Antoszewski B. The influence of laser treatment on the properties of electro-spark deposited coatings. *Kovové Mater*. 2009. Vol. 47, №1. P. 31–38.

180. Девойно О. Г., Кардаполова М. А., Кавальчук О. Н. Влияние лазерной обработки на свойства электроискровых ВК8 покрытий. *Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы международной научно-технической конференции (Могилев, 19–20 апреля 2012 г.)*. Могилев : Белорусско-Российский университет, 2012. С. 122–124.

181. Витязь П. А., Ильющенко А. Ф., Шевцов А. И. Основы нанесения износостойких, коррозионностойких и теплозащитных покрытий. Минск : Беларус. наука, 2006. 363 с.

182. Characterisation of nickel based hardfacing deposits on austenitic stainless steel / Das C. R. et. al. *Surface Engineering*. 2005. Vol. 21, № 4. P. 290–296.

183. An experimental study of the wear performance of NiCrBSi thermal spray coatings / Rodriguez J, Martin A., Fernandez R., Fernandez J. E. *Wear*. 2003. Vol. 255. P. 950–955.

184. Micromechanical properties and sliding wear behaviour of HVOF-sprayed Fe-based alloy coatings / Bolelli G., et.al. *Wear* 2012. Vol. 276–277. №29–47.

185. Miguel J. M., Guilemany J. M., Vizcaino S. Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes. *Tribology International*. 2003. Vol. 36. P. 181–187.

186. Microstructure formation in high velocity oxy-fuel thermally sprayed Ni–Cr–Mo–B alloys / Dent A. H., Horlock A. J., McCartney D. G., Harris S. J. *Materials Science and Engineering*. 2000. Vol. A283. P. 242–250.

187. Износостойкость детонационных покрытий на основе само-флюсующегося сплава ПГ-СРЗ / Алфинцева Р. А., Фень Е. К., Рачек А. П., Малышкин В. В. *Трение и износ*. 1985. №6. С. 1128–1131.

188. Iždinská Z., Nasher A., Iždinský K. The structure and mechanical properties of NiCrBSi coatings prepared by laser beam cladding. *Materials Engineering*. 2010. Vol. 17. P.11–16.

189. Влияние микроструктуры и фазового состава на трибологические свойства NiCrBSi лазерных покрытий / Соболева Н. Н., Малыгина И. Ю., Осинцева А. Л., Поздеева Н. А. *Известия Самарского научного центра РАН*. 2011. №4(3). С. 869 –873.

190. Kowk C. T., Cheng F. T., Man H. C. Laser surface modification of UNS S31603 stainless steel using NiCrSiB alloy for enhancing cavitation erosion resistance. *Surface and Coatings Technology*. 1998. Vol. 107. P. 31–40.

191. Дяченко О.В. Технологические режимы лазерной обработки и их влияние на физико-механические свойства покрытий системы Fe–Cr–B–Si. *Наука и техника*. 2014. №2. С. 13–18.

192. Navas C., Colaco R., Damborenea J., Vilar R. Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 200. P. 6854 – 6862.

193. Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings / Gómez-del Río T., et. al. M.A. Garrido. *Journals of Materials Processing Technology*. 2008. Vol. 204. P. 304–312.

194. Miguel J. M., Guilemany J. M., Vizcaino S. Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes. *Tribology International*. 2003. Vol. 36. P. 181–187.
195. Microstructural study of NiCrBSi coatings obtained by different processes / González R R., et.al. *Wear*. 2007. Vol. 263. P. 619–624.
196. Comparative study of thermally sprayed coatings under different types of wear conditions for hard chromium replacement / Houdkova S̃., Zaha lka F., Kas̃parova M., Berger M. *Tribology Letters*. 2011. Vol. 43. P. 139–154.
197. Niranatlumpong P., Koiprasert H. Phase transformation of NiCrBSi–WC and NiBSi–WC arcsprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 440–445.
198. Sliding wear behaviour of plasma sprayed WC–NiCrBSi coatings at different temperatures / Martín A., Rodríguez J., . Fernández J.E, Vijande R. *Wear*. 2001. Vol. 251. P. 1017–1022.
199. Microstructures and mechanical properties of metallic NiCrBSi and composite NiCrBSi–WC layers manufactured via hybrid plasma/laser process / Serres N., Hlawka F., Costil S., Langlade C. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 5132–5137.
200. Effect of WC addition on microstructures of laser melted Ni-based alloy powder / Zhang Y. M., Hida M., Sakakibara A., Takemoto Y. *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 169. P. 384–387.
201. Effects of WC–Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating / Ch. Guo, et. al. *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 206. P. 2064–2071.
202. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi–WC coatings on stainless steel / Tobar M. J. et. al. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 200. P. 6313–6317.
203. Sliding wear behaviour of laser clad coatings based upon a nickel-based self-fluxing alloy co-deposited with conventional and nanostructured tungsten carbide–cobalt hardmetals / H. Chen, et. al. *Wear*. 2005. Vol. 259. P. 801–806.

204. Lu S. P., Kwon O. H., Guo Y. Wear behaviour of brazed WC/NiCrBSi(Co) composite coatings. *Wear*. 2003. Vol. 254. P. 421–428.
205. Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings / Acker K.V., Vanhoyweghen D., Persoons R., Vangrunderbeek J. *Wear*. 2005. Vol. 258. P.194–202.
206. Wear performance of thermally sprayed NiCrBSi and NiCrBSi–WC coatings under two different wear modes / Rachidi R., Kihel B., Delaunois F., Vitry V. *Journal of Material Environment Science*. 2017. Vol. 8. P. 4550–4559.
207. Sun R. L., Lei Y. W., Niu W. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti–6Al–4V alloy using a CW-CO₂ laser. *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203. P. 1395–1399.
208. Li Q., Lei T. C, Chen W Z. Microstructural characterization of laser-clad TiC-reinforced Ni–Cr–B–Si–C composite coatings on steel. *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 114. P. 278–284.
209. Betancourt-Dougherty L.C., Smith R.W. Effects of load and sliding speed on the wear behaviour of plasma sprayed TiC–NiCrBSi coatings. *Wear*. 1998. Vol. 217. P. 147–154.
210. Формирование композиционного покрытия NiCrBSi—TiC с повышенной абразивной износостойкостью методом газопорошковой лазерной наплавки / Макаров А. В., Соболева Н. Н., Малыгина И. Ю., Осинцева А. Л. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2013. №11 (107). С. 38–44.
211. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings / Bin Cai, Ye-fa Tan, Long He, Hua Tan. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2013. Vol. 23. P. 1681–1688.
212. Wear resistant self-fluxing alloy based TiC–NiMo and Cr₂C₃–Ni hardmetal particles reinforced composite coatings / Surzhenkov A., et. al. *Key Engineering Materials*. 2014. Vol. 604. P. 33–36.
213. Advanced chromium carbide-based hardfacings / Zikin A., Hussainova I., Katsich C., Badisch E. *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 206. P. 4270–4278.

214. Influence of Al_2O_3 particle size on microstructure, mechanical properties and abrasive wear behavior of flame-sprayed and remelted NiCrBSi coatings / Habib K.A., et.al. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2017. Vol. 26 (4). P. 1647–1656.

215. Hou Q. Y., Huang Zh., Wang J. T. Influence of nano- Al_2O_3 particles on the microstructure and wear resistance of the nickel-based alloy coating deposited by plasma transferred arc overlay welding. *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 205. P. 2806–2812.

216. Tribological properties of Ni-clad nano- Al_2O_3 composite coatings by high-energy laser irradiation / Ju Y., et al. *Tribology*. 2007. Vol. 27 (1). P. 50–53.

217. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. Москва : Металлургия, 1976. 557 с.

218. Abrasive wear behaviour of Ni(Cr)- TiB_2 coatings deposited by HVOF spraying of SHS-derived cermet powders / Lotfi B., Shipway P. H., McCartney D. G., Edris H. *Wear*. 2003. Vol. 254 P. 340–349.

219. Characterization of in situ synthesized TiB_2 reinforcements in iron-based composite coating / Zhang P., Wang X., Guo L., Cai L. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 258. P. 1592–1598.

220. The performances of TiB_2 -contained iron-based coatings at high temperature / Wang X. B., Shun H. L., Li C. G., Wang X. F. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 2500–2504.

221. Influence of Binder Phase Content on the Microstructure and Properties of HVOF Sprayed TiB_2 -Ni Coatings / Xiao Chen, et. al. *Journal of Materials Engineering*. 2014. №4. P. 34–40.

222. Клинская-Руденская Н.А., Кузьмин Б. П. О влиянии тугоплавких добавок на структуру и свойства покрытий из самофлюсующихся сплавов ПГ-10К-01 и ПГСР-3. *Физика и химия обработки материалов*. 1996. №1. С. 55–61.

223. Клинская-Руденская Н. А., Копысов В. А, Коцот С. В. Особенности композиционных покрытий на основе Ni-Cr-B-Si сплавов. Исследование износостойкости покрытий. *Физика и химия обработки материалов*. 1994. № 6. С. 52–57.

224. Повышение прочностных свойств покрытий на никелевой основе введением в наплавляемую шихту наноразмерных частиц диборида титана / Панин В. Е. и др. *Физическая мезомеханика*. 2005. Т. 8, №5. С. 125–128.

225. Модификация структуры порошковых покрытий на никелевой и хромоникелевой основах введением наночастиц диборида титана при электронно-лучевой наплавке / Степанова И. В., Панин С. В., Дураков В. Г., Корчагин М. А. *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2011. №1. С.68 –74.

226. Закономірності створення товстошарових покриттів на поверхнях деталей обертання / Степанчук А. М., Шевчук М. Б., Бірюкович Л. О., Воробей А. П. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2015. №2 С.73–77.

227. Method for production of TiB_2 -based coating. USA Patent №5837327. Date of Patent: Nov. 17, 1998.

228. Структура и свойства плазменных покрытий из композиционных порошковых сплавов системы $TiCrC-FeCr$ / А. П. Уманский и др. *Порошковая металлургия*. 2007. № 3/4. С. 37–45.

229. Панасюк А. Д., Фоменко В. С., Глебова Г. Г. Стойкость неметаллических материалов в расплавах. Київ : Наук. думка, 1986. 352 с.

230. Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Козина Г. К. Контактное взаимодействие тугоплавких соединений с жидкими металлами. Взаимодействие карбидов IV а подгруппы с металлами семейства железа. *Порошковая металлургия*. 1972. №7. С.66 – 71.

231. Уманський О. П. Наукові принципи вибору структурних складових і створення композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук титану і кремнію з підвищеною зносо- і корозійною стійкістю : Автореф. дис. докт. техн. наук. – Київ, 2003. 39 с.

232. Спиридонова И. М., Панасюк А. Д., Суховая Е. В., Уманский А. П. Стабильность композиционных материалов. Дніпропетровськ : Свидлер А.Л., 2011. 244 с.

233. Найдіч Ю. В. Прогрес у теорії змочування у системах кераміка/рідкий метал. Особливість контактних переходів для перехідних та неперехідних металів. *Адгезія розплавів та пайка матеріалів*. 2013. №46. С. 3–62.

234. Єременко В. Н., Найдіч Ю. В. Змочування рідкими металами поверхонь тугоплавких сполук. Київ : Вид-во АН УРСР, 1958. 60 с.

235. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев : Наук. думка, 1972. 196 с.

236. Sukhovaya O. Influence of mechanism of structure formation of interfaces in composites on their properties. *Metallofizika I Noveishie Technologii*. 2009. Vol. 31. P. 1001–1012.

237. Passerone A., Valenza F., Muolo M.. High temperature solid-liquid interactions in metal-ceramic brazing: a critical review. *Materials Science Forum* 2017. Vol. 884. P. 132–165.

238. Passerone A., Valenza F., Muolo M. L. A review of transition metals diborides: from wettability studies to joining. *Journal of Material Science*. 2012. Vol. 47. P. 8275–8289.

239. Overview on wetting and joining in transition metals diborides / Muolo M. L., Valenza F., Sobczak N., Passerone A. *Advances in Science Technology*. 2010. Vol. 6. P. 98–107.

240. Eustathopoulos N., Nicholas M. G., Drevet B. Wettability at high temperatures. Amsterdam : Pergamon, 1999. 419 p.

241. Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature / Eustathopoulos N., Sobczak N., Passerone A., Nogi K. *Journal of Material Science*. 2005. Vol. 40. P. 2271–2280.

242. Eustathopoulos N. Progress in understanding and modelling reactive wetting of metals on ceramics. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*. 2005. Vol. 9. P. 152–160.

243. Eustathopoulos N., Hodaj F., Kozlova O. The wetting process in brazing. *Advances in brazing: science, technology and applications*. Woodhead Publishing Limited, 2013. P. 3–30.

244.. Experimental complex for investigations of high temperature capillarity phenomena / Sobczak N., Nowak R., Radziwill W., Budzioch J., Glenz A. *Materials Science Engineering A*. 2008. Vol. 495. P. 43–49.

245. Asthana R., Singh M. Active metal brazing of advanced ceramic composites to metallic systems. *Advances in brazing: science, technology and applications*. Woodhead Publishing Limited, 2013 Woodhead Publishing Limited, 2013. P. 323–360.

246. Кипарисов С. С., Кузьмина О. К., Либенсон Г. А. Исследование условий смачивания боридов титана и хрома металлами группы железа. *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 1971. № 5. С. 32–35.

247. Исследование взаимодействия защитных наплавочных боридных покрытий с жидкими ферросплавами / Орешкин В. Д. и др. *Защита металлов*. 1975. №2. С. 228–231.

248. Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Боровикова М. С. Исследование процесса смачивания металлоподобных боридов жидкими металлами группы железа. *Порошковая металлургия*. 1973. №6. С.51 – 57.

249. Смачивание тугоплавких соединений жаропрочными литейными сплавами / Новожинова В.А. и др. *Совместимость и адгезионное взаимодействие расплавов с металлами* / под ред. Найдича Ю. В. Киев : Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1978. С. 59–65.

250. Ясинская Г. А. Смачиваемость тугоплавких карбидов, боридов и нитридов расплавленными металлами. *Порошковая металлургия*. 1966. № 7. С. 53–55.

251. Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Боровикова М. С. Исследование процесса смачивания металлоподобных боридов жидкими металлами. *Порошковая металлургия*. 1973. №5. С.61 – 67.

252. Туманов А. В., Горбунов А. Е., Кондратенко Г. М.. Исследование кинетики смачивания боридов и диборидов IV и VI групп. *Журн. физической химии*. 1970. №6. С.304.

253. Єременко В. Н., Найдіч Ю. В. Смачивание карбидов и боридов жидкими металлами тугоплавких сполук. *Журн. физической химии*. 1959. №4. С. 931.

254. Passerone A., Muolo M. L., Passerone D. Wetting of group IV diborides by liquid metals. *Journal Materials Science*. 2006. Vol. 41. P. 5088–5098.

255. Wettability of HfB_2 by molten Ni(B) alloys interpreted by CALPHAD methods, Part 1: Definition of the B–Hf–Ni system / Kaufman L., et.al. *Calphad*. 2010. Vol. 34. P. 2–5.

258. Wettability of HfB_2 by molten Ni(B) alloys interpreted by CALPHAD methods, Part 2: Wetting and interfacial reactivity / Kaufman L., et.al. *Calphad*. 2010. Vol. 34. 6–14.

259. Cacciamani G., Riani P., Valenza F. Equilibrium between MB_2 (M=Ti,Zr,Hf) UHTC and Ni: A thermodynamic database for the B–Hf–Ni–Ti–Zr system. *Calphad*. 2011. Vol. 35. P. 601–619.

260. Experimental investigations and thermodynamic modeling in the ZrB_2 –Ni section of the BNiZr system / Artini C., et. al. *Journal of Alloys and Compaunds*. 2014. Vol. 592. P. 115–120.

261. Control of interfacial reactivity between ZrB_2 and Ni–Based brazing alloys / Valenza F., Muolo M. L., Passerone A., Cacciamani G. *JMEPEG*. 2012. Vol. 21. P. 660–666.

262. Joining of ZrB_2 ceramics to Ti6Al4V by Ni–based interlayers / Valenza F., Artini C., Passerone A., Cirillo P. *Materials Engineering and Performance*. 2014. Vol. 23. P. 1555–1560.

263. Investigation of Ni–B Alloys for joining of TiB_2 ultra-high-temperature ceramic / Xi L., et. al. *Materials Engineering and Performance*. 2016. Vol. 25. P. 3204–3210.

262. Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Боровикова М. С. Смачиваемость боридов металлов IVa–VIa подгрупп периодической системы жидкими металлами. *Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел / под ред. Самсонова Г. В.* Киев : Наук. думка, 1972. С. 99–102.

263. Боровикова М. С. Исследование взаимодействия металлоподобных боридов и материалов на их основе с некоторыми жидкими металлами и сплавами: Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев, 1978. 26 с.

264. Activated sintering of refractory borides / Zhunkovskii G. L., et. al. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2011. Vol. 50. P. 212–216.

265. Interface interaction in the $(B_4C+TiB_2)/Cu$ system / Aizenshtein M., et. al. *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41(16). P. 5185–5189.

266. Aizenshtein M., Froumin N., Frage N. The nature of TiB_2 wetting by Cu and Au. *Materials Engineering and Performance*. 2012. Vol. 21. P. 655–659.

267. Surface properties of Ag-Cu-Zr liquid alloys in relation to the wettability of boride ceramics / Novakovic R., et. al. *Materials Science Forum*. 2006. Vol. 512. P. 211–216.

268. Боровикова М.С. Контактное взаимодействие тугоплавких боридов с жидкими металлами семейства железа. *Композиционные сверхтвердые материалы / под ред. Найдича Ю. В.* Киев: Ин-т сверхтвердых материалов АН УССР, 1979. С. 44–50.

269. Генига М. В., Кривицкий В. Г., Кузьма Ю. Б. Система Cr–Ni–В. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1972. №6. С. 1059–1064.

270. Post V., Pipitz E., Herz W. New ternary boride Cr_4NiB_2 . *Powder Metallurgy Bulletin*. 1956. №3. P. 149–152.

271. Козина Г. К. Исследование контактного взаимодействия тугоплавких карбидов и материалов на их основе с жидкими металлами и сплавами: Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев, 1969. 24 с.

272. Терсков Ю. И., Бабкин В. Г. Влияние углерода на смачивание тугоплавких соединений железоуглеродистыми расплавами. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 1979. Вып. 4. С. 58–60.

273. Взаимодействие расплавов системы Ni–Cr–Fe с карбидом титана / Варенков А.Н. и др. *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 1983. № 5. С. 1–3.

274. Исследование смачиваемости карбида титана сталью X4H2M8, легированной марганцем, методом планирования эксперимента / Кипарисов С.С. и др. *Порошковая металлургия*. 1973. № 5. С. 51–54.

275. Чепелева В. П. Смачиваемость тугоплавких соединений титана нержавеющей сталью X18H15 и эвтектическим сплавом на ее основе. *Контактные свойства расплавов*. Киев : Наук. думка. 1982. С. 50–54.

276. Взаимодействие тугоплавких карбидов с расплавленными сталями и чугунами / Самсонов Г. В. и др. *Тугоплавкие карбиды* / под ред. Самсонова Г. В. Киев : Наук. думка, 1970. С. 250-255.

277. Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Козина Г. К. Смачиваемость тугоплавких карбидов жидкими металлами. *Порошковая металлургия*. 1968. № 11. С. 42–48.

278. Контактное взаимодействие карбида титана со сплавами на основе железа / Панасюк А.Д. и др. *Порошковая металлургия*. 1981. №4. С. 66–72.

279. Безконтактний тривимірний профілометр : пат. № 39972 Україна : G01B 9/02, 11/30. № u200809989; заявл. 01.08.2008; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6.

280. Игнатович С. Р., Закиев И. М., Пугачевская Е. П. Прибор для испытаний материалов и покрытий на микроабразивный износ. *Проблеми тертя та зношування*. 2008. Вип. 50. С. 50–57.

281. Мамыкин Е. Т., Юга И. Комплекс машин и методика определения антифрикционных свойств при трении скольжения. *Порошковая металлургия*. 1973. №1. С. 67–72.

282. Structure Formation in Ti-C-Ni-Mo Composites during Reactive Sintering / Viljus M., Pirso J., Juahani K., Letunovits S. *Materials Science (MEDŽIAGOTYRA)*. 2012. Vol. 18. P. 62–65. URL : <https://doi.org/10.5755/j01.ms.18.1.1343>

283. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов Москва : Металлургиздат, 1962. Т. 1–2. 546 с.

284. Storozhenko M. Effect of molybdenum additions on the structurization of Fe–Mo alloys and contact interaction in the TiB₂–(Fe–Mo) systems. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2017. Vol. 55, № 9–10. P. 617–624.

285. Уманский А. П., Стороженко М. С., Акопян В. В. Дослідження контактної взаємодії TiB_2 з сплавами Fe–Mo. *Адгезія расплавов и пайка материалoв*. 2011. Вып. 44. С. 38–45.

286. Development of TiB_2 -based cermets with Fe–Mo binder. / Panasyuk A., Umanskyi O., Storozhenko M., Akopyan V. *Key Engineering Materials*. 2013. Vol. 527. P.9–13.

287. Уманський О. П., Стороженко М. С., Акопян В. В. Дослідження закономірностей змочування та контактної взаємодії в системах TiB_2 –(Fe–Mo). *Інженерна механіка та транспорт: матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених* (Львів, 24-26 листопада 2011 р). Львів, 2011. С. 628.

288. Yu H., Liu W., Zheng Y. Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of Mo_2FeB_2 based cermets. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. №29. P. 724–728.

289. Yu H., Liu W., Zheng Y. Microstructure and mechanical properties of liquid phase sintered Mo_2FeB_2 based cermets. *Mater. Design*. 2011. № 6. P. 3521–3525.

290. Effects of alloys on microstructure and properties of Mo_2FeB_2 -based cermets / Wang Q. F., Pan Y. J., Hu B., Zhou L. *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 399–401. P. 399–402.

291. Effect of molybdenum additions on the structure of TiB_2 –(Fe–Mo) Composite Materials / Storozhenko M. et. al. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. Vol. 57, № 3–4. P. 200–208.

292. Уманский А. П., Стороженко М. С., Стельмах А. У., Костенко А. Д.. Формирование структурно-фазового состава композиционных материалов системы TiB_2 –(Fe–13мас.%Mo). *Наукові нотатки*. 2017. Випуск 59. С. 294–299.

293. Takagi K. Development and application of high strength ternary boride base cermets. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. № 9. P. 2809–2818.

294. Черниенко В. В., Грамецкий В. А, Павлышко Е. Г. Многослойное объемное борирование композиционных материалов на основе железа. *Труды одесского политехнического университета*. 2004. Вып. 1 (21). С. 1–3.

295. Storozhenko M. S., Umanskiy O. P., Martzenuk I. S. The effect of TiB₂ nanoparticles on the structure of TiB₂–(Fe–13wt.%Mo) composite materials *Nanotechnology and nanomaterials: Abstract book* (Chernivtsy, August 21–26, 2017). Chernivtsy, 2017. P. 324.

296. Композиційний зносостійкий матеріал на основі дибориду титану : пат. на корисну модель №78156 Україна : МПК С22С 29/14. № u 201210411; заявл. 03.09.2012; опубл. 11.03.2013, Бюл. №5.

297. Особенности получения композиционных порошковых материалов на основе диборида титана и покрытий из них. / Уманский А. П., Стороженко М. С., др. *Порошковая металлургия*. 2019. № 5/6. С. 137–144.

298. Композиционные СВС-порошки TiB₂/Fe–Mo для износостойких газотермических покрытий с повышенными свойствами. / Ильющенко А. Ф., Лецко А. И., Реутенок Ю. А., Гамзелева Т. В., Стороженко М. С., Яковлева М. С., Уманский А. П. *Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы XI международной научно-технической конференции* (Минск, 28–30 мая 2014 г.). Минск, 2014. С. 374–375.

299. Плазменные покрытия системы TiB₂–(Fe–Mo) / Уманский А. П., Стороженко М. С., Терентьев А. Е., Акопян В. В. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2014. № 7 (114). С. 6–11.

300. Storozhenko M. S., Umanskiy A. P., Terentiev A. E., Zakiev I. M. Effect of the structure of TiB₂–(Fe–Mo) plasma coatings on mechanical and tribotechnical properties. *Powder metallurgy and Metal Ceramics*. 2017. Vol. 56, № 1–2. P. 60–69. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85043770974&origin=resultslist&sort>).

301. Структура и свойства детонационных покрытий из композиционных порошков системы TiB₂–(Fe–Mo) / Уманский А. П., Акопян В. В., Стороженко М. С., др. *Наукові нотатки* 2013. Випуск 41, частина 1. С. 247–253.

302. Уманский А. П. Стороженко М. С., Акопян В. В. Упрочнение деталей авиационной наземной техники газотермическими покрытиями

системы $TiB_2-(Fe-Mo)$. *Авиа-2013*: матеріали XII міжнародної науково-технічної конференції. Київ, 2013. С. 13.9–13.12.

303. Электроискровое упрочнение стали композиционными материалами системы $TiB_2-(Fe-Mo)$ / Уманский А. П., Стороженко М. С., Акопян В. В., Марценюк И. С. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2012. № 9 (96). С. 214–219.

304. Формирование износостойких ЭИЛ покрытий системы $TiB_2-(Fe-Mo)$ / Уманский А. П., Акопян В. В., Стороженко М. С., Марценюк И. С. *Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів*: матеріали міжнародної конференції (Кацивелі, 24-28 вересня 2012 р.). Кацивелі, 2012. С. 156.

305. Исследование закономерностей смачивания боридов циркония, титана, хрома и карбида титана самофлюсующимся сплавом на никелевой основе / Уманский А.П., Стороженко М. С., др. *Адгезия расплавов и пайка материалoв*. 2012. Вып. 45. С.79 – 86.

306. Wetting and interfacial behavior in $TiB_2-NiCrBSiC$ system / Umanskyi O., Storozhenko M., et. al. *Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 778. P. 15–22. (Швейцарія, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85056669615&origin=resultslist&sort>).

307. R. Munro. Material Properties of Titanium Diboride. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*. 2000. Vol.105. P. 709-720.

308. K. Simunovic, M. Franz, G. Maric. Investigation and estimation of residual stress in flame sprayed and fused $NiCrBSiC$ coatings / *Metalurgija*. 2008. Vol. 47. P. 93–97.

309. Activated sintering of refractory borides / Zhunkovskii G. L., et.al. *Powder metallurgy and Metal Ceramics*. 2011. Vol. 50. P. 212–216.

310. Structurization of composites from self-fluxing alloys with titanium diboride additions / Umanskii A. P., Storozhenko M. S., Terentiev A. E., Martsenyuk I. S. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. Vol. 53, № 5–6. P. 359–367.

311. Development of NiFeCrBSiC–MeB₂ composite materials for wear-resistant coatings deposition / Storozhenko M., Umanskyi O., Terentjev O., Martsenyuk I. *Advanced Materials and Technologie: catalogue of the 10th International conference* (Ninghai, October 24–26, 2018). Ninghai, 2018. P. 26.

312. Влияние добавок TiB₂ на структуру и свойства плазменных покрытий на основе NiCrSiB / Уманский А. П., Терентьев А. Е., Стороженко М. С., Бондаренко А. А. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2012. № 10 (97). С. 50–55.

313. Уманский А. П., Терентьев А. Е., Стороженко М. С., Кисель В. М., Евдокименко Ю. И., Варченко В. Т. Влияние дисперсных добавок диборида титана на структуру и свойства HVOF-покрытий системы (Ni-Cr-B-Si)-TiB₂. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2013. № 9 (106). С. 188–194.

314. Стороженко М. С. Механізми зношування плазмових покриттів системи NiCrSiB–TiB₂ в умовах тертя ковзання без мастила. *Проблеми трибології*. 2013. № 4. С. 121–128.

315. Effect of TiB₂ additives on wear behavior of NiCrSiB-based plasma sprayed coatings / Umanskyi O., Storozhenko M., et. al. *Materials Science*. 2016. Vol. 22. P. 15–19.

316. Effect of oxidation on sliding wear behavior of NiCrSiB–TiB₂ plasma sprayed coatings / Umanskyi O., Hussainova I., Storozhenko M., et. al. *Key Engineering Materials*. 2014. Vol. 604. P. 16–19.

317. Лавренко В. А., Глебов Л. А., Луговская Е. С. Высокотемпературное окисление боридов хрома в кислороде. *Защита металлов*. 1973. №9. С. 291–293.

318. Войтович Р.Ф., Пугач Э. П. Высокотемпературное окисление боридов металлов IV группы. Окисление диборида титана. *Порошковая металлургия*. №2. С. 57–62.

319. Effect of speed on sliding wear behavior of NiCrSiB–TiB₂ plasma sprayed coatings / Umanskyi O., Hussainova I., Storozhenko M., et.al. *The 22th International Baltic Conference of Engineering Materials&Tribology: Abstract book* (Riga, November 14–15, 2013). Riga, 2013. P. 17.

320. Umanskii A. P., Storozhenko M. S., Hussainova I.V., Terentiev A. E., Kovalchenko A. M., Antonov M. Structure, phase composition and wear mechanisms of plasma-sprayed NiCrBSi–20wt.%TiB₂ coating. *Powder metallurgy and Metal Ceramics*. 2015. Vol. 53, №11–12. P. 663–671

321. Influence of counterbody material on sliding wear behavior of NiCrBSi–TiB₂ plasma sprayed material / Storozhenko M., Umanskyi O., Terentjev O., Kostenko O. *Проблеми трибології*. 2016. № 4. С. 32–39.

322. Композиційний зносостійкий матеріал на основі дибориду титану : пат. Україна №86595 : МПК С22С 32/00 № u 201306383; заявл. 23.05.2013; опубл. 10.01.2014, Бюл. №10.

323. Umanskyi O., Storozhenko M., Krasovskyi V., Pareyko M. Development of FeNiCrBSiMo–TiB₂ composite materials for the thermal spraying of protective coatings. *E–MRS 2014 Fall Meeting: Abstract book*. Warsaw, 2014. P. 266.

324. Self-fluxing alloy with TiB₂ additives for the spraying wear-resistant coatings / Pareiko M., Storozhenko M., Umanskyi O., O.Poliarus. *The 11th conference for young scientists in ceramics: Programme and book of abstracts* (Novi Sad, Oktober 21–24, 2015). Novi Sad. 2015. P. 99.

325. Wettability and interfacial behavior "Fe-based self-fluxing alloy – refractory compound" systems / Umanskyi O., Storozhenko M., Krasovskyi V., Pareyko M. *Journal of Superhard Materials*. 2017. Vol. 39. С. 99–105.

326. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. Москва: Металлургия, 1992. – 432 с.

327. Composite powder materials of FeNiCrBSiC–CrB₂ system for plasma-sprayed coatings / Storozhenko M., Umanskyi O., Bondarenko O., Kostenko O. *The 12th conference for young scientists in ceramics: Programme and book of abstracts* (Novi Sad, Oktober 21–24, 2017). Novi Sad, 2017. P. 99.

328. Planche M.P., Liao H., Coddet C. Oxidation control in atmospheric plasma spraying coating. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 202. P. 69–76.

329. Wei Qi, Zhiyong Yin, Hui Li Oxidation control in plasma spraying NiCrCoAlY. *Applied Surface Science*. Vol. 258. P. 5094–5099.

330. Ткаченко Ю.Г., Юрченко Д.З., Ковальченко М.С. Высоко-температурное трение тугоплавких соединений. *Порошковая металлургия*. 2008. №6/7. С.167– 178.
331. High temperature wear of cermet particle reinforced NiCrBSi hardfacings / A. Zikin, M. Antonov, et al. // *Tribology International*. 2013. Vol. 68. P. 45–55.
332. Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation / Chaliampaliasa D., et. al. *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 225. P. 3605–3612.
333. Effect of FeNiCrBSiC–MeB₂ material composition on the oxidation behavior at high temperatures. / Umanskyi O. P., Storozhenko M. S., et.al. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 2019. Vol. 57, № 11–12. P. 670–678.
334. B. Lotfi. Elevated temperature oxidation behavior of HVOF sprayed TiB₂ cermet coating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2008. №18. P. 243–247.
335. Композиционные материалы на основе TiB₂–SiC с никель-хромовой связкой / Стороженко М. С. и др. *Порошковая металлургия*. 2011. №11/12. С. 54–63.
336. Cycle oxidation behavior of nanostructured Ni60–TiB₂ composite coating sprayed by HVOF technique / Wu Y. S. et.al. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 10224–10232.
337. The growth and the structure of oxide films formed on Fe in O₂ and CO₂ at 550 °C / Hussey R. J., Sproule G. I., Caplan D., Graham M. J. *Oxidation of Metals*. 1977. №11. P. 65–79.
338. Channing D. A., Graham M. J. A study of iron oxidation processes by Mossbauer spectroscopy. *Corrosion Science*. 1972. Vol. 12. P. 271–280.
339. Emiliani M.L. Characterization and oxidation resistance of hot-pressed chromium diboride. *Materials Science and Engineering*. 1993. Vol. 172. P. 111–124.
340. Decterov S., Swamy V., In-Ho Jung. Thermodynamic modeling of the B₂O₃–SiO₂ and B₂O₃–Al₂O₃ systems. *International Journal of Materials Research*. 2007. Vol. 98, №10. P. 987-994.

341. Effect of thermal spraying method on the microstructure and wear behaviour of FeNiCrBSiC–CrB₂ coating / Umanskyi O., Storozhenko M., et.al. *Key Engineering Materials*. 2019. Vol. 604. P. 16–19.

342. Improvement of wear-resistance of NiFeCrBSiC plasma-sprayed coatings with MeB₂ additives / Umanskyi O., Storozhenko M., et. al. *Welding and Related Technologies – Present and future* (Kyiv, December 5–6, 2018). Kyiv, 2018. C.125–126.



АКТ

**про дослідно-виробничу перевірку плазмових покриттів
з композиційних матеріалів ТБФМ системи TiB₂-(Fe-Mo)**

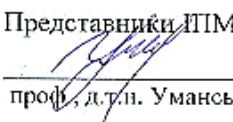
Ми, що нижче підписалися, представники ПАТ «Сумське НВО» головний інженер ПАТ **Жуков Олексій Миколайович** та заступник головного інженера ПАТ **Пірогов Віктор Олександрович** та представники Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України проф., д.т.н. Уманський О.П та с.н.с., к.т.н. Стороженко М.С. склали цей акт в тому, що з 16.04.2018р. по 22.04.2019р. проводились випробування змінних ножів РЗ-01032.00.00-10 для свердла діам. 80 поз. Р2-00527.00.00-46, зміцнених плазмовими покриттями з композиційних порошків ТБФМ40 системи TiB₂-40мас.%(Fe-13мас.%Mo), розроблених за участю Стороженко М.С. (патент України №78156 від 11.03.2013 р, бюл.№5).

В результаті дослідно-виробничої перевірки встановлено, що нанесені на змінних ножах РЗ-01032.00.00-10 для свердла діам. 80 поз. Р2-00527.00.00-46, плазмові покриття з композиційних матеріалів ТБФМ40 відповідають вимогам до якісних показників поверхонь тертя, а саме відсутні пори та відколи, шорсткість в межах вимог робочих креслень.

Встановлено, що нанесення покриттів з розроблених композиційних матеріалів ТБФМ40 на робочі поверхні змінних ножів РЗ-01032.00.00-10 для свердла діам. 80 поз. Р2-00527.00.00-46 забезпечує збільшення ресурсу їх роботи в умовах абразивного зношування в 1,5 рази в порівнянні з серійними деталями.

Розроблені композиційні матеріали ТБФМ40 рекомендовано для нанесення захисних покриттів на робочі поверхні змінних ножів РЗ-01032.00.00-10 для свердла діам. 80 поз. Р2-00527.00.00-46 з метою підвищення їх зносостійкості та ресурсу.

Представники ІПМ НАН України


проф., д.т.н. Уманський О.П.

Представник ПАТ «Сумське НВО»


Жуков О.М.


Пірогов В.А.


с.н.с. Стороженко М.С.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ ПМТЗ «Сервіс»

Срвонин А.Ф.

2019р.



АКТ

**про дослідно-виробничу перевірку плазмових покриттів
з композиційних матеріалів ТБФМ системи TiB_2 -(Fe-Mo)**

Ми, що нижче підписалися, представник ТОВ ПМТЗ «Сервіс» Підлісний О.В. та представники Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України проф., д.т.н. Уманський О.П та с.н.с., к.т.н. Стороженко М.С. склали цей акт в тому, що з 12.03.2018 по 29.04.2019р. проводились випробування робочих органів культиваторів, зміцнених плазмовими покриттями з композиційних порошків ТБФМ40 системи TiB_2 -40мас.% (Fe-13мас.%Mo), розроблених за участю Стороженко М.С. (патент України №№78156 від 11.03.2013 р, бюл.№5).

В результаті дослідно-виробничої перевірки встановлено, що нанесені на робочі органи сільськогосподарської техніки плазмові покриття з композиційних матеріалів ТБФМ40 відповідають вимогам до якісних показників поверхонь тертя, а саме відсутні пори та відколи, шореткість в межах вимог робочих креслель.

Встановлено, що нанесення покриттів з розроблених композиційних матеріалів ТБФМ40 на робочі поверхні культиваторів забезпечує збільшення ресурсу їх роботи в умовах абразивного зношування в 4-5 разів в порівнянні з серійними деталями.

Розроблені композиційні матеріали ТБФМ40 рекомендовано для нанесення захисних покриттів на робочі поверхні деталей сільськогосподарської техніки з метою підвищення їх зносостійкості та ресурсу.

Представники ІПМ НАН України

проф., д.т.н. Уманський О.П.

с.н.с. Стороженко М.С.

Представник ТОВ ПМТЗ «Сервіс»

Підлісний О.В.




АКТ

**про виробничі випробування електроіскрових покриттів
з композиційного матеріалу ТБФМ40**

Ми, що нижче підписалися, представник КП «Київський метрополітен» Беліков Ю.О. та представники Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України проф., д.т.н. Уманський О.П., с.н.с., к.т.н. Стороженко М.С. склали цей акт в тому, що з 15.05.2017 по 12.04.2019 р. проводились випробування піввісей КМ35-И/ЭТ.00.024 сходин ескалатора типу «ЭТ-2» з електроіскровими покриттями з композиційного матеріалу ТБФМ40 (TiB₂-40 %мас.(Fe-13%мас.Мо)) (патент України №№78156 від 11.03.2013 р, бюл.№5).


В результаті дослідно-виробничої перевірки встановлено, що застосування розробленого композиційного матеріалу ТБФМ40 для відновлення деталей зі значним зносом (до 500 мкм) методом електроіскрового легування на установці ALIER52 (тривалість імпульсу – 170 мкс; амплітудне значення струму імпульсу – 200 А; енергія імпульсу – 0,6 Дж) дозволило відновити розміри в межах робочих креслень та підвищити твердість поверхневого шару (до 12–14 ГПа). Нанесення покриттів з розробленого композиційного матеріалу ТБФМ40 на робочі поверхні деталей забезпечує подовження ресурсу роботи піввісей в 2,0–2,5 рази (150-170 тис. км).

Розроблений композиційний матеріал ТБФМ40 рекомендується для нанесення захисних електроіскрових покриттів на робочі поверхні піввісей КМ35-И/ЭТ.00.024 сходин ескалатора типу «ЭТ-2» з метою підвищення їх зносостійкості та ресурсу.

Представники ІПМ НАН України

проф., д.т.н. Уманський О.П.

Інженер-технолог відділу ЕСГТ
КП «Київський метрополітен»


Беліков Ю.О.


с.н.с., к.т.н. Стороженко М.С.

TO: WHOM IT MAY CONCERN**Certificate of wear testing of NiFeCrBSiC-MeB₂ thermal sprayed coatings**

The wear tests of plasma and detonation sprayed coatings NTB20 (NiCrBSiC-20%wt.TiB₂), FTB20 (FeNiCrBSiC-20%wt.TiB₂) and FCB20 (FeNiCrBSiC-20%wt.CrB₂), developed at Frantsevich Institute for Problems of Materials Science (Kyiv, Ukraine), were performed in "Research Laboratory of Tribology and Materials Testing" at Tallinn University of Technology (Tallinn, Estonia) during the period from 25.10.2017 until 14.03.2018.

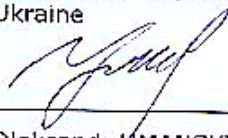
Dry sliding ball-on-disk tests of coatings were carried out by CETR/Bruker UMT-2 tribodevice. The wear tests were performed at 20 °C, 200 °C and 400 °C against Al₂O₃ ball (D=10 mm); the normal load was 5 N, the relative sliding speed was 0.1 m/s. The coatings wear rates were determined by optical profilometer as it is described in the ASTM G99 standard.

At high temperatures (200–400 °C) the wear loss of the thermal sprayed coatings NTB20, FTB20, and FCB20 was about $(40-50) \times 10^{-6}$ mm³/(Nm), while unreinforced commercial coatings FeNiCrBSiC (ПГ-CP3, ПГ-Ж14) and NiCrBSiC-35%wt.WC (ПС-12HBK-01) had 2-3 times higher wear rate.

The plasma and detonation coatings NTB20, FTB20, and FCB20 are recommended to be used as protective wear-resistant coatings for machine parts, operating under sliding friction at high temperatures (at least up to 400 °C).

Representatives of Frantsevich Institute for
Problems of Materials Science

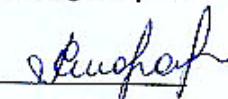
Krzhizhanovsky Str. 3, 03142 Kyiv,
Ukraine



Oleksandr UMANSKYI

Professor, Doctor of Science

Head of Surface Engineering and Protective
Coatings Department



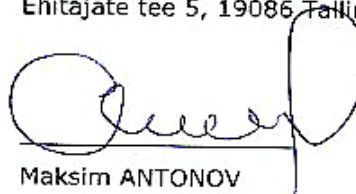
Maryna STOROZHENKO

Assistant Professor, PhD

Senior Researcher

Representative of Tallinn University of
Technology

Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn, Estonia



Maksim ANTONOV

Senior Researcher, PhD

Head of Research Laboratory of Tribology
and Materials Testing

www.ttu.ee/tribo

www.taltech.ee

ЗАТВЕРДЖУЮ

Початок
Матеріалів та перетворювальних
технологій (ІНСТІТУТ «ПІВДЕННЕ»)
етапов.



АКТ

про дослідно-виробничу перевірку плазмових покриттів
з композиційних матеріалів НХТБ20 та ФХТБ20


Ми, що нижче підписалися, представник ДП «Конструкторське бюро «Південне» ім. М.К. Янгеля» к.т.н. Гусарова І.О., п.н.с. Пронцевіч О.О. та представники Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України проф., д.т.н. Уманський О.П., с.п.с. Кисіль В.М., с.п.с. Стороженко М.С. склали цей акт в тому, що з 1.10.2018р. по 27.12.2018р. проводились випробування кілець торцевих ущільнень марки ЦЦЛ-30.50.01.200 для паливних насосів СЦЛ-20-24, зміпнених плазмовими покриттями з композиційного порошку ФХТБ20 (ПГ-Ж14+20% TiB₂), розроблених за участю Стороженко М.С. (патент України №86595 від 10.01.2014 р. бюл.№1).

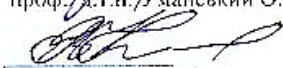
В результаті дослідно-виробничої перевірки встановлено, що нанесені на кілця торцевих ущільнень плазмові покриття з композиційного матеріалу ФХТБ20 відповідають вимогам до якісних показників поверхонь тертя, а саме відсутність дефектів (пори, відшарування, відколи) та шорсткості в межах вимог робочих креслень.

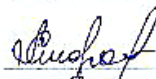
В ході випробувань встановлено, що нанесення покриттів з розробленого композиційного матеріалу ФХТБ20 на робочі поверхні кілець в залежності від навантажень забезпечує збільшення зносостійкості вузла ущільнення в 1,8-2,2 рази в порівнянні з покриттями з серійних самофлюсуючих сплавів марок ПГ-СР3 та ПГ-Ж14.

Розроблений композиційний матеріал ФХТБ20 рекомендовано для нанесення захисних покриттів на робочі поверхні кілець торцевих ущільнень паливних насосів СЦЛ-20-24 з метою підвищення їх зносостійкості.

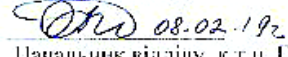
Представник ДП НАН України


проф. д.т.н. Уманський О.П.


с.п.с. Кисіль В.М.


с.п.с. Стороженко М.С.

Представники ДП «КБ Південне»


Початок відділу, к.т.н. Гусарова І.О.


п.н.с. Пронцевіч О.О.

ЗАТВЕРДЖУЮ



АКТ


**про дослідно-виробничу перевірку електроіскрових покриттів
з композиційного матеріалу ФХТБ20**

Ми, що нижче підписалися, представник КП «Київський метрополітен» Беліков Ю.О. та представники Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України проф., д.т.н. Уманський О.П., с.н.с., к.т.н. Стороженко М.С. склали цей акт в тому, що з 03.09.2018 по 12.04.2019 р. проводились випробування валу-шестерні Л-20877А ескалатора типу «ЛТ-2» з електроіскровими покриттями з композиційного матеріалу ФХТБ20 (FeNiCrBSiB+20% TiB₂).

В результаті дослідно-виробничої перевірки встановлено, що застосування розробленого композиційного матеріалу ФХТБ20 для відновлення деталей зі значним зносом (до 1 мм) методом електроіскрового легування на установці ALIER52 (тривалість імпульсу -170 мкс; амплітудне значення струму імпульсу – 200 А; енергія імпульсу -0,6 Дж) дозволило відновити розміри та підвищити твердість поверхневого шару (до 12-14 ГПа). Нанесення покриттів з розробленого композиційного матеріалу ФХТБ20 на робочі поверхні валу забезпечує подовження ресурсу роботи деталі в 2,0-2,5 рази (150-160 тис. км).

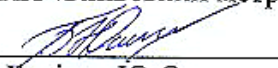
Розроблений композиційний матеріал ФХТБ20 рекомендується для нанесення захисних електроіскрових покриттів на робочі поверхні валів-шестерень Л-20877А ескалатора типу «ЛТ-2» з метою підвищення їх зносостійкості та ресурсу.

Представники ІПМ НАН України


проф., д.т.н. Уманський О.П.


с.н.с. Стороженко М.С.

Інженер-технолог відділу ЕСГТ
КП «Київський метрополітен»


Беліков Ю.О.

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА
(ІПМ НАН України)

Код ДК 25.93.1

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор інституту проблем
матеріалознавства НАН України
академік НАН України

Ю.М. Солонін



18.04

2019 р.

**ЕЛЕКТРОДИ FeNiCrBSiC-TiB₂ ДЛЯ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО
ЗМІЦНЕННЯ ДЕТАЛЕЙ ТРИБОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 25.9 – 05416930 – 049 – 014:2019

УВЕДЕНО ВПЕРШЕ

Дата падання чинності 18.04.2019 р.

РОЗРОБЛЕНО

Старший науковий співробітник,
ІПМ НАН України
Стороженко М.С.

Київ
2019

ЗМІСТ

1 Сфера застосування.....	3
2 Нормативні посилання.....	3
3. Класифікація.....	4
4 Технічні вимоги.....	4
5 Вимоги безпеки.....	4
6 Вимоги охорони довкілля, утилізація.....	5
7 Правила приймання.....	5
8 Методи контролювання.....	5
9 Пакування і маркування.....	6
10 Транспортування і зберігання.....	6
11 Гарантії виробника.....	6
12 Правила експлуатації.....	6
Додаток А. Перелік обладнання, засобів вимірювання, необхідних для випробування електродів	7

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови розповсюджуються на електроди з композиційного матеріалу ФХТБ20 на основі самофлюсівного сплаву ПГ-Ж14 для зміцнення деталей триботехнічного призначення методом електроерозійної обробки на установках типу ЕЛИТРОН, ЭИЛВ, ALIER-52 з потужністю до 1 кВт.

Приклад запису позначення електродів із з композиційного матеріалу ФХТБ20 під час замовлення та згадування в нормативно-технічній документації: "ЕЛЕКТРОДИ ФХТБ20 за ТУ У 25.9 – 05416930 – 049 – 014:2019"

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

В даних технічних умовах є посилання на такі документи:

ДСТУ 4500-3:2008	Вантажі небезпечні. Класифікація
ДСТУ EN 1827:2017	Засоби індивідуального захисту органів дихання. Напівмаски без клапанів вдиху та з віддільними фільтрами для захисту від газів або тільки від аерозолів. Вимоги, випробування, маркування
ДСТУ EN 169:2017	Засоби індивідуального захисту очей. Фільтри для зварювання та споріднених процесів. Вимоги до пропускання та рекомендації щодо використання
ДСТУ EN ISO 3369:2014	Матеріали спечені непроникині та сплави тверді. Визначення цільності
ДСТУ EN ISO 9185:2017	Одяг захисний. Оцінювання стійкості матеріалів до виплеску розплавленого металу
ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2:2005	Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання.
ТУ 19 4206-139	Порошок пикельборкремниевого сплава ПГ-Ж14
ТУ 6-09-03-7-75	Титан борид
ДСанПіН 2.2.7.029-99	Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення
ДБН В.2.5-67:2013	Опалення, вентиляція та кондиціонування
ДБН В.2.5-28:2018	Природне і штучне освітлення
ДБН В.2.5-64:2012	Внутрішній водопровід та каналізація

Підп. і дата

Інв. № дубл.

Зам. інв. №

Підп. і дата

Інв. № підп.

ТУ У 25.9 – 05416930 – 049 – 014:2019				
Зм.	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата
Розр.		Стороженко М.С.		
Пров.				
Т.контр				
Н.контр		Павлюго Т.М.		
Затв.				
Електроди FeNiCrBSiC-TiB ₂ для електроіскрового зміцнення деталей триботехнічного призначення			Літ	Аркуш
				3
			ІПМ НАН України	
			Аркушів	7

3 КЛАСИФІКАЦІЯ

3.1 Електроди з композиційного матеріалу системи FeNiCrBSiC-TiB₂ виготовляються марки ФХТБ20 з порошків самофлюсівного сплаву ПГ-Ж14 за ТУ 19 4206-139 та дибориду титану за ТУ ТУ 6-09-03-7-75.

3.2. Позначення марки електроду складається з буквеного позначення (ФХТБ) і значення масової частки дибориду титану у цій марці електроду (20%).

4 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

4.1 Електроди повинні відповідати вимогам цих технічних умов.

4.2 Електродний матеріал ФХТБ20 повинен мати такий склад: самофлюсівний сплав ПГ-Ж14 (Ni-37 мас. %, Cr-14 мас. %, Si-2.5 мас. %, C-1.4 мас. %, B-2.2 мас. %, Mo <1 мас. %, Fe-осн) – 80%; диборид титану – 20%.

Хімічний склад електродного матеріалу ФХТБ20 наведено у супроводжувальній документації на електрод і контролюється виробником.

4.3 Розміри та форма електродів повинні відповідати кресленню (рис. 1):

4.4 Залишкова пористість електродного матеріалу повинна бути не більше 6 %.

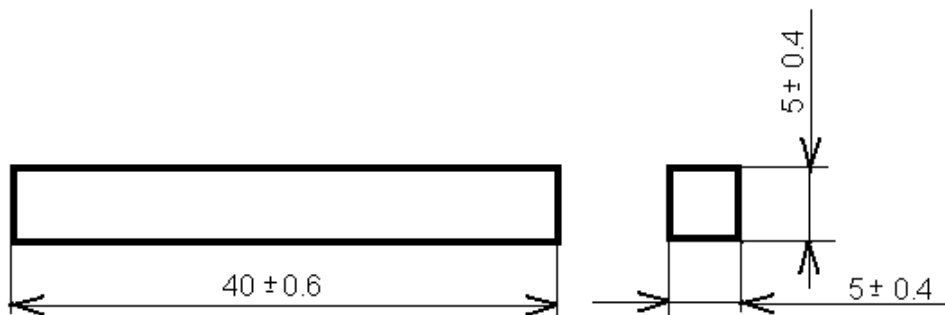


Рис. 1. Розміри та форма електродів ФХТБ20

5 ВИМОГИ ДО ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕКИ

5.1 Електроди ФХТБ20 в нормальних умовах не горючі, пожежо- і вибухобезпечні згідно ДСТУ 4500-3:2008.

5.2. До виконання робіт по виготовленню та застосуванню електродів з матеріалу ФХТБ20 допускаються особи, яким виповнилося 18 років, які не мають медичних протипоказань і пройшли спеціальне навчання за вимогами “Типового положення про навчання, інструктаж і перевірку знань працівників з питань охорони праці” (Держ. Ком. України по нагляду за охороною праці. – К.: Норматив.-від 26.01.2005 № 15), а також мають необхідну кваліфікацію і склали іспит з техніки безпеки.

5.3 Виробничі приміщення, в яких виготовляють чи застосовують електроди потрібно обладнувати припливно-витяжною вентиляцією згідно з ДБН В.2.5-67:2013, водопровідною системою та каналізацією згідно з ДБН В.2.5-64:2012 та штучним освітленням згідно ДБН В.2.5-28:2018.

5.4. Штучне освітлення, електрокомунікації та електричне устаткування має бути виготовлене згідно вимог ПУЕ:2011.

5.5. При виконанні технічних операцій виготовлення і використання електродів необхідно користуватись спецодягом згідно “Типових галузевих норм видачі спецодягу, спецвзуття і засобів індивідуального захисту” від 16.04.2009 №64 (халати чоловічі або халати жіночі за ДСТУ EN ISO 9185:2017) та засобами захисту органів дихання згідно ДСТУ EN 1827:2017 або іншими фільтруючими протипиловими респіраторами.

5.6. Для захисту очей від підвищеної яскравості при нанесенні покриттів слід застосовувати захисні окуляри за ДСТУ EN 169:2017.

6 ВИМОГИ ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ, УТИЛІЗАЦІЯ

6.1 Порядок накопичення, знешкодження і заховання виробничих відходів повинен відповідати вимогам ДСанПіН 2.2.7.029–99 "Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення"

6.2 Злив технологічної води необхідно проводити за вимогами "Правил охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами" (Затверджено постановою Кабінету Міністрів України № 465 від 25.03.1999).

7 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

7.1 Для перевірки відповідності електродів вимогам цих технічних умов їх піддають приймально-здавальним випробуванням.

7.2 Електроди надходять на приймання партіями при наявності всієї супроводжувальної документації. В партії повинні бути електроди, виготовлені по одній технологічній схемі з вихідних матеріалів однієї поставки, на одному і тому ж технологічному обладнанні і оформлені одним документом про якість, який містить свої відомості:

- назву підприємства-виробника, його адресу;
- умовне позначення електродів;
- результати контролю;
- дані про вироблення електродів (рік, місяць, число);
- позначення даних технічних умов.

Кількість електродів в контрольній партії має бути не більше 25 штук.

7.3 Приймально-здавальним випробуванням підлягають всі партії електродів.

7.4 Вибір електродів до вибірки для контролю при приймально-здавальних випробуваннях здійснюється методом їх випадкового відбору від партії за ДСТУ ГОСТ ИСО 5725–2:2005

7.5 Контроль компонентного складу проводять в процесі приготування шихти

7.6 Контроль на відповідність решти вимог (п. 4.3 – 4.7) проводять на трьох електродах кожної партії. При отриманні незадовільних результатів випробувань хоча б по одному показнику за ним проводять повторні випробування на подвійній кількості електродів, які взяті з тієї ж партії. Результати повторного випробування вважають остаточними і розповсюджують на всю партію.

7.7 За результатами випробувань складають акт, затверджений керівником підприємства-виробника. В акті мають бути наведені причини виявленого браку і шляхи його усунення.

8 МАРКУВАННЯ ТА ПАКУВАННЯ

8.1 Електроди в кількості 25 шт. повинні бути запаяними в пакети з поліетиленової плівки розміром 35×60 мм та запаковані в дерев'яні ящики розміром 250×200×200 мм. Вільний простір в ящиках заповнюється ватою.

8.2 В кожен ящик має бути вкладений пакувальний лист із штампом відділу технічного контролю. Пакувальний лист повинен бути оформлений друкарським способом і вкладений в пакет так, щоб вказані в ньому відомості було добре видно.

Пакувальний лист містить:

- назву підприємства-виробника, його адресу;

- назву виробів;
- номер партії;
- кількість електродів в ящику;
- дату виготовлення;
- номер технічних умов.

8.3 На ящику або пакеті незмивною фарбою повинні бути нанесені відомості:

- підприємство – отримувач вантажу;
- пункт призначення;
- підприємство - відправник;
- пункт відправки.

На кожне вантажне місце наноситься також інформація про вагу бруто.

8.4 За домовленістю із споживачем допускається використання інших видів пакування, які забезпечують зберігання виробів при транспортуванні.

9 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

9.1 Електроди із матеріалу ФХТБ20 транспортуються всіма видами транспорту в критих транспортних засобах у відповідності до діючих правил перевезення вантажів.

9.2 На ящиках або конвертах з електродами повинно бути позначено “Не кидати”.

10 МЕТОДИ КОНРОЛЮ

Перевірку матеріалів, що використовуються для виготовлення електродів, проводять за сертифікатами при вхідному контролі.

10.1 Перевірка форми і розмірів зразків (п. 4.3) проводять штангенциркулем (діапазон вимірювання 0–125 мм, клас точності вимірювань – 1, 2).

10.2 Контроль зовнішнього вигляду і стану поверхні електродів (п. 4.5) проводять візуально-зовнішнім оглядом і звіренням їх з вимогами цих технічних умов.

10.3. Контроль густини електродів (п. 4.6) та залишкової пористості електродного матеріалу (п. 4.7) проводять методом гідростатичного зважування по ДСТУ EN ISO 3369:2014

10.4 Контроль маси електродів проводять методом зважування на аналітичних вагах (діапазон вимірювань 0–200 г, точність вимірювань – 0,1 мг).

10.5 Зразки для контролю на відповідність до вимог пп 4.5, 4.6, 4.7 вибирають методом випадкового відбору.

10.6 Перелік обладнання і засобів вимірювання для випробувань наведено в додатку А.

11 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

11.1 Виробник гарантує відповідність якості електродів вимогам цих технічних умов при дотриманні умов транспортування і зберігання, визначених даними ТУ.

11.2 Гарантійний термін зберігання – 5 років від дня виготовлення при дотриманні умов транспортування і зберігання.

12 ПРАВИЛА ЕКСПЛУАТАЦІЇ

12.1 Електроди повинні застосовуватися для електроіскрового легування деталей триботехнічного призначення.

12.2 Електроди можуть застосовуватися для нанесення покриттів як на ручних так і на механізованих установках (додаток А).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**Статті:**

1. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Krasovskyi V., Terentjev O., Antonov M. Wetting and interfacial behavior in TiB_2 -NiCrBSiC system. *Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 778. P. 15–22. (Швейцарія, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85056669615&origin=resultslist&sort=>).

Особистий внесок дисертантки полягає у вивченні особливостей міжфазної взаємодії в системі TiB_2 -NiCrBSiC.

2. Panasyuk A., Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Akopyan V. Development of TiB_2 -based cermets with Fe-Mo binder. *Key Engineering Materials*. 2013. Vol. 527. P. 9–13. (Швейцарія, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84870946555&origin=resultslist&sort=>).

Авторкою визначено вплив добавок молібдену в концентраційному діапазоні 2–30 мас.% до заліза на кінетику змочування дибориду титану, обґрунтовано вибір компонентів нових композиційних матеріалів.

3. Umanskyi O., Hussainova I., **Storozhenko M.**, Terentiev O., Antonov M. Effect of oxidation on sliding wear behavior of NiCrSiB- TiB_2 plasma sprayed coatings. *Key Engineering Materials*. 2014. Vol. 604. P. 16–19. (Швейцарія, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84898889559&origin=resultslist&sort=>).

Авторкою досліджено триботехнічні характеристики та вплив структурних складових плазмового покриття NiCrSiB-20% TiB_2 на формування захисних оксидних плівок на поверхнях тертя.

4. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Hussainova I., Terentyev O., Kovalchenko A., Antonov M. Effect of TiB_2 additives on wear behavior of NiCrSiB-based plasma sprayed coatings. *Materials Science*. 2016. Vol. 22. P. 15–19. (Литва, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84958739891&origin=resultslist&sort=>).

Особистий внесок дисертантки в дану роботу – дослідження впливу добавок 10, 20, 40 мас.% дибориду титану на структурно-фазовий склад та триботехнічні властивості плазмових покриттів на основі сплаву NiCrBSiC.

5. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Antonov M., Terentjev O., Koval O., Goljandin D. Effect of thermal spraying method on the microstructure and wear behaviour of FeNiCrBSiC–CrB₂ coating. *Key Engineering Materials*. 2019. Vol. 604. P. 16–19. (Швейцарія, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85070962066&origin=resultslist&sort=>).

Дисертанткою виявлено вплив методів плазмового та детонаційного напилення покриттів системи FeNiCrBSiC–CrB₂ на їх структурно-фазовий склад та механізми зношування шляхом вивчення їх структури, зносостійкості та поверхонь тертя.

6. Umanskii A. P., **Storozhenko M. S.**, Terentiev A. E., Martsenyuk I. S. Structurization of composites from self-fluxing alloys with titanium diboride additions. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. Vol. 53, № 5–6. P. 359–367. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84925465177&origin=>).

Особистий внесок здобувачки полягає у вивченні впливу добавок 10, 20, 40 мас.% TiB₂ на особливості формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів на основі самофлюсівного сплаву NiCrSiBC в процесі рідкофазного спікання в вакуумі.

7. Umanskii A. P., **Storozhenko M. S.**, Hussainova I.V., Terentiev A. E., Kovalchenko A. M., Antonov M. Structure, phase composition and wear mechanisms of plasma-sprayed NiCrBSi–20wt.%TiB₂ coating. *Powder metallurgy and Metal Ceramics*. 2015. Vol. 53, №11–12. P. 663–671 (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.084953352133&origin=resultslist&sort=>).

Авторкою проведено триботехнічні випробування та вивчено поверхні тертя плазмових покриттів системи NiCrSiB–20%TiB₂ після триботехнічних випробувань в парі тертя з різними контртілами, що дозволило пояснити механізми зношування.

8. **Storozhenko M.** Effect of molybdenum additions on the structurization of Fe–Mo alloys and contact interaction in the TiB₂–(Fe–Mo) systems. *Powder Metallurgy and*

Metal Ceramics. 2017. Vol. 55, № 9–10. P. 617–624. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85012899526&origin=resultslist&sort>).

Дисертанткою вивчено структурно-фазовий склад сплавів Fe–Mo в концентраційному діапазоні молібдену 2–30 мас.% та встановлено особливості їх контактної взаємодії з диборидом титану.

9. **Storozhenko M. S.**, Umanskii A. P., Terentiev A. E., Zakiev I. M. Effect of the structure of TiB_2 –(Fe–Mo) plasma coatings on mechanical and tribotechnical properties. *Powder metallurgy and Metal Ceramics*. 2017. Vol. 56, № 1–2. P. 60–69. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85043770974&origin=resultslist&sort>).

Авторкою оптимізовано технологічні параметри отримання композиційних порошків методом рідкофазного спікання, досліджено вплив співвідношення тугоплавкої та металевої складових системи TiB_2 –(Fe–Mo) на структуру порошків та плазмових покриттів, визначено механізми зношування покриттів в умовах абразивного середовища.

10. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Krasovskyi V., Pareyko M.. Wettability and interfacial behavior "Fe-based self-fluxing alloy – refractory compound" systems. *Journal of Superhard Materials*. 2017. Vol. 39. С. 99–105. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85018883005&origin=resultslist&sort>).

Дисертантці належить вивчення особливостей контактної взаємодії в системах FeNiCrBSiC–MeB₂.

11. **Storozhenko M.**, Umanskii A., Stelmach O., Pukhachevska Ye., Kostenko O., Bondarenko O. Effect of molybdenum additions on the structure of TiB_2 –(Fe–Mo) Composite Materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. Vol. 57, № 3–4. P. 200–208. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85052395244&origin=resultslist&sort>).

Особистий внесок дисертантки полягає в аналізі результатів ДТА та вивченні особливостей структурно-фазового складу композиційних матеріалів TiB_2 –80%мас.(Fe–Mo) з різним вмістом молібдену.

12. Umanskyi O. P., **Storozhenko M. S.**, Koshelev M. V., Vasylykivska M. A., Tymofeeva I. I. Effect of FeNiCrBSiC–MeB₂ material composition on the oxidation behavior at high temperatures. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2019. Vol. 57, № 11–12. P. 670–678. (Україна, режим доступу: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2s2.085065500526&origin=resultslist&sort>).

Дисертантіці належить аналіз результатів ДТА та вивчення хімічного складу продуктів окислення композиційних матеріалів систем Fe(Ni)CrBSiC–MeB₂, що дозволило пояснити закономірності окислення розроблених композитів.

13. Уманский А. П., **Стороженко М. С.**, Акопян В. В. Дослідження контактної взаємодії TiB₂ з сплавами Fe–Mo. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2011. Вып. 44. С. 38–45.

Авторкою проведено дослідження закономірностей кінетики змочування в системі TiB₂–(Fe–Mo).

14. Уманский А. П., Терентьев А. Е., **Стороженко М. С.**, Бондаренко А. А.. Влияние добавок TiB₂ на структуру и свойства плазменных покрытий на основе NiCrSiB. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2012. № 10 (97). С. 50–55.

Авторкою проведено триботехнічні випробування та виявлено вплив кількості добавок TiB₂ (10–40 мас.%) до самофлюсівного сплаву на зносостійкість плазмових покриттів

15. Уманский А. П., **Стороженко М. С.**, Акопян В. В., Марценюк И. С. Электроискровое упрочнение стали композиционными материалами системы TiB₂–(Fe–Mo). *Авиационно-космическая техника и технология*. 2012. № 9 (96). С. 214–219.

Дисертанткою отримано електроіскрові покриття на сталі розробленими електродами ТБФМ системи TiB₂–(Fe–Mo), вивчено особливості формування структури та механізми зношування отриманих покриттів.

16. Уманский А. П., Терентьев А. Е., Красовский В. П., **Стороженко М. С.**, Марценюк И. С. Исследование закономерностей смачивания боридов циркония, титана, хрома и карбида титана самофлюсующимся сплавом на никелевой основе. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2012. Вып. 45. С. 79 – 86.

На основі даних по вивченню кінетики змочування та міжфазної взаємодії в системах «самофлюсівний сплав NiCrBSiC – MeB₂» авторкою обґрунтовано вибір зміцнюючої добавки до сплаву NiCrBSiC.

17. Уманский А. П., Акопян В. В., **Стороженко М. С.**, Бондаренко А. А., Гальцов К. Н.. Структура и свойства детонационных покрытий из композиционных порошков системы TiB₂–(Fe–Mo). *Наукові нотатки*. 2013. Випуск 41, частина 1. С. 247–253.

Особистий внесок дисертантки – дослідження структури композиційних порошкових матеріалів та детонаційних покриттів системи TiB₂–(Fe–Mo).

18. Уманский А. П., Терентьев А. Е., **Стороженко М. С.**, Кисель В. М., Евдокименко Ю. И., Варченко В. Т. Влияние дисперсных добавок диборида титана на структуру и свойства HVOF-покрытий системы (Ni–Cr–B–Si)–TiB₂. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2013. № 9 (106). С. 188–194.

Авторкою отримано композиційні порошки для HVOF-напилення, вивчено структурно-фазовий склад та механізми зношування отриманих покриттів.

19. **Стороженко М. С.** Механізми зношування плазмових покриттів системи NiCrSiB–TiB₂ в умовах тертя ковзання без мастила. *Проблеми трибології*. 2013. № 4. С. 121–128.

Авторкою отримано композиційні порошки для напилення, вивчено зносостійкість та механізми зношування плазмових покриттів системи NiCrSiB–TiB₂ в умовах тертя ковзання без мастила в парі зі сталлю.

20. Уманский А. П., **Стороженко М. С.**, Терентьев А. Е., Акопян В. В. Плазменные покрытия системы TiB₂–(Fe–Mo). *Авиационно-космическая техника и технология*. 2014. № 7 (114). С. 6–11.

Дисертанткою вивчено структуру плазмових покриттів системи TiB₂–(Fe–Mo) та їх зносостійкість, видано рекомендації щодо застосування..

21. **Storozhenko M.**, Umanskyi O., Terentjev O., Kostenko O. Influence of counterbody material on sliding wear behavior of NiCrBSi–TiB₂ plasma sprayed material. *Проблеми трибології*. 2016. № 4. С. 32–39.

Особистий внесок дисертантки полягає у вивченні механізмів зношування плазмового покриття NiCrSiB–20мас %TiB₂ в парі з покриттями Cr₂O₃ та Al₂O₃.

22. Уманский А. П., **Стороженко М. С.**, Стельмах А. У., Костенко А. Д. Формирование структурно-фазового состава композиционных материалов системы $TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$. *Наукові нотатки*. 2017. Випуск 59. С. 294–299.

Авторкою досліджено вплив співвідношення тугоплавкої та металевої складових на структуру, зносостійкість та механізми зношування композиційних матеріалів системи $TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$.

23. Уманский А. П., Сироватка В. Л., **Стороженко М. С.**, др. Особенности получения композиционных порошковых материалов на основе диборида титана и покрытий из них. *Порошковая металлургия*. 2019. № 5/6. С. 137–144.

Особистий внесок дисертантки полягає в дослідженні впливу технологій отримання композиційних порошків $TiB_2-40\text{мас.}\%(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$ на структуру плазмових покриттів.

Матеріали конференцій:

24. Уманський О. П., **Стороженко М. С.**, Акопян В. В. Дослідження закономірностей змочування та контактної взаємодії в системах $TiB_2-(Fe-Mo)$. *Інженерна механіка та транспорт: матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених (Львів, 24-26 листопада 2011 р)*. Львів, 2011. С. 62.

Авторкою виконано аналіз структур зон контактної взаємодії в системах $TiB_2-(Fe-Mo)$.

25. Акопян В. В., **Стороженко М. С.**, Уманский А. П., Марценюк И. С. Формирование структурно-фазового состава композиционных материалов на основе диборида титана с железо-молибденовой связкой. *Материаловедение тугоплавких соединений: труды III международной Самсоновской конференции (Киев, 23–25 мая 2012 г)*. Киев, 2012. С. 25.

Авторкою вивчено особливості формування структури композиційних матеріалів на основі TiB_2 з металевою зв'язкою $Fe-13\text{мас.}\%Mo$.

26. Уманский А. П., Акопян В. В., **Стороженко М. С.**, Марценюк И. С. Формирование износостойких ЭИЛ покрытий системы $TiB_2-(Fe-Mo)$. *Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно*

чисті технології виробництва і утилізації виробів: матеріали міжнародної конференції (Кацевелі, 24–28 вересня 2012 р.). Кацевелі, 2012. С. 156.

Особистий внесок дисертантки – оптимізація технологічних параметрів електроіскрового легування сталі розробленими електродами ТБФМ.

27. Уманский А. П. **Стороженко М. С.**, Акопян В. В. Упрочнение деталей авиационной наземной техники газотермическими покрытиями системы $TiB_2-(Fe-Mo)$. *Авиа-2013: матеріали XII міжнародної науково-технічної конференції*. Київ, 2013. С. 13.9–13.12.

Авторкою встановлено вплив технологій детонаційного та плазмового напилення на особливості формування структури та триботехнічні властивості покриттів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$.

28. Umanskyi O., Hussainova I., **Storozhenko M.**, Terentjev O., Antonov M. Sliding wear behaviour of NiCrSiB– TiB_2 plasma sprayed coatings. *Biomechanic and Mechanic: Processing of the 9th Baltic-Buylgarian Conference* (Riga, June 17-18, 2013). Riga, 2013. – P. 250 –258.

Авторкою проведено триботехнічні випробування плазмового покриття NiCrSiB-20мас.% TiB_2 в парі тертя з різними контртілами.

29. **Стороженко М. С.** Акопян В. В. Формирование износостойких плазменных покрытий системы $TiB_2-(Fe-Mo)$. *HighMatTech–2013: материалы международной конференции* (Киев, 7–11 октября 2013). Киев, 2013. С. 315.

Дисертанткою розроблено порошки та вивчено структурно-фазовий склад плазмових покриттів системи $TiB_2-(Fe-Mo)$.

30. Ильющенко А. Ф., Лецко А. И., Реутенок Ю. А., Гамзелева Т. В., **Стороженко М. С.**, Яковлева М. С., Уманский А. П. Композиционные СВС-порошки $TiB_2/Fe-Mo$ для износостойких газотермических покрытий с повышенными свойствами. *Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы XI международной научно-технической конференции* (Минск, 28–30 мая 2014 г.). Минск, 2014. С. 374–375.

Особистий внесок дисертантки в дану роботу – обґрунтування складу композиційних порошків для нанесення плазмових покриттів.

31. Umanskyi O., Hussainova I., **Storozhenko M.**, Terentjev O., Antonov M. Effect of speed on sliding wear behavior of NiCrSiB–TiB₂ plasma sprayed coatings. *The 22th International Baltic Conference of Engineering Materials&Tribology: Abstract book* (Riga, November 14–15, 2013). Riga, 2013. P. 17.

Авторкою вивчено вплив швидкості на зносостійкість та механізми зношування плазмових покриттів NiCrSiB–20мас.%TiB₂.

32. Umanskyi O., Hussainova I., **Storozhenko M.**, Terentjev O., Antonov M. Effect of TiB₂ additives on wear behavior of NiCrBSiC-based plasma sprayed coatings under unlubricated conditions. *The 23th International Baltic Conference Materials Engineering: Abstract book* (Kaunas, October 23-24, 2014). Kaunas, 2014. P. 45.

Дисертанткою обґрунтовано механізми зношування покриттів на основі самофлюсівного сплаву з добавками 10, 20, 40 мас.%. TiB₂.

33. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Krasovskyi V., Pareyko M. Development of FeNiCrBSiMo–TiB₂ composite materials for the thermal spraying of protective coatings. *E–MRS 2014 Fall Meeting: Abstract book*. Warsaw, 2014. P. 266.

Авторці належить отримання композиційних порошків системи FeNiCrBSiMo–TiB₂ методом рідкофазного спікання з наступним подрібненням.

34. Pareiko M., **Storozhenko M.**, Umanskyi O., O.Poliarus. Self-fluxing alloy with TiB₂ additives for the spraying wear-resistant coatings. *The 11th conference for young scientists in ceramics: Programme and book of abstracts* (Novi Sad, Oktober 21–24, 2015). Novi Sad. 2015. P. 99.

Особистий внесок дисертантки полягає в обґрунтуванні складу композиційних порошків для нанесення плазмових покриттів.

35. **Storozhenko M. S.**, Umanskyi O. P., Martzenuk I. S. The effect of TiB₂ nanoparticles on the structure of TiB₂–(Fe–13wt.%Mo) composite materials *Nanotechnology and nanomaterials: Abstract book* (Chernivtsy, August 21–26, 2017). Chernivtsy, 2017. P. 324.

Дисертанткою вивчено вплив нанорозмірних частинок TiB_2 на формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів $TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$.

36. **Storozhenko M.**, Umanskyi O., Bondarenko O., Kostenko O. Composite powder materials of FeNiCrBSiC–CrB₂ system for plasma-sprayed coatings. *The 12th conference for young scientists in ceramics: Programme and book of abstracts* (Novi Sad, Oktober 21–24, 2017). Novi Sad, 2017. P. 99.

Авторкою оптимізовано технологічні параметри рідкофазного спікання і вивчено структуру композиційних порошкових матеріалів системи FeNiCrBSiC–CrB₂.

37. Umanskyi O. P., **Storozhenko M. S.**, Koshelev M. B., Vasylykivska M. A., Tymofeeva. I. I. High-temperature oxidation behaviour of Fe(Ni)CrBSiC–TiB₂ composite powder materials. *Materials Science of refractory compounds: Processing of the 6th International Samsonov Conference* (Kyiv, May 22–24, 2018.) Kyiv, 2018. С. 130.

Авторці належить підготовка зразків для проведення ДТА, вивчення складу оксидів, що формуються при окисленні порошків та компактних композиційних матеріалів системи Fe(Ni)CrBSiC–TiB₂.

38. **Storozhenko M.**, Umanskyi O., Terentjev O., Martsenyuk I., Umanskyi O. Development of NiFeCrBSiC–MeB₂ composite materials for wear-resistant coatings deposition. *Advanced Materials and Technologie: catalogue of the 10th International conference* (Ninghai, October 24–26, 2018). Ninghai, 2018. P. 26.

Особистий внесок дисертантки в дану роботу – вивчення структури композиційних матеріалів та покриттів системи NiFeCrBSiC–MeB₂, проведення триботехнічних випробувань.

39. Umanskyi O., **Storozhenko M.**, Antonov M., Koval O., Terentyev O., Martsenyuk I. Improvement of wear-resistance of NiFeCrBSiC plasma-sprayed coatings with MeB₂ additives. *Welding and Related Technologies – Present and future* (Kyiv, December 5–6, 2018). Kyiv, 2018. С.125–126.

Дисертанткою обґрунтовано вплив добавок TiB_2 та CrB_2 на підвищення зносостійкості покриттів на основі самофлюсівних сплавів.

**Список публікацій здобувача, які додатково відображають
наукові результати дисертації:**

40. Пат. на корисну модель №78156 Україна, МПК С22С 29/14. Композиційний зносостійкий матеріал на основі дибориду титану / Уманський О. П., Акопян В. В., **Стороженко М. С.**, Закієв І. М., Костенко О. Д.; заявник і патентовласник Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. – № u 201210411; заявл. 03.09.2012; опубл. 11.03.2013, Бюл. №5.

41. Пат. на корисну модель №86595 Україна, МПК С22С 32/00. Композиційний зносостійкий матеріал на основі дибориду титану / Уманський О. П., Терентьев О. Є., **Стороженко М. С.**, Полярус О. М.; заявник і патентовласник Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. – № u 201306383; заявл. 23.05.2013; опубл. 10.01.2014, Бюл. №10.