Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого Институт машиностроения, материалов и транспорта Высшая школа физики и технологий материалов

> Работа допущена к защите Руководитель ОП _____И.А. Матвеев

«___»____2020 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

АРГОНОДУГОВАЯ НАПЛАВКА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Fe3Al C ПОДАЧЕЙ РАЗНОРОДНЫХ ПРОВОЛОК НА ОСНОВЕ Fe и Al

по направлению подготовки (специальности) 22.03.02 Металлургия

Направленность (профиль) 22.03.02_05 Металлургия сварочного производства

Выполнил студент гр. 3332202/60501	<подпись>	П.И. Зайцев
Руководитель заведующий лабораторией, к.т.н, доцент	<подпись>	О.В. Панченко
Консультант по нормоконтролю	<подпись>	С.А. Ермаков

Санкт-Петербург

2020

На 78 с., 27 рисунков, 10 таблиц.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ИНТЕРМЕТАЛЛИД, ДИАГРАММА СОСТОЯ-НИЯ FE-AL, ЖЕЛЕЗОАЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ, ЖАРОСТОЙКОСТЬ, УПОРЯДОЧЕННЫЙ ТВЁРДЫЙ РАСТВОР, АРГОНОДУГОВАЯ НАПЛАВКА, КОРРОЗИОННАЯ СТОЙОКСТЬ, ДВОЙНАЯ ПОДАЧА СВА-РОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ.

Тема выпускной квалификационной работы: «Аргонодуговая наплавка интерметаллида Fe₃Al с подачей разнородных проволок на основе Fe и Al».

Данная работа посвящена разработке технологии получения сплава на основе интерметаллида Fe₃Al в процессе автоматической аргонодуговой наплавки с одновременной подачей в зону горения электрической дуги двух разнородных сварочных проволок сплошного сечения.

В теоретической части текущей работы проанализированы виды взаимодействия Fe и Al между собой. Подробно проанализирована бинарная диаграмма состояния Fe-Al. Проведён анализ физико-химических свойств интерметаллических фаз системы Fe-Al, где основное внимание отведено свойствам фазы Fe₃Al, поскольку данная интерметаллическая фаза обладает наиболее привлекательными эксплуатационными характеристиками. Проанализировано влияние основных, практически применяемых, легирующих элементов на свойства интерметаллида Fe₃Al.

В экспериментальной части текущей работы была определена и обоснована методика проведения эксперимента; было определено и кратко описано используемое для постановки эксперимента оборудование; были определены ориентировочные режимы осуществления наплавки. Результатом постановки экспериментов было успешное получение многослойной наплавки, дальнейший рентгенофазовый анализ которой подтвердил наличие необходимой интерметаллической фазы Fe₃Al в ней.

В качестве дальнейшего развития текущей работы планируется выращивание какой-либо конструкции методом послойной наплавки по заданной траектории, а также получение сплавов другого химического состава.

ABSTRACT

At 78 p., 27 pictures, 10 tables.

KEYWORDS: INTERMETALLIDE, FE-AL STATUS DIAGRAM, IRON-ALUMINUM ALLOYS, FIRE RESISTANCE, ORDERED SOLID SOLUTION, ARGON-ARC SURFACING, CORROSION RESISTANCE, DOUBLE WIRE FEEDING.

The topic of the final qualification work: "The gas tungsten arc deposition of the Fe₃Al intermetallic by use of dissimilar wires based on Fe and Al."

This work is devoted to the development of a technology for producing an alloy based on Fe₃Al intermetallic in the process of automatic gas tungsten arc deposition with the simultaneous feeding of two dissimilar solid-section welding wires into the weld bead.

In the theoretical part of the current work, it have been analyzed the types of interaction between Fe and Al. The binary state diagram of Fe-Al has been analyzed in detail. The analysis of the physicochemical properties of the intermetallic phases of the Fe-Al system has been undertaken, where the main attention is paid to the properties of the Fe₃Al phase, since this intermetallic phase has the most attractive performance characteristics. The influence of the main, practically used, alloying elements on the properties of the Fe₃Al intermetallic has been analyzed.

In the experimental part of the current work, the experimental technique has been developed; the equipment used to set up the experiment has been identified and briefly described; technology parameters have been developed. As a result, the multilayer deposit was built, following x-ray phase analysis confirmed the presence of the intermetallic phase Fe₃Al in the deposit.

As an approach for development of the current work, it is planned to build any structure by the method of layer-by-layer deposition along the assigned trajectory, as well as to obtain the alloys of a different chemical composition.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	
1 ТЕОРИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	7
1.1 Общая характеристика железа	7
1.2 Общая характеристика алюминия	
1.3 Диаграмма состояния Fe-Al	
1.4 Свойства интерметаллических фаз системы Fe-Al	
1.4.1 Механические свойства	
1.4.2 Электрические и магнитные свойства	
1.4.3 Стойкость к коррозии и влияние различных сред	
1.5 Влияние легирующих элементов на свойства Fe ₃ Al	
ВЫВОДЫ ПО ТЕОРИТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ	
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1 Методика проведения эксперимента	
2.2 Используемое в работе оборудование	44
2.3 Условия и режимы экспериментальных наплавок	50
2.4 Анализ полученного образца многослойной наплавки	55
2.4.1 Твёрдость	
2.4.2 Микроструктура	
2.4.3 Химический и фазовый состав	
ВЫВОДЫ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	

введение

Железо (Fe), алюминий (Al) и сплавы на их основе – уже классические металлы, давно используемые человечеством. Данные металлы являются самыми распространёнными в земной коре. Кларк алюминия составляет около 7,45%, а железа – около 4,2%. Исходя из этого, применение этих металлов будет актуально ещё достаточно длительное время. Железо существенно отличается от алюминия по своим физико-химическим свойствам. Благодаря этому возможно существование множества групп материалов, имеющих оптимальное сочетание свойств данной пары металлов и их сплавов. Примерами таких групп материалов являются, прежде всего, композиционные материалы с алюминиевой матрицей и волокнами из стали и биметаллы со стальной основой и алюминиевым покрытием, а также сплавы на основе интерметаллических фаз системы Fe-Al.

Железоалюминиевые сплавы являются интересным модельным материалом, так как они склонны к образованию упорядоченных сверхструктур в определённых температурно-концентрационных областях [1], а также потому, что могут сочетать в себе высокие эксплуатационные свойства, такие как: прочность, твёрдость, жаростойкость, стойкость к абразивному изнашиванию, стойкость в агрессивных средах, содержащих серу, хлор, углерод и др. В данной работе основным объектом исследования являются сплавы на основе интерметаллида Fe₃Al.

Исследования структуры и свойств сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al ведутся более 50 лет [2]. В соответствии с общепринятой классификацией, сплав Fe₃Al относят к интерметаллидам [3], в частности, к соединениям Курнакова – упорядоченным сверхструктурам [4]. Интерметаллид Fe₃Al имеет стехиометрический состав 75% Fe - 25% Al (ат.) и структуру, упорядоченную по типу D0₃ в равновесном состоянии при комнатной температуре. Под сплавами на основе интерметаллида Fe₃Al следует понимать сплавы системы Fe-

5

Al с D0₃ упорядоченной структурой, по составу близкие к стехиометрическому (25% ат. Al) [2].

Сплавы на основе интерметаллида Fe₃Al являются одними из наиболее применяемых в промышленности сплавов системы Fe-Al. Например, данные сплавы применяются в качестве материала для изготовления лопаток газовых турбин авиадвигателей и производства дисков регенераторов автомобильных газотурбинных систем; как заменители нержавеющей стали в системе выхлопа [5, 6]; в качестве магнитострикционного материала в сердечниках магнитомеханических преобразователей ультразвуковой техники [7]; для изготовления деталей печей, горнодобывающего оборудования и др. Также встречаются упоминания о том, что такие сплавы образуют класс относительно лёгких конструкционных недорогостоящих материалов, предназначенных для работы при температурах до 680 °C [8].

Помимо упомянутого, также имеются данные о том, что сплавы на основе интерметаллида Fe₃Al обладают привлекательными характеристиками, такими как: хорошая стойкость к окислению, высокая стойкость к действию карбонизирующих или серо- и хлорсодержащих сред, жаропрочность, лёгкий вес и преимущество в стоимости по сравнению с обычными высокотемпературными материалами [13]. Применение таких сплавов позволит повысить срок службы различных элементов механизмов, работающих в условиях повышенного износа, сократить расход дорогостоящих и дефицитных материалов, расширить номенклатуру выпускаемых изделий, а также снизить их массу и себестоимость.

В связи с привлекательностью практического применения сплавов системы Fe-Al целью работы является получение опытного образца наплавки, являющейся сплавом на основе интерметаллида Fe₃Al, особенностью которой является одновременная подача в зону горения электрической дуги двух разнородных проволок на основе железа и алюминия, а также последующий анализ полученного образца наплавки.

6

1 ТЕОРИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Общая характеристика железа

Железо – элемент 8-ой группы четвёртого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева с атомным номером 26. Один из самых распространённых в земной коре металлов: занимает 4-ое место.

Простое вещество железо – ковкий металл серебристо-белого цвета с высокой химической реакционной способностью: железо быстро корродирует при высоких температурах или при высокой влажности на воздухе. В чистом кислороде железо горит, а в мелкодисперсном состоянии самовозгорается и на воздухе. Железо является переходным металлом с незаполненной *d*-оболочкой Электронная конфигурация: [Ar] $3d^6 4s^2$. Имеет степени окисления: 3+, 2+, 0, реже 6+.

Температура плавления железа 1539 °С (±5 °С) [14].

Следует уточнить, обычно железо (как и любой другой металл) никогда не бывает абсолютно чистым – оно всегда содержит примеси. Поэтому далее речь пойдёт о железе технической чистоты (содержание железа примерно 99,8 – 99,9 %), если не уточняется другое. В основном в производстве применяется железо технической чистоты.

В металловедении модификациями железа считаются α -железо устойчивое от абсолютного нуля до 911 °C с объёмоцентрированной кубической (ОЦК) решёткой, γ -железо устойчивое от 911 до 1392 °C с гранецентрированной кубической (ГЦК) решёткой, и высокотемпературная модификация δ -железа устойчивая от 1392 до 1539 °C имеющая структуру, аналогичную структуре α -железа. Объяснение этому следует искать в определённом изменении величины свободной энергии в зависимости от температуры. Свободная энергия α -железа (Fe_{α}) меньше свободной энергии γ -железа (Fe_{γ}) при температурах ниже 911 °C и выше 1392 °C. В интервале 911–1392 °C меньшей свободной энергией обладает гранецентрированная упаковка атомов железа. Вот почему при нагреве при 911 °C происходит $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, а при 1392 °C $\gamma \rightarrow \delta$ -превращение. Высокотемпературная модификация α -железа не представляет собой новой аллотропической формы. Следует отметить, что вполне допустимо применение и округлённых значений температур 910, 1400, 1535 °C, соответственно [14, 15].

Основные механические свойства железа характеризуются величинами, приведёнными в таблице 1.1, где I – техническое железо; II – железо прямого восстановления; III – сверхчистое железо.

Наименование	Ι	II	III
Предел прочности при растяжении $\sigma_{\scriptscriptstyle B}$, МПа	250	200	50
Предел текучести при растяжении от, МПа	120	100	25
Удлинение δ, %	50	60	70
Сужение ψ, %	85	90	~100
Твёрдость НВ	80	70	60

Таблица 1.1 - Механические свойства различных категорий чистоты железа

Составлена по: [14].

Значения могут изменяться в некоторых пределах, так как на свойства железа влияет ряд факторов (например, таких как: увеличение размеров зёрен понижает твёрдость и др.).

При 768 °С железо испытывает магнитное превращение; выше 768 °С железо теряет свои магнитные свойства.

Взаимодействие α(δ)-железа и γ-железа с другими элементами периодической системы химических элементов представлено на рисунке 1.1*а*, *б*. Основное различие во взаимодействии заключается в том, что $\alpha(\delta)$ -железо образует непрерывные твёрдые растворы только с двумя (V и Cr), а γ -железо с семью (Mn, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt) изоморфными элементами [15].

Следует отметить, что сплавы на основе железа особенно склонны к образованию интерметаллических соединений из твёрдых или жидких растворов, поскольку их электронная структура с незаполненной *d*-электронной оболочкой благоприятная для образования соединений с металлическим типом связи [16].



Рисунок 1.1*а*. Взаимодействие α(δ)-железа с элементами периодической системы: 1, 2, 3, 4 – элементы, образующие соответственно непрерывные твёрдые растворы, ограниченные твёрдые растворы, соединения, эвтектические смеси; 5 – невзаимодействующие элементы

[15]

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		VILIA		IB	IIB	. IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	AILB
1	2	з	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	-															H	He
Li	Be				-							B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	Р	S	Cſ	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fé	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cď	In	Sn	Sb	Те	J	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	T1	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	Ű												
				Г													

Рисунок 1.1*б*. Взаимодействие γ-железа с элементами периодической системы: 1, 2, 3, 4 – элементы, образующие соответственно непрерывные твёрдые растворы, ограниченные твёрдые растворы, соединения, эвтектические смеси; 5 – невзаимодействующие элементы [15]

1.2 Общая характеристика алюминия

Алюминий – элемент 13-й группы, третьего периода периодической таблицы химических элементов Д. И. Менделеева с атомным номером 13. Относится к группе лёгких металлов (плотность менее 3 г/см³). Наиболее распространённый металл и третий по распространённости химический элемент в земной коре (после кислорода и кремния).

Простое вещество алюминий – лёгкий парамагнитный металл серебристо-белого цвета, легко поддающийся формовке, литью, механической обработке. Электронная конфигурация: [Ne] 3s² 3p¹. Степени окисления: 0, 3+, реже 1+, 2+.

Наиболее характерные свойства чистого алюминия – небольшая плотность ($\gamma = 2,7 \text{ г/cm}^3$) и низкая температура плавления (660 °C). По сравнению с железом, у которого $\gamma = 7,8 \text{ г/cm}^3$, а $T_{nn} = 1539 \text{ °C}$, алюминий имеет почти в три

раза более низкую плотность, вследствие чего алюминий и его сплавы широко применяют там, где малая плотность и большая удельная прочность ($\sigma_{\rm B}/\gamma$) имеют важное значение [14].

Алюминий кристаллизуется в гранецентрированной (ГЦК) решётке. Он не имеет аллотропических модификаций, обладает высокой теплопроводностью, электропроводностью и очень высокой скрытой теплотой плавления. Алюминий в обычных условиях не образует непрерывных твёрдых растворов ни с одним элементом (рисунок 1.2).

Как и в случае с железом, абсолютно свободного от примесей алюминия получить невозможно, поэтому существует маркировка алюминия разной чистоты, которая частично приведена в таблице 1.2. Из таблицы следует, что основные (постоянные) примеси, загрязняющие алюминий, это железо и кремний.

14	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		VIIIA		IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	AIIIB
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	18	17	18
																H	He
Li	Be	· .								×		B	C	N	0	F	Ne
Na	Mg											AI	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr.	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												



Рисунок 1.2. Взаимодействие алюминия с элементами периодической системы: 1, 2, 3, 4 – элементы, образующие соответственно непрерывные твёрдые растворы, ограниченные твёрдые растворы, соединения, эвтектические смеси; 5 – невзаимодействующие элементы; 6 – неизученные элементы [15]

Высокая пластичность позволяет производить из алюминия глубокую штамповку, прокатку до тонкой толщины (например, алюминиевая фольга и др.). Применять же алюминий как конструкционный материал из-за низкой прочности нецелесообразно, однако упомянутые его свойства – высокая пластичность, коррозионная стойкость (за счёт образования оксидной плёнки, приблизительно толщиной от 5 до 100 нм) и электропроводность (65% от меди) – позволяют эффективно его использовать для других целей.

Марка алюминия	Al, % (не ме- нее)	Химический состав примеси, % (не более)			Марка алюминия	Al, % (не ме- нее)	Химический состав примеси, % (не бо- лее)			
		Fe	Si	всего			Fe	Si	всего	
Особой чистоты (по ГОСТ 11069-74)					Te	ехническо	й чисто	ты		
A999	99,999	-	-	0,001	A85	99,85	0,08	0,06	0,15	
Марка алюминия	Al, % (не ме- нее)	Химический состав примеси, % (не более)			Марка алюминия	Al, % (не ме- нее)	Химический состав примеси, % (не бо- лее)			
		Fe	Si	всего			Fe	Si	всего	
	Высоко	й чистоп	1Ы		A8	99,8	0,12	0,10	0,20	
A995	99,995	0,0015	0,0015	0,005	A7	99,7	0,16	0,15	0,30	
A99	99,99	0,003	0,003	0,010	A6	99,6	0,25	0,18	0,40	
A97	99,97	0,015	0,015	0,030	A5	99,5	0,30	0,25	0,50	
A95	99,95	0,025	0,020	0,050	A0	99,0	Si+Fe	0,95	1,0	

Таблица 1.2 - Марки первичного алюмин	ия [17	7]	
---------------------------------------	------	----	----	--

Основные механические свойства алюминия характеризуются величинами, приведёнными в таблице 1.3, где I – технический алюминий, II – алюминий высокой чистоты, III – алюминий особой чистоты.

Наименование	I	II	III
Предел прочности при растяжении $\sigma_{\scriptscriptstyle B}$, МПа	60-80	58	50
Предел текучести при растяжении от, МПа	-	20	-
Удлинение δ, %	20	40	45
Сужение ψ, %	-	85	-
Твёрдость НВ	30	25	15

Таблица 1.3 - Механические свойства различных категорий чистоты алюминия

Составлена по: [14].

Важно учитывать, что алюминий, по сравнению, например, с малоуглеродистой и аустенитной сталями, имеет более высокую (в 5-8 раз) теплопроводность и почти вдвое меньшую объёмную теплоёмкость, что существенно определяет эффективность нагрева и плавления местными источниками тепла в зависимости от параметров режима. К тому же следует учитывать, что значение коэффициента теплопроводности для железа, углеродистых и низколегированных сталей с увеличением температуры уменьшается, а для нержавеющих сталей аустенитного класса – повышается. Значения коэффициентов теплопроводности алюминиевых марок только повышаются, но более резко отличаются одно от другого. Легирование алюминия марганцем, магнием, медью и другими элементами вызывает снижение значений коэффициентов теплопроводности. Некоторые зависимости коэффициента теплопроводности алюминиевых сплавов и сталей представлены на рисунке 1.3 [15].



Рисунок 1.3. Зависимость коэффициента теплопроводности некоторых алюминиевых сплавов и сталей от температуры [15]

1.3 Диаграмма состояния Fe-Al

Диаграмме состояния Fe-Al посвящено большое количество исследований. Обстоятельные исследования приведены в работах [18, 19]. Преимущественно результаты исследований различных работ согласуются между собой.

В литературе [20, 21, 22] отмечается, что возможность образования металлической связи между частицами соединяемых металлов определяется строением их атомов, типами и параметрами их кристаллических решёток, и некоторыми другими факторами, определяющими химическое сродство между соединяемыми металлами. Наиболее лёгкое образование связей металлов и сплавов происходит в случае, когда в их состав входят элементы, обладающие неограниченной взаимной растворимостью как в жидком, так и в твёрдом состояниях, т.е. образующие непрерывный ряд твёрдых растворов [23]. Для неограниченной взаимной растворимости металлов необходимо выполнение следующих основных условий [14, 24, 25]: один и тот же тип кристаллической решётки соединяемых металлов; максимально возможное приближение параметров кристаллических решёток; соответствующее отражение углов разориентировки решёток фаз относительно поверхности раздела.

Взяв за основной металл железо в работах [26, 27, 28] отмечается, что различие атомных диаметров не более чем на 15-16 % является одним из важнейших условий образования твёрдых растворов, так как в этом случае кристаллическая решётка железа имеет предельную деформацию. В случае диффузии в железо элементов, у которых различие атомных диаметров превышает данные значения, искажения превышают максимально допустимые, что приводит к деформациям, которые обуславливают разрыв атомных связей, а следствие, и разрушение твёрдого тела. Так в упомянутых работах, при анализе системы Fe-Al отмечается, что различие в параметрах кристаллической решётки алюминия и α -железа составляет около 22%, между тем как для алюминия и γ -железа — примерно 12%. Кроме того, при взаимодействии алюминия с γ -железом в условиях повышенных температур оба металла обладают одина-ковым типом кристаллической решётки, что наталкивает на мысль об увеличении силы химической связи.

Диаграмма состояния Fe-Al представлена на рисунке 1.4. Ранее сказанное объясняет отсутствие неограниченной растворимости, а также наличие множества интерметаллических соединений. При первичном анализе диаграммы видно: что в равновесных условиях алюминий с железом образуют твёрдые растворы, интерметаллические соединения и эвтектику.

Рассмотрим отдельные области диаграммы состояния Fe-Al (рисунок 1.4) более подробно.



Рисунок 1.4. Диаграмма состояния системы железо алюминий [18]

Со стороны Fe имеет место значительная по протяжённости область твёрдых растворов Al в Fe с ОЦК решёткой – (α Fe). Область твёрдых растворов на основе Fe с ГЦК решёткой – (γ Fe) является замкнутой с максимальной растворимостью Al равной 1,285 % (ат.) [0,623 % (по массе)] при температуре 1150 °C, а для двух фазной области (γ Fe) + (α Fe) при той же температуре, концентрация Al равна 1,95 % (ат.) [0,95 % (по массе)].

Со стороны Al имеется лишь весьма малая область растворимости железа в алюминии. В работе [19] принято, что она составляет около 0,03 % (ат.) [0,062 % (по массе)] Fe при эвтектической температуре 652 °C. Из этого следует, что растворимость алюминия в железе примерно в 600 раз выше и составляет около 32 %.

Сосредоточим внимание на средней области диаграммы. Область твёрдого раствора на основе Fe с ОЦК решёткой – (αFe) интересна тем, что в ней наблюдаются различные типы упорядочения. Так, высокотемпературное состояние упорядочивающегося сплава Fe₃Al представляет собой твёрдый раствор Al в (αFe), в котором атомы компонентов случайным образом распределены по узлам кристаллической решётки (решётка типа А2) [2]. При движении сверху вниз по температурной шкале диаграммы в области твёрдого раствора (αFe) наблюдается переход, в результате которого кристаллическая решётка неупорядоченного твёрдого раствора разбивается на несколько подрешёток, т.е. происходит первичное упорядочение по типу CsCl (B2), и рассматривается как образование фаз α_2 или α'_2 (соединения FeAl). Существует две основных точки зрения механизма образования данной фазы. В первой считается, что образование фазы α₂ (FeAl) является результатом реакции упорядочения второго порядка неупорядоченного твёрдого раствора на основе (αFe). Поэтому области существования (αFe) и α2 разделяют одной линией. Вторая точка зрения подразумевает, что фаза α_2 образуется непосредственно из расплава по перитектической реакции $\mathcal{K} + (\alpha Fe) \leftrightarrow \alpha_2$ (FeAl), протекающей при 1310 °C. Поэтому, также имеется штрихпунктирная линия [18]. В свою очередь упорядоченная фаза α₂ может существовать в двух модификациях α₂ (BT) – высокотемпературной и α_2 (HT) – низкотемпературной. Данное превращение α_2 (BT) $\leftrightarrow \alpha_2$ (HT) связывают с упорядочением вакансий в решётке типа CsCl [19]. Высокотемпературная модификация α₂ (BT) при понижении температуры может претерпевать вторичное упорядочение α_2 (BT) $\rightarrow \alpha'_2$ (BT) по типу CsCl \rightarrow

CsCl', которое предположительно связывается с изменением типа дальнего порядка [19].

По устаревшим представлениям [18] считается, что упорядоченные твёрдые растворы являются промежуточными фазами между химическим соединением и твёрдыми растворами. При полном упорядочении эти фазы напоминают химические соединения, так как у них имеется определённое число атомов, которые можно выразить соответствующей формулой.

Более современные исследования и результаты их анализа дополнили представления об упорядоченных структурах. Упорядоченные структуры представляют собой твёрдые растворы, в которых атомы растворителя и растворенного элемента не статически распределены по узлам кристаллической решётки [2].

В области соответствующей образованию твёрдых растворов на основе Fe с ОЦК решёткой – (α Fe), начиная с температуры равной 552 °C происходит фазовый переход $\alpha'_2 \rightarrow \alpha_1$, образуется фаза Fe₃Al. Она имеет кристаллическую решётку типа D0₃ (BiF₃), производную от ОЦК решётки Fe, и достаточно широкую область гомогенности, которая расширяется с понижением температуры. Образование Fe₃Al при температуре 552 °C происходит по вырожденному перитектоидному превращению (α Fe) + α'_2 = Fe₃Al с концентрацией фазы $\alpha'_2 - 26,8$ % (ат.) Al [19]. Отмечается, что образованию фазы Fe₃Al благоприятствует медленное охлаждение. Мнение о природе фазового перехода α'_2 (B2) $\rightarrow \alpha_1$ (D0₃) различно. В работе [29] отмечается, что это превращение является фазовым переходом второго рода. По иной точке зрения [30], данное превращение является фазовым переходом первого рода.

Области K_1 и K_2 , примыкающие к области существования соединения Fe₃Al являются областями своеобразного расслаивания твёрдого раствора, так называемое *К*-состояние, которое наблюдается при температуре ниже 400 °C [19]. В работах [31, 32] отмечается, что данные области имеют ближний порядок.

Фазы, существующие в области 50 – 100 % (ат.) Аl, для текущей работы особого интереса не представляют, и, поэтому их аналогичное подробное рассмотрение не требуется.

Железо в данной системе всегда находится в виде химических соединений. Это является одним из основных фактором, определяющим получаемые свойства соединений данной системы. Помимо этого, особенности строения и параметры кристаллической решётки, также во многом предопределяют механические и эксплуатационные свойства соединений системы Fe-Al.

Подытоживая, сплавы системы Fe-Al, в зависимости от концентрации и температуры, могут иметь неупорядоченную структуру A2, структуру упорядоченную по типу B2 (FeAl) или структуру упорядоченную по типу D0₃ (Fe₃Al).

Для лучшего понимания и представления структур А2, В2, D0₃ рассмотрим их чуть более подробно опираясь на данные [2]. Схематичное изображение структур представлены на рисунке 1.5. Решётка А2 представляет собой неупорядоченный твёрдый раствор Fe-Al, в котором атомы Al хаотично распределены по узлам кристаллической решётки. Сверхструктуры B2 и D0₃ образуются на базе решётки ОЦК железа. Решётка B2 – упорядоченный твёрдый раствор с ОЦК решёткой, в которой атомы Al находятся в центре каждой ячейки. Решётка D0₃ – упорядоченный твёрдый раствор, в котором атомы Al находятся в центре ячейки через одну.



Рисунок 1.5. Схемы структур в зависимости от типа упорядочения: а – неупорядоченная A2; б – решётка упорядоченная по типу B2; в – решётка упорядоченная по типу D0₃ [2]

Элементарная ячейка типа D0₃ может быть представлена как результат разбиения базовой ОЦК решётки на четыре ГЦК подрешётки с удвоенным относительно базы периодом [1, 33, 34]. Состояние полного упорядочения Fe₃Al является состояние, при котором атомы Al занимают только одну из четырёх подрешёток, а атомы Fe – три других подрешётки. Связь сверхструктуры B2 и D0₃ не беспричинна, она обусловлена двух стадийным характером установления дальнего порядка по типу D0₃, а также сосуществованием этих сверхструктур в близких температурно-концентрационных областях.

1.4 Свойства интерметаллических фаз системы Fe-Al

Знание физических свойств интерметаллических соединений весьма важно, так как они определяют характер взаимодействия алюминия с железом, а следовательно, прочность, теплопроводность, электропроводность, коррозионную стойкость сплава на их основе в целом. Кроме того, свойства сплава зависят от состава, величины, формы и характера расположения интерметаллических соединений. Общим недостатком интерметаллических соединений является их хрупкость при комнатной температуре. Хрупкость этих соединений объясняется их сложным кристаллическим строением и другими факторами [35]. Несмотря на хрупкость при низких температурах, при высоких температурах интерметаллические соединения в какой-то мере становятся пластичными. Следует отметить, что сведения о свойствах интерметаллических соединений системы не многочисленны, вероятно, в связи с значительными экспериментальными трудностями их получения и дальнейшего испытания, в первую очередь из-за высокой хрупкости. Пояснение: в рамках текущей работы основное внимание уделено свойствам сплава на основе интерметаллида Fe₃Al.

Сплавы на основе интерметаллида Fe₃Al согласно [36] характеризуются высокой концентрацией структурных вакансий, содержат атомы внедрения – углерода и атомы замещения – алюминия. По мнению Павловой Т.С. [2] данные сплавы являются примером сложного упорядочивающегося твёрдого раствора внедрения-замещения-вычитания. Наличие и поведение дефектов в твёрдом растворе Fe-Al, а также процесс упорядочения при понижении температуры определяют физико-химические свойства интерметаллида Fe₃Al в целом.

Имеются несколько источников, в которых представлена информация о свойствах интерметаллидов системы Fe-Al. В отечественной литературе можно найти труды советского учёного Владимира Рафаиловича Рябова, посвящённые сварке алюминия со сталями и их алитированию [15, 16, 29, 37, 38], и другие. В данных источниках имеются данные о физических свойствах основных интерметаллидах системы Fe-Al. Так, основные результаты трудов Рябова В.Р. по изучению физических свойств интерметаллидов данной системы обобщены и представлены на рисунке 1.6 [35].

21



Рисунок 1.6. Свойства интерметаллических фаз системы железо-алюминий: I – литое состояние; II – состояние после отжига; 1 – Al; 2 – Al + FeAl₃; 3 – Fe₂Al₇; 4 – FeAl₃; 5 – Fe₂Al₅; 6 – FeAl₂; 7 – FeAl; 8 – Fe₃Al; 9 – Fe [35]

1.4.1 Механические свойства

Микротвёрдость всех интерметаллических соединений не зависимо от их фазового состава значительно выше микротвёрдость исходных металлов – железа и алюминия. Твёрдость всех интерметаллических фаз при низких температурах уменьшается с ростом содержания железа, что согласуется с данными Вестбрука [39]. Также Рябов В.Р. отмечает, что с увеличением содержания железа в сплавах FeAl и Fe₃Al зерна приобретают более правильную форму и заметно увеличиваются в размере. Микротвёрдость фазы Fe₃Al наименьшая среди других интерметаллических фаз системы Fe-Al.

В работе [35] исследовалась микротвёрдость интерметаллических фаз в зависимости от температуры откуда известно, что микротвёрдость Fe₃Al с ростом температуры уменьшается постепенно, без точек перегиба с резким изменением твёрдости, которые наблюдаются у остальных интерметаллических фаз данной системы. Приведённые в работе [35] данные зависимости микротвёрдость от температуры представляют практический интерес, так как могут служить обоснованием выбора оптимальной температуры эксплуатации изделия из интерметаллида Fe₃Al.

В сравнение с результатами, полученными Рябовым В.Р, имеются, относительно, современные исследования [40, 41] механических свойств сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al. В данных работах, методом аддитивного электродугового выращивания (WAAM) были получены образцы исследования (интерметаллическая стенка высотой 24 мм и 47 мм). Результаты исследований [40] показали среднюю твёрдость интерметаллической фазы равную, примерно, 290 Hv. Авторы работ [40, 41] отмечают, что в обоих образцах наплавок в зоне сплавления первых слоёв со стальной подложкой (основанием) наблюдается повышение твёрдости, связанное, по их мнению, с разбавлением слоя углеродом из стальной подложки. Появление фазы игольчатых осадков Fe₃AlC_{0.5} вызывает повышение твёрдости до 350 Hv [40, 41], которое соразмерно коррелирует с экспериментальными данными.

По данным [35] прочностные свойства интерметаллических фаз системы Fe-Al изменяются практически противоположно твёрдости. Как видно из рисунка 1.6 наибольшей прочностью при растяжении обладают фазы Fe₃Al; FeAl, а наименьшей – фазы Fe₂Al₇; FeAl₃; Fe₂Al₅, которые составляют всего лишь 18, 15 и 17 МПа, соответственно. Отмечается, что разрушение протекает хрупко – на диаграммах не регистрируется сколько-нибудь заметной площадки текучести. Прочность Fe₃Al при сжатии в состоянии после отжига уступает лишь FeAl-ой фазе.

Более подробное описание исследования прочностных свойств сплава основе интерметаллида Fe₃Al имеется в работе [41]. На рисунке 1.7 представлена схема подготовки образцов для испытаний на растяжение как в нормальном, так и в продольном направлениях при скорости деформации 0,05 с⁻¹. Все образцы на растяжение были вырезаны из средней части нарощенной стены, чтобы исключить влияние разбавления углеродом, содержащимся в основании стенки (подложки). Принимая во внимание хрупкость сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al при комнатной температуре, было подготовлено восемь образцов для каждого направления нагрузки, для обеспечения достаточного количества действительных результатов на растяжение. Результаты испытаний на растяжение при комнатной температуре представлены в таблице 1.4.



Рисунок 1.7. Места отбора проб для образцов на растяжения [41, с. 3]

Направление растягивающей силы:	Продольное направле- ние Ү	Нормальное направле- ние Z
Предел прочности, МПа	$897,8 \pm 58,3$	851,7 ± 39,9
Предел текучести, МПа	810,7 ± 55,8	$722,6 \pm 21,9$
Относительное удлинение, %	3,5 ± 0,4	3,7 ± 0,2

Таблица 1.4 - Результаты испытаний образцов на растяжение [41, с.6]

Результаты испытаний на растяжение показали, что образцы, извлечённые в продольном (Y) направлении, имеют относительно более высокую прочность на растяжение и подобную пластичность по сравнению с образцами, извлечёнными в нормальном (Z) направлении. Поверхности переломов в обоих направлениях показывают переломы трансгранулярного расщепления без межзеренного разрыва или структуры ямочки [41]. Это указывает на то, что прочность границ зёрен выше, чем прочность самих столбчатых зёрен, поскольку в калибр для продольных растяжимых образцов включено больше границ зерна, чем в калибр для нормальных растяжимых образцов. Соответственно, растягивающее усилие в продольном (Y) направлении прикладывается к большему количеству зёрен, чем растягивающее усилие в нормальном (Z) направлении. Откуда авторы работы делают вывод о том, что для того чтобы получить более высокие и изотропные механические свойства выращенного изделия, дополнительно имеет смысл провести технологические операции, направленные на измельчение зерна.

В работе [2] Павлова Т.С. представила обобщённые данные по физикомеханическим свойствам бинарных сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al, где значения пределов текучести и прочности значительно ниже результатов работы [41]. Обобщённые данные представлены в таблице 1.5.

Свойство, единицы измерения	Значение
Плотность ρ , г/см ³	6,7
Константа магнитострикции λ _s ·10 ⁶	50
Удельное электросопротивление <i>р</i> , мкОм·м	1,0 - 1,5
Предел текучести σ _{0.2} , МПа	≈ 280
Предел прочности о _в , МПа	≈ 520
Модуль Юнга Е, МПа	pprox 180000
Относительное удлинение δ, %	< 4

Таблица 1.5 - Основные характеристики сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al [2]

Отражённые в работах [42, 43, 44] исследования прочностных свойств указывают на наличие аномалий: резкого падения прочности при температурах 60-80 °C в монокристаллах сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al и резкого увеличения и максимум напряжения течения в монокристаллах и поликристаллах интерметаллида Fe₃Al при температурах 500-550 °C. Авторами указывается, что причина высокотемпературной аномалии прочностных свойств является перестройка дислокационной структуры и изменение подвижности дислокаций при нагреве. Также отмечается, что низкотемпературная аномалия характерна только для монокристаллов интерметаллида Fe₃Al и не проявляется в поликристаллах.

Данные о коэффициентах линейного расширения имеются в работе [35]. Исследования выполнялись на дифференциальном дилатометре Шевенара в широком температурном интервале, где верхний предел был на 20-50 градусов ниже температур плавления, соответствующих интерметаллических фаз системы Fe-Al. На рисунке 1.7 представлены графические зависимости изменения коэффициента линейного по результатам исследований [35]. Если дополнительно нанести на данный рисунок зависимость для исходного металла – железа, то расположение и угол наклона линии будет близок к линии №7 (рисунок 1.7). Откуда можно сделать вывод о том, что вероятность образования трещин вследствие термических напряжений между фазой Fe₃Al и алюминием гораздо выше, чем между фазой Fe₃Al и железом. Практически это может служить весомым аргументом при выборе материала подложки (основания) при аддитивном электродуговом выращивании изделий (WAAM).



Рисунок 1.7. Температурные зависимости коэффициентов термического расширения интерметаллических фаз системы Fe-Al: 1 – Al; 2 – FeAl; 3 – Fe₂Al₇; 4 – Fe₃Al; 5 – Fe₂Al₅; 6 – FeAl₃; 7 – FeAl₂ [35]

1.4.2 Электрические и магнитные свойства

Изучение удельного электросопротивления необходимо, например, при рассмотрении эффективности применения сплавов системы Fe-Al в качестве нагревательных элементов. Рябов В.Р. проводил данные исследования, путём измерения сопротивлений по схеме двойного моста постоянного тока. Результаты исследований представлены на рисунке 1.6. Видно, что электросопротивление всех интерметаллидных фаз намного больше, чем у исходных металлов – алюминия и железа. Обращает на себя внимание аномально высокое значение электросопротивления фазы Fe_2Al_5 , максимальное значение которого достигает 3,3 Ом·мм²/м (примерно в 150 раз больше, чем для алюминия) [35]. Фазы Fe_3Al и FeAl имеют среднее удельное сопротивление порядка 1 Ом·мм²/м.

Для сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al наблюдаются аномалия магнитных свойств – «двойную» точку Кюри. Многие научные деятели связывают существование «двойной» точки Кюри с изменением магнитных свойств вблизи температур фазового превращения B2-D0₃ [2].

1.4.3 Стойкость к коррозии и влияние различных сред

Сплавы на основе интерметаллидов системы Fe-Al очень интересны своими свойствами коррозионной стойкости в различных средах. Наибольшего внимания заслуживают упорядоченные интерметаллические сплавы на основе Fe₃Al, потому как известно, что интерметаллическая фаза Fe₃Al обладает наиболее высоким сопротивлением к окислению и коррозионной стойкостью по сравнению с остальными интерметаллидами системы железо-алюминий [45].

Внешняя водородосодержащая среда, такие как водяной пар, атмосферный воздух и другие источники водорода, способна вызывать ощутимые эффекты охрупчивания интерметаллидов системы Fe-Al при растягивающих нагрузках. Так, если исключить источники водорода из окружающей среды, то возможно увеличение пластичности сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al до 10% [46, 47]. К слову, вредные эффекты водородсодержащих сред проявляются и в других сплавах на интерметаллической основе, особенно Ni₃Al, TiAl и Ti₃Al, а также в Ni₃Si и других интерметаллидах [48]. Однако, даже во влажном воздухе пластичность Fe₃Al может быть повышена путём добавления Cr или Zr и/или путём снятия напряжений, но без рекристаллизации микроструктуры [49]. Также полезно ускоренное охлаждение с температур выше T_C для образования частично упорядоченной структуры В2. Для получения адекватной пластичности большинства сплавов системы Fe-Al авторы работы [50] рекомендуют придерживаться химического состава сплавов, приведённого в таблице 1.6 [50]. Аналогичное описание влияния водородосодержащих сред приводится и в работе Ковтунова Александра Ивановича [51], где, в свою очередь, отмечается, что сплав Fe₃Al имеет серьёзный недостаток – низкотемпературную хрупкость. Аналогично указывается, что одной из основных причин низкотемпературной хрупкости упорядоченных сплавов на основе Fe₃Al с содержанием алюминия более 25 % ат. является насыщение их водородом, образующимся при взаимодействии алюминия с парами воды из окружающего воздуха. Устранить этот недостаток позволит введение 2...5 % Сг в сплав [51], что хорошо согласуется с рекомендациями [50] по содержанию хрома в сплавах железоалюминиевой системы (таблица 1.6).

Схожая ситуация и при циклическом нагружении. Так, по данным работы [52] скорость роста усталостной трещины намного ниже в вакууме или кислороде, чем в воздухе или в газообразном водороде. Аналогичное влияние газообразных сред на скорости роста усталостной трещины наблюдалось и на некоторых других сплавах Fe₃Al в работе [53].

Из-за озабоченности проблемой водородного охрупчивания в присутствии водяного пара значительное внимание было уделено и свариваемости сплавов Fe₃Al [54, 55]. Все следы последнего должны быть исключены с поверхности сварного шва, чтобы избежать замедленного холодного растрескивания. Из работ известно, что уменьшение размера зерна оказалось эффективным средством улучшения пластичности сварного шва и повышения устойчивости к водородному охрупчиванию. К тому же, другими методами контроля холодного растрескивания явились предварительный нагрев до температур 350 °C и выше или последующий нагрев при 750 °C, с целью снятия напряжений и отвода диффузионного водорода [54].

Таблица 1.6 - Композиции сплавов, отобранные в Ок-Риджской национальной лаборатории для коммерциализации [50]

Element	Alloy (%)	Alloy (%)											
	FAS ^b		FAL ^c		FA-129 ^d		FAPY ^e						
	Weight	Atomic	Weight	Atomic	Weight	Atomic	Weight	Atomic					
Al	15.9	28.08	15.9	28.03	15.9	28.08	8.46	16.12					
Cr	2.20	2.02	5.5	5.03	5.5	5.04	5.50	5.44					
В	0.01	0.04	0.01	0.04	_	_	_	_					
Zr	-	_	0.15	0.08	_	_	0.20	0.11					
Nb	-	-	_	-	1.0	0.51	-	-					
С	-	-	_	-	0.05	0.20	0.03	0.13					
Мо	_	-	_	-	-	-	2.00	1.07					
Y	_	_	_	-	_	_	0.10	0.06					
Fe	81.89	69.86	78.44	66.81	77.55	66.17	63.71	77.07					

^a FAS, FAL, and FA-129 are the Fe₃Al-base alloys. FAPY is a disordered α alloy.

^bSulfidation-resistant alloy.

^cHigh room-temperature tensile ductility.

^dHigh-temperature strength with good room-temperature ductility.

^eVery high room-temperature ductility.

В работах [49, 56] Бьюкенена и его коллег изучено коррозионное поведение сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al (28 % ат. Al) в различных агрессивных средах. Результаты их работ представлены в таблице 1.7. Пояснение марок сплавов к таблице 1.7 приведено в таблице 1.6 [50].

Solutions	Average penetration rates (μ m/day)								
	Materials								
	FA-84	FA-129	FAL-Mo	304L SS					
1 mol/l HCI	430	52	14	9.7					
$0.5 \text{ mol}/1 \text{ H}_2 \text{SO}_4$	400	72	120	0.014					
$1 \text{ mol}/1 \text{ HNO}_3$	160	3.5	1.4	0.007					
1 mol/l NaOH	0.042	0.021	0.056	0.007					
$0.1 \text{ mol}/1 \text{ Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$	7.8	9.9	2.6	0.004					
$0.1 \text{ mol/l Na}_2 S_4 O_6$	21	6.5	6.5	0.020					

Таблица 1.7 - Скорости коррозии методом поляризационно-стойкого сопротивления для сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al в кислых, основных и сернистых растворах [49]

Из таблицы 1.7 следует, что высокие скорости коррозии присутствуют в кислото- и серосодержащих средах, в сравнении с эталонным материалом, 304L SS (аналог 03X18H11). Заметно, что в 1 моль/л NaOH растворе все четыре сплава пассивируются, что свидетельствует о хорошей общей коррозионной стойкости. Добавление 1-2% Мо и 4-6% Сг способствует замедлению инициации коррозии (таблица 1.8). Испытания этих сплавов в условиях щелевой коррозии (воздействие слабых кислотно-хлоридных растворов в течение 18 ч) показали худшее поведение по сравнению с 304L SS, что указывает на то, что щелевая коррозия может происходить даже в Fe₃Al, содержащем Сг и Мо.

Характеристики высокотемпературной коррозии сплавов Fe₃Al были рассмотрены K. Natesan и P.F. Tortorelli [57]. Образование плёнок Al₂O₃ обеспечивает стойкость к окислению; минимальное содержание Al для образования Al₂O₃ составляет 16-18 % ат. Небольшие добавления Cr могут несколько снизить минимальное содержание Al. Механическая целостность плёнок имеет решающее значение для адекватного поведения при длительных выдержках.

Возможно, в каких-то отдельных случаях может быть важна информация о том, что когда Fe₃Al подвергается воздействию серосодержащих атмосфер, присутствие большого количества Cr в сплаве неблагоприятно влияет на увеличение общего веса изделия на основе интерметаллида Fe₃Al [57].

Iron aluminides	Localized-corrosion initiation times (days)
Fe-28Al ^a	1
Fe–28Al plus:	
2Cr ^a	2
2Cr-0.05B (FA-84) ^b	1
$4Cr^{a}$	2
5Cr-0.2C-0.5Nb (FA-129)	1
6Cr ^a	27
$1 Mo^a$	2
2Cr-1Mo ^a	41
4Cr-0.5Mo ^a	59
4Cr-1Mo ^a	$> 122^{c}$
4Cr-2Mo ^a	$> 122^{c}$
5Cr-1Mo-0.04B-0.08Zr (FAL-Mo) ^b	$> 259^{\circ}$
3041. Stainless steel	$> 259^{c}$

Таблица 1.8 - Время начала локальной коррозии для сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al в мягком растворе хлорангидрида [49]

^cTests terminated.

Ковтунов А.И в своей диссертации [51] приводит различные результаты экспериментов по исследованию поведения сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al в различных агрессивных условиях эксплуатации. Так, одни из его экспериментов представляли собой испытания, где исследовались изготовленные сваркой контейнеры из алитированных листов из низкоуглеродистой стали после 1000 часов эксплуатации при температурах 900...950 °C. В ходе эксперимента в этих контейнерах проводились различные виды химико-термической обработки: цементация, борирование, алитирование и т. д. Результат анализа жаростойкости алитированных листов и сварных швов показал полное отсутствие окисления на поверхности контейнеров и очень незначительное

окисление на поверхности сварных соединений. Также при анализе отмечается отсутствие трещин на поверхности контейнеров и сварных соединений, что свидетельствует о высокой прочности сваренных алитированных листов. Кроме того, в процессе эксплуатации не наблюдалось заметной деформации контейнеров. Это было достигнуто благодаря двустороннему алитированию исходных листов. Анализ химического состава алитированного металла, находящегося в атмосфере цементации, показал отсутствие углерода в поверхностном слое. Алитированный слой металла не насыщается углеродом, поскольку он представляет собой твёрдый раствор алюминия в α -железе или сплавы на основе интерметаллидов системы Fe₃Al, в которых углерод не растворяется.

Интересный эксперимент был поставлен в Китае [58]. В работе была изучена коррозионная стойкость слоя, состоящего из соединений Fe₃Al и FeAl, образовавшегося при алитировании стали 45 в сравнении с нержавеющей сталью. Как показали исследования, алитированный слой в разы более устойчив к коррозии в среде водного раствора, содержащего ионы S^{2-} и Cl⁻, чем сталь 45 без алитированного слоя. Было зафиксировано, что площадь коррозионных поражений в 6 раз меньше на алитированных образцах, чем на образцах из стали 45. Однако в сравнении с нержавеющей сталью коррозионная стойкость алитированного слоя имеет более широкую область пассивации. В дополнение в исследованиях было отмечено, что сплавы на основе интерметаллидов системы Fe-Al также имеют хорошую коррозионную стойкость и в газообразной среде, содержащей солевые растворы сульфатов и хлоридов.

В работе [59] была исследована коррозионная стойкость сплавов на основе интерметаллидов Fe₃Si, Fe₃Al (Fe – основа; Al – 28% (ат.); Cr – 5% (ат.)), Ni₃Al и нержавеющей стали 316L (Fe – основа; Cr – 16-18% (ат.); Mn < 1,1% (ат.); Si < 1,0%(ат.); Mo < 0,75% (ат.)) (аналог 03X16H15M3) в расплаве цинка при 450 °C. Было установлено, что сопротивление коррозии у всех сплавов на основе интерметаллида было ниже, чем у стали 316L. На поверхности интерметаллических сплавов образовывались один или два коррозионных слоя.

Процесс коррозии контролировался механизмом растворения этих слоёв в расплавленном цинке. Так, среди рассмотренных интерметаллических сплавов наибольшей устойчивостью к коррозии в среде расплавленного цинка была у сплава на основе интерметаллида Fe₃Al (~ в 4 раза более устойчив чем Fe₃Si и Ni₃Al). В тоже время, данная скорость коррозии была в 45 раз выше чем у нержавеющей стали 316L. Результаты работы показали, что сплавы на основе интерметаллидов без специальных легирующих добавок не всегда имеют достаточную коррозионную стойкость в конкретной агрессивной среде.

Сплавы на основе интерметаллида Fe₃Al кроме высокого сопротивления к коррозии также обладает и сопротивлением абразивному изнашиванию. Однако, А.И. Ковтунов отмечает, что при нагреве сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al, не содержащего легирующих элементов, выше 540 °C интерметаллическая фаза разупорядочивается и превращается в твёрдый раствор Fe(Al). А в случае последующего быстрого охлаждения упорядочивания в твёрдом растворе не происходит и интерметаллическая фаза, имеющая высокий комплекс механических свойств, не образуется [51].

1.5 Влияние легирующих элементов на свойства Fe₃Al

Существуют различные способы влияния на свойства сплавов (микролегирование, дисперсионное упрочнение, измельчение зерна, обработка давлением, повышение чистоты исходных компонентов и т.д.), но в условиях осуществления наплавок, согласно [51] основное внимание следует уделить легированию.

Согласно [45] максимальная растворимость третьего элемента в интерметаллиде определяется близостью расположения элементов в периодической системе Д.И. Менделеева. Поэтому основным требованием к легирующим элементам является его замещение компонентов в интерметаллиде. Исходя из расположения алюминия в периодической системе Д.И. Менделеева, в качестве легирующих элементов можно рекомендовать Si и Mg, а в случае железа легирующими элементами рекомендованы Cr, Co, Mn, Ni, Cu [51].

Легирование сплава на основе интерметаллида Fe₃Al третьим элементом применяется для изменения его физико-механических характеристик. Так известно, что, например, добавление Cr повышает характеристики пластичности, добавление Si используется в основном для повышения температуры фазового превращения D0₃ – B2, т.е. повышения стабильности интерметаллической фазы Fe₃Al с упорядочением по типу D0₃.

В настоящее время уделяется немалое внимание разработке новых сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al. Существует несколько направлений разработок новых сплавов: химически стойкие при высоких температурах интерметаллидные сплавы системы Fe-Al-Cr, сплавы с магнитомеханическим рассеянием энергии и другие [2].

Рассмотрим механизм влияния хрома (Cr) при его добавлении к бинарной системе Fe-Al. Как хром, так и алюминий при смешивании с железом образуют широкие области твёрдых растворов, но имеют различные степени схожести атомных размеров: атомы Cr имеют размер (1,27 Å), весьма близкий к размеру атомов Fe (1,26 Å), в то время как атомы алюминия (1,45 Å) значительно больше атомов Fe. Поэтому при добавлении в состав Fe₃Al хрома, его атомы склонны к замещению атомов железа в кристаллической решётке [2].

Легирование сплавов основе интерметаллида Fe₃Al хромом оказывает пластифицирующее воздействие, увеличивает относительное удлинение в два раза, что значительно расширяет возможности (области) применения сплава на основе Fe₃Al [2]. На основании ряда работ [50, 60 – 63] оптимальное легирование хромом соответствует 5 % ат. Сг, потому как с повышением содержания хрома снижается максимальное значение прочности легированного сплава Fe₃Al. Повышение характеристик пластичности обусловлено облегчением

протекания процесса поперечного скольжения дислокаций в сплаве состава Fe₃Al [63].

Помимо пластифицирующего воздействия, хром, как карбидообразующий элемент повышает вероятность образования карбидов в присутствии углерода в сплавах на основе состава Fe₃Al.

В соответствии с литературными данными, в системе Fe-Al-Cr область упорядоченных твёрдых растворов распространяется вдоль разреза с постоянным содержанием Al и существует, примерно, до концентраций 20 % ат. Cr при 20-35 % ат. Al [1]. На рисунке 1.8 [64] показан характер изменения фазовой диаграммы при увеличении степени замещения железа хромом в интерметаллиде Fe₃Al (справа налево). Согласно данным работы [64], замещение железа хромом в интерметаллиде состава (Fe,Cr)₃Al несколько повышает устойчивость упорядоченных областей и температуры фазовых переходов: D0₃ – B2 – A2.



Рисунок 1.8. Изменение тройной диаграммы Fe-Al-Cr в зависимости от степени замещения железа хромом в Fe₃Al [64]
Помимо пластифицирующего воздействия, хром оказывает влияние и на магнитные свойства сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al. Так, согласно [2] термомагнитные изменения позволяют установить влияние легирования хромом на точку Кюри (T_C) в сплавах системы Fe-Al-Cr. Легирование интерметаллида Fe₃Al хромом в количестве 5 % ат. практически не изменяет температуру фазового превращения D0₃ – B2, но заметно понижает температуру Кюри до Tc \approx 370 C. Увеличение концентрации хрома и уменьшение концентрации Al до 15 % ат. понижает точку Кюри, вплоть до Tc \approx 125 C. т.е. выше этих температуру сплавы переходят в парамагнитное состояние [2].

Рассмотрим механизм влияния кремния (Si) при его добавлении к бинарной системе Fe-Al. Легирование кремнием оказывает сильное влияние на структурное состояние интерметаллида Fe₃Al [1]. Что кремний, что алюминий имеют склонность к упорядоченному расположению в решётке железа. Поэтому в кристаллической решётке вполне осуществим процесс замещения атомов алюминия атомами кремния. При этом в сплавах системы Fe₃(Al,Si) также как и в интерметаллиде Fe₃Al образуются сверхструктуры, упорядоченные по типу B2 и D0₃ [1, 65, 66]. На рисунке 1.9 [1] представлен срез тройной диаграммы Fe₃Al-Fe₃Si.



Рисунке 1.9. Концентрационная зависимость значений температур упорядочения для разреза Fe₃Al-Fe₃Si тройной диаграммы Fe-Al-Si [1]

Из рисунка 1.9 видно, что при комнатной температуре все сплавы разреза Fe₃Al-Fe₃Si имеют упорядоченную структуру типа D0₃, что согласуется с [67]. Образование структуры с упорядочением по типу D0₃ в сплаве стехиометрического состава Fe₃Si происходит непосредственно из жидкого расплава, в отличии от Fe₃Al, где процесс упорядочения по типу D0₃ происходит не сразу, в несколько стадий. При более низких концентрациях Si упорядочение также приобретает стадийный характер (A2-B2-D0₃ переходы). В работе [68] отмечается, что по мере замещения атомов Al атомами Si энергия упорядочения возрастает. Это означает, что дополнительное легирование кремнием увеличивает стабильность упорядочения по типу D0₃. Другими словами, Si повышает температуры фазовых переходов A2-B2 и B2-D0₃. Помимо влияния на температуры упорядочения, согласно [2], легирование кремнием оказывает влияние на подвижность атомов, физические и неупругие свойства сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al. Таким образом, легирование сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al кремнием в количестве 5 % ат., в системе Fe₃(Al,Si) увеличивает температуру D0₃ – B2 перехода на ≈ 200 ° и незначительно понижает точку Кюри.

Магний (Mg) значительно растворяется в алюминии и практически не растворим в железе. В связи с последним, его присутствие в расплаве, вероятно, ухудшит процесс сплавления со стальной подложкой. Однако, в работах [35, 69] отмечается, что присутствие магния резко ускоряет процесс образования и роста интерметаллидов системы Fe-Al. По данным [51], процесс наплавки с применением алюминий-магниевой проволоки отличается более интенсивным окислением поверхности расплавленного металла, о чём свидетельствует характерный белый налёт в зоне формирования валиков. Повышенная окисляемость алюминий-магниевого расплава способствует формированию более грубой поверхности наплавленного валика. Однако, следует учитывать и то, что процесс наплавки сопровождается интенсивным угаром магния, что также может способствовать разбрызгиванию жидкого металла. Если, все же хотя бы более 0,1% магния перешло в сварочную ванну, то происходит интенсивное образование оксидных плёнок магния, которые в отличии от плёнок оксида алюминия являются пористыми и легко разрушаются [51].

Марганец (Mn) с γ -железом образует непрерывный ряд твёрдых растворов. Марганец часто применяется при легировании сталей и находится в них в виде твёрдых растворов в феррите, реже образует вместе с железом сложные карбиды. С алюминием марганец образует эвтектику и ряд химических соединений. Максимальная растворимость марганца в алюминии наблюдается при температуре 658,5 °C и составляет 1,8% ат. Тем не менее, марганец является одним из легирующих компонентов ряда алюминиевых сплавов [51]. Тройные сплавы системы Fe-Al-Mn отличаются широкой областью α -твёрдого раствора, которая с понижением температуры уменьшается. Основное интересующее нас влияние Mn на интерметаллид Fe₃Al – это то, что, как и кремний, марганец повышает температуру упорядочения железоалюминиевых сплавов [70], что способствует устойчивости интерметаллидной структуры.

Кобальт (Со) в периодической системе находится сразу после железа и относится к семейству, к которому относят и никель (Ni) [51]. Все три металла схожи по своим атомно-кристаллическим и физическим свойствам. Кобальт, как и железо, имеет две полиморфных модификации. Поэтому кобальт с γ- и α-железом образует ряд непрерывных растворов [19]. В свою очередь с алюминием кобальт образует эвтектику и ряд химических соединений. Тройная диаграмма состояния системы B2 (Al(Co,Fe)) отличается широкой областью существования фазы B2, следовательно кобальт понижает концентрацию алюминия необходимую для образования B2 фазы [51].

ВЫВОДЫ ПО ТЕОРИТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ

Железо и алюминий не образуют между собой непрерывных твёрдых растворов. Алюминий достаточно хорошо способен растворятся в железе с ОЦК решёткой, но само железо практически не растворяется в алюминии. Так, растворимость алюминия в железе примерно в 600 раз выше, чем железа в алюминии.

При рассмотрении системы Fe-Al наибольший интерес представляют интерметаллические фазы, благодаря их весьма отличным, от исходных элементов системы, свойствам. Среди всех известных интерметаллических фаз данной системы наибольший практический интерес представляет фаза Fe₃Al.

Основные преимущества интерметаллида Fe₃Al заключаются в его наилучших показателях пластичности, сопротивления к окислению и коррозионной стойкости по сравнению с остальными интерметаллидами системы Fe-Al. Поэтому, сплавы на основе интерметаллида Fe₃Al потенциально могут являться более дешёвым аналогом некоторых нержавеющих сталей, обеспечивая при этом схожие эксплуатационные показатели. Однако, эксплуатационные характеристики нелегированных сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al, все же, являются несколько худшими в сравнении с нержавеющими сталями.

Легирование сплавов системы Fe-Al может существенно улучшить их эксплуатационные свойства. Так, основными легирующими элементами сплавов системы Fe-Al, оказывающими положительно влияние, являются такие элементы как кремний (Si), хром (Cr) и марганец (Mn), последний в меньшей степени.

Практическое применение сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al имеет ряд ограничений из за особенностей самого интерметаллида: низкая пластичность при комнатных температурах ($\delta < 4\%$) [9], нестабильность структуры при повышенных температурах, а также недостаточная коррозион-

ная стойкость в определённых условиях эксплуатации. Однако, основные легирующие элементы, в некоторой степени, позволяют устранить большинство эксплуатационных ограничений, что делает данные сплавы пригодными к применению.

Пластичность интерметаллида Fe₃Al можно повысить посредством дополнительного легирования, например хромом, и/или измельчением размеров зерна [10, 11]. Одним из методов измельчения зерна является интенсивная пластическая деформация [12].

Нестабильность структуры при повышенных температурах связана с изменением физических и механических свойств интерметаллида Fe₃Al при фазовом превращении D0₃ – B2, проходящей при температуре ≈ 550 °C для двухкомпонентной системы (Fe-Al). Повысить стабильность D0₃ структуры и температуру фазового перехода возможно путём частичной замены Al на Si в интерметаллиде [1] и другими элементами.

Таким образом, сплавы на основе интерметаллида Fe₃Al могут выступать в роли заменителей некоторых нержавеющих сталей. Такое решение может быть крайне практичным при отсутствии возможности введения дорогостоящих легирующих элементов в состав стали.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика проведения эксперимента

Для формирования многопроходных наплавок в процессе аддитивного электродугового выращивания из сплавов системы железо-алюминий (Fe-Al), ещё и дополнительно легированных другими элементами, теоретически возможно использовать присадочные материалы, того же состава, который необходимо получить в конечном итоге. Но, готовых присадочных проволок системы Fe-Al промышленность массово не выпускает (или не выпускает вовсе), не говоря уже о проволоках с конкретным комплексом легирующих элементов необходимых в каждом конкретном случае. В связи с этим необходима технология, позволяющая получать наплавки определённого состава, состоящие из двух основных элементов и более (включая легирующие). При этом должно выполнятся условие достаточно массового выпуска металлургической промышленностью необходимых материалов (продукции) и их доступности для данной технологии.

Первое, что может прийти на ум при рассмотрении подходов решения такой задачи – это использование готовых смесей порошков или проволок сплошного сечения необходимого химического состава. Но, изготовление и применение последних, скорее всего, невозможно, из-за весьма низкой пластичности сплавов системы Fe-Al, что существенно затруднит её производство и не обеспечит необходимой гибкости при дальнейшем её использовании в производстве. Применение порошков же более реально, но, как известно, это один из самых дорогих видов материала в сварочном производстве, и вопрос экономичности применения таких материалов встаёт на первый план и требует дополнительного анализа. К тому же, порошки металлов подвержены более интенсивному окислению из-за большей удельной поверхности контакта с окисляющей средой, нежели проволоки сплошного сечения, что увеличит

долю содержания окислов в расплавленном металле, что, в конечном счёте, может привести к весомому ухудшению эксплуатационных свойств изделия, при одной и той же степени рафинирования жидкой сварочной ванны.

В текущей работе решением такой задачи является применение технологии одновременной подачи в сварочную ванну двух разнородных проволок сплошного сечения на основе железа и алюминия широко распространённых в отечественной промышленности марок.

2.2 Используемое в работе оборудование

Сотрудниками лаборатории «лёгких материалов и конструкций» (Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого) была спроектирована конструкция для осуществления одновременной подачи двух сварочных проволок. Данная конструкция приведена на фотоснимках (рисунок 2.1, 2.2). Главными элементами конструкции являются микроконтроллер, шаговые двигатели и механизмы подачи проволоки (толкающего типа). Применение шагового двигателя в качестве движущей силы обеспечивает высокую точность, дискретность, простоту управления и широкий диапазон скоростей подачи проволок. Программируемый микроконтроллер позволяет управлять скоростью вращения каждого шагового двигателя независимо друг от друга. Программа скорости вращения может быть установлена изначально (задана вручную или выбрана из встроенной памяти), а может быть изменена в процессе работы, путём получения внешних сигналов управления, например, от компьютера в автоматическом или ручном режиме.



Рисунок 2.1. Опытная конструкция для осуществления одновременной механизированной подачи двух разнородных сварочных проволок: 1 – корпус конструкции; 2 – место установки кассеты с проволокой; 3 – блок питания; 4 – программируемый микроконтроллер; 5 – шаговый электродвигатель; 6 – механизм подачи проволоки толкающего типа; 7 – кабель канал



Рисунок. 2.2. Опытная конструкция для осуществления одновременной механизированной подачи двух разнородных сварочных проволок: 1 – корпус конструкции; 2 – место установки кассеты с проволокой; 3 – источник питания; 4 – программируемый микроконтроллер; 5 – шаговый электродвигатель; 6 – механизм подачи проволоки толкающего типа; 7 – кабель канал

Помимо специально собранной конструкции для осуществления одновременной механизированной подачи сотрудниками лаборатории также была спроектирована и собрана конструкция, обеспечивающая одновременный подвод двух проволок в сварочную ванну. Данная конструкция приведена на фотоснимках (рисунок 2.3, 2.4). Она включает в себя два наконечника, с подведёнными к ним кабель каналами, которые крепятся к горелке неплавящегося электрода, которая, в свою очередь, перемещается роботом-манипулятором.



Рис. 2.3. Горелка с наконечниками подающего механизма



Рис. 2.4. Горелка с наконечниками подающего механизма

В текущей работе, наплавка осуществлялась в автоматическом режиме с помощью промышленного робота Kawasaki модели RS006L. Работа промышленного робота Kawasaki серии R характеризуется весьма высокой точность перемещения. Обладая широким диапазоном функциональных возможностей, он прекрасно подходит для автоматизации сварочных операций, резки и механической обработки различных металлов [71].

В качестве источника теплоты выбрана электрическая дуга неплавящегося вольфрамового электрода в среде защитного газа (аргон), поскольку она характеризуется меньшим давлением на сварочную ванну и большей стабильностью горения дуги, например, по сравнению с плазменным источником тепла. Источником питания такой дуги являлся сварочный источник производства Fronius модели MagicWave 5000 Job G/F. Его основные характеристики приведены [72] в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Основные параметры сварочного источника Fronius MagicWave 5000 Job G/F [72]

Параметр	Значение
Вес, кг	58,2
Напряжение холостого хода (XX), В	90
Максимальный сварочный ток, А	500
Минимальный сварочный ток, А	3
Диапазон рабочего напряжения, В	10,1 - 33
Сетевой предохранитель, А	35
Частота сети, Гц	50-60
Сварочный ток, А / ПВ, %	350 / 100
Сварочный ток, А / ПВ, %	440 / 60
Сварочный ток, А / ПВ, %	500 / 40

2.3 Условия и режимы экспериментальных наплавок

Наплавка осуществлялась по предварительно зачищенной и обезжиренной стальной подложке (СтЗсп) толщиной 12 мм. Перед наплавкой был произведён предварительный подогрев подложки до температуры 500 °С. При такой температуре поверхность подложки подвержена достаточно интенсивному взаимодействию с воздушной атмосферой, что естественно приводило к её окислению и окалинообразованию. В связи с этим принимались меры по локальной механической зачистке места прохода перед каждой последующей наплавкой. Зачистка осуществлялась вручную металлической щёткой.

Расстояние между поверхностью подложки и концом неплавящегося электрода при первичном проходе составляло 4 мм и поддерживалось постоянным на протяжении всего прохода. Скорость перемещения горелки была постоянной и составляла 5 мм/с. В качестве защитного газа, подаваемого через сопло горелки неплавящегося вольфрамового электрода, использовался чистый аргон (Ar) отвечающий требованиям ГОСТ 10157-2016 [73]. Расход защитного газа составлял 10 л/мин. Подача проволок в сварочную ванну в процессе горения дуги осуществлялась перед дугой, т.е. в переднюю часть сварочной ванны. Угол между наконечниками подачи проволоки составлял 50°, а угол подачи между наконечниками и подложкой составлял 25°. Напряжение сварочный источник регулировал самостоятельно таким образом, чтобы поддерживать величину сварочного тока постоянной, в максимальном соответствии с заданной. Ориентировочное среднее значение напряжения составляло 17 В.

В связи с тем, что данная технология наплавки является экспериментальной, то значение величины сварочного тока заранее известным быть не могло. Изначально был известен лишь ориентировочный диапазон возможных значений величины сварочного тока, который лежал в области 140 A [40, 41]. В

связи с этим, после каждого прохода значения тока регулировались на основании личного профессионального опыта ведения сварочных процессов и аналогичного опыта старших коллег (сотрудников лаборатории) в зависимости от визуальной оценки протекания процесса и его конечного результата. Помимо величины сварочного тока, одними из важнейших параметров наплавки по данной технологии являются значения скоростей подачи каждой из проволок. Именно правильно подобранные скорости подачи проволок, в первую очередь, будут определять какой итоговый состав сплава будет получен при кристаллизации и дальнейшем охлаждении основного объёма наплавленного металла. Согласно диаграмме состояния системы железо-алюминий (рисунок. 1.4) [18] для обеспечения достаточно высокой вероятности попадания в область существования интерметаллической фазы Fe₃Al массовая доля алюминия должна составлять порядка 14-15 %. Не сложно выяснить расчётным методом ориентировочные скорости подачи сварочных проволок на основе железа и на основе алюминия через массовое соотношение. Расчётная пропорция (1) для вычисления:

$$\frac{m_{Al}}{m_{Al} + m_{Fe}} = 0,15 \implies \frac{\rho_{Al} \cdot V_{Al}}{\rho_{Al} \cdot V_{Al} + \rho_{Fe} \cdot V_{Fe}} = 0,15$$
(1)

где $m_{\rm Al}$, $m_{\rm Fe}$ – массы алюминия и железа, z; $\rho_{\rm Al} = 2,699$, $\rho_{\rm Fe} = 7,874$ – плотности алюминия и железа, z/cm^3 ; $V_{\rm Al}$, $V_{\rm Fe}$ – объёмы алюминия и железа.

Задав, например, объем железа равный 1 cm^3 и зная плотности алюминия и железа из уравнения (1) несложно получить значение объёма алюминия, которое составит 0,51 cm^3 . При равенстве поперечных сечений двух проволок подаваемый объем металла каждой проволоки в единицу времени будет зависеть лишь от их скорости подачи. Таким образом, с помощью расчётного метода получено необходимое ориентировочное соотношение скоростей подачи железной и алюминиевой проволок, соответствующее отношению 2:1 (Fe/Al). В качестве сварочной проволоки на основе железа использовалась отечественная проволока марки Св-08Г2С, а в качестве сварочной проволоки на основе алюминия экспериментально были испытаны две отечественные сварочные проволоки марок АМг61 и АК12. Все проволоки имели одинаковый диаметр, равный 1,2 мм.

Первые сравнительные наплавки с использованием алюминиевой проволоки марки AMr61 (в первой серии наплавок) и проволоки марки AK12 (во второй серии наплавок) показали, что при применении алюминиевой проволоки легированной магнием наплавленная масса металла тут же самопроизвольно откалывается от подложки по всей длине валика, что делает процесс формирования последующих слоёв совершенно невозможным (рисунок 2.5*a*). При применении алюминиевой проволоки легированной кремнием ситуация несколько улучшилась. Так, в первую очередь, отмечается, что не происходит самопроизвольного откалывания, как в случае с алюминиево-магниевой проволокой, что говорит о гораздо лучшем сплавлении с подложкой. Однако появляется другая достаточно серьёзная проблема следующего характера: наплавляемый металл практически не формирует валик, то есть расплавляемый проволочный металл активно собирается в шарик и тянется за сварочной ванной пока не достигнет некоего критического размера, и только тогда он отрывается от сварочной ванны и застывает в виде обособленного шарика.

Результатом такого поведения процесса наплавки является получение точечных объёмов наплавленного метала с промежутками между ними, что также, как и в случае с алюминиево-марганцевой проволокой, делает процесс формирования последующих слоёв невозможным. Фото-результат описанного явления представлен на рисунке 2.5*6*.

a) б) 3 3

Рисунок 2.5. Первые экспериментальные наплавки: а) Св-08Г2С+АМг61; б) Св-08Г2С+АК12

Предположительно причиной образования «капель» на поверхности подложки связано с достаточно большим поверхностным натяжением и плавлением проволок ещё до попадания в сварочную ванну вследствие интенсивного теплового влияния электрической дуги. Одной из идей направленной на

борьбу с данным явлением является идея о более тонкой настройке углов подвода проволок таким образом, чтобы расплавленные проволоки не успевали сформировывать «капли» перед сварочной ванной, а также более тонкая настройка параметров величин сварочного тока и скоростей подачи проволок.

Результатом более тонкой настройки параметров данного технологического процесса является успешное получение наплавленных сплошных валиков, представленных на фотоснимке (рисунок. 2.6). Итоговые параметры режима успешных экспериментальных образцов наплавки следующие: величина сварочного тока – 162 А; скорость подачи сварочной проволоки марки Св-08Г2С – 1100 мм/мин; скорость подачи сварочной проволоки марки AK12 – 600 мм/мин. Можно заметить, что скорость подачи алюминиевой проволоки по отношению к железной несколько выше расчётного соотношения. Данная поправка связана с компенсацией угара более легкоплавкого металла в процессе наплавки, коим является алюминий.



Рисунок 2.6. Последующие экспериментальные наплавки с более тонкой настройкой параметров режима наплавки

На рисунке 2.7. представлен фотоснимок успешных экспериментальных наплавок, но с другого ракурса, с целью более детального запечатления последнего валика. Последний валик, как можно заметить, является уже многослойным (3 слоя наплавки). Следует дополнить, что в случае повторной (многослойной) наплавке по поверхности уже ранее наплавленного валика для сохранения 4-х мм дугового промежутка сварочная горелка приподнималась в плоскость на 1 мм выше предыдущей.



Рисунок 2.7. Экспериментальный многослойный наплавленный валик

Данный многослойный валик (рисунок 2.7) является конечным объектом дальнейших исследований текущей работы.

2.4 Анализ полученного образца многослойной наплавки

С целью дельнейшего изучения из полученного многослойного валика механическим путём были изготовлены поперечный и продольный макрошлифы. Механическая резка осуществлялась с помощью ленточной пилы на специальном оборудовании. Полученные таким путём поперечный и продольный макрошлифы представлены фотоснимками на рисунок 2.8, 2.9 соответственно.



Рисунок 2.8. Фотоснимок, поперечно разрезанного, образца исследования



Рисунок 2.9. Фотоснимок, продольно разрезанного, образца исследования

2.4.1 Твёрдость

Первым проведённым исследованием над полученным образцом многослойной наплавки явилось измерение его твёрдости по методу Виккерса. Измерение проводилось в 4-х точках, показанных на рисунке 2.10. Результаты измерений показали следующие значения для точек (пронумерованы): точка №1 – 306 Hv; точка №2 – 312 Hv; точка №3 – 388 Hv; точка №4 – 350 Hv.



Рисунок. 2.10. Поперечно разрезанный образец после измерения твёрдости

При сопоставлении фотоснимка поперечного макрошлифа образца (рисунок 2.10) с металлографическим изображением микрошлифа поперечного сечения образца (рисунок 2.11) можно увидеть, в какой структурной области были произведены измерения твёрдости по методу Виккерса. Для большего удобства на рисунке 2.11 помечены точки мест измерения твёрдости. Установить взаимосвязь между показателями твёрдости и структурой по визуальной оценке фотоснимков затруднительно, поскольку изменение твёрдости не сопровождается каким-то характерным структурным изменением зёрен. Можно лишь отметить, что место измерения под номером №3, как выяснилось позже, попадает в область с, предположительно, повышенным содержанием алюминия и, в свою очередь, имеет наибольшую твёрдость среди измеренных точек.

2.4.2 Микроструктура

Следующим видом исследования является морфологическая оценка сформированного многослойного валика. Для этого полученные поперечные и продольные макрошлифы образца (рисунок 2.8, 2.9) дополнительно прошли более тонкую шлифовку и полировку, а затем подверглись травлению 5%-ым раствором азотной кислоты в спирте. Полученные, путём травления поперечный и продольный микрошлифы представлены на рисунке 2.11 и на рисунке 2.12, соответственно. Данные металлографические изображения представляют собой коллажи (несколько совмещённых фотоснимков), сделанные с помощью встроенной цифровой камерой оптического микроскопа Lecia-DMI5000 и объединённые встроенным программным обеспечением микроскопа. В качестве пояснения: коллаж микроснимков, приведённый на рисунке 2.11, является зеркальным отражением реального образца.



Рисунок 2.11. Металлографическое изображение поперечного микрошлифа исследуемого образца



Рисунок 2.12. Металлографическое изображение продольного микрошлифа исследуемого образца

Проанализируем полученные снимки микрошлифов, приведённые на рисунке 2.11, 2.12. В первую очередь следует отметить, что наблюдается полноценное сплавление с подложкой. Сразу же стоит уточнить, что на микрошлифах присутствуют дефекты травления, то есть поверхность шлифа местами, по неясным причинам, плохо протравилась или не протравилась вовсе.

Основное подозрение на дефектное травление относится к периметру верхней сферической части валика (2-3 слои) (рисунок 2.11). То есть большая площадь, проходящая по верхнему контуру, сферической части валика представлена в светлом цвете из-за плохой степени протравленности, но также не исключается и повышенное содержание алюминия по данному контуру в связи с меньшим градиентом температур, по сравнению с областями более близкими к подложке. А эффекты, предположительно, дефектного травления на рисунке 2.12 находятся в нижней части валика вблизи границы сплавления с подложкой (светлый спрей), а также в правой верхней части шлифа на металлографическом изображении (светлые площади). Но следует различать, дефекты травления и линии сплавления, которые действительно могут содержать повышенное количество алюминия и легирующих элементов.

Выделяются две горизонтальные более светлые прослойки (рисунок 2.11), соответствующие повышенному содержанию алюминия, что свидетельствует о неравномерном перемешивании алюминия с железом в жидком состоянии. На рисунке 2.12 также заметны светлые прослойки в форме дуги. Данные прослойки являются своего рода проявлением границ чешуек наплавленного валика, что является весьма распространённым и обычным явлением при наплавке или сварке. Получить абсолютную равномерность концентраций по всему объёму наплавки крайне тяжёлая задача. На практике химическая неоднородность наплавки достаточно распространённое явление, поскольку в реальных условиях всегда сохраняется неравномерность концентраций элементов в твёрдых растворах.

Хаотично распределённые тёмные точки преимущественно отнесены к загрязнениям поверхности шлифа и не считаются дефектами типа газовых пор. Также на шлифах имеются царапины полученные в процессе их подготовки, но среди них имеются и дефекты в виде трещин, которые преимущественно располагаются по границам зёрен.

Тёмные вкрапления различной формы внутри зёрен (рисунок 2.11, 2.12) отнесены, как раз-таки, к интересуемой интерметаллидной фазе Fe₃Al. Их расположение внутри зерна объясняется тем, что изначально из жидкой фазы, согласно диаграмме состояния Fe-Al (рисунок 1.4) кристаллизуется α -Fe твёрдый раствор, и только потом, при дальнейшем охлаждении внутри зёрен появляются интерметаллидные фазы вследствие упорядочения твёрдого раствора. Однако авторы работ [40, 41] отмечают подобные включения как карбидную фазу типа Fe₃AlC_{0.5}, но в тоже время при рентгенофазовом анализе она не обнаруживается, что ставит под сомнение данное утверждение.

На поперечном и продольном микрошлифах (рисунок 2.11, 2.12) в нижней области (граница сплавления сварочной ванны с подложкой) наблюдаются мелкие столбчатые зерна. Столбчатая форма зёрен объясняется влиянием большого температурного градиента. Однако, влияние высокой скорости охлаждения, вследствие контакта с массивной металлической подложкой, резко ограничивает их максимальный размер. В средней области, занимающей основной объём наплавленного валика, наблюдаются крупные длинные столбчатые зёрна. Такая форма, все также объясняется влиянием большого температурного градиента, однако скорости охлаждения уже гораздо ниже, что позволяет зёрнам вырасти до бо́льших размеров. Также укрупнению зерна предыдущего слоя способствует повторный его переплав при наплавке последующих проходов, что создаёт условия к возобновлению роста крупных зёрен путём поглощения ими соседних малых зёрен, то есть их слиянием. При приближении к верхней части последнего слоя (по внешнему периметру последнего слоя) наблюдается образование равноосных зёрен. Это объясняется тем, что

градиенты температур и скорости охлаждения в данных областях относительно невелики. Такие условия способствуют образованию равноосных зёрен.

На обоих микрошлифах (рисунок 2.11, 2.12) хорошо видны границы зёрен, которые представлены в виде темных тонких линий. Границы сплошные и непрерывные. Заметно, что в большинстве случаев границы зерна опоясывает светлая область. Предположительно данные области являются областями с высоким содержанием алюминия. Это вызвано различием химического состава внутри зерна. Различие химического состава возникает в процессе формирования зерна: в первую очередь кристаллизуется наиболее тугоплавкая фаза, а в конце, к границе зерна, более легкоплавкая, коей является нерастворённый алюминий в системе Fe-Al.

При первичном осмотре полученного в результате многослойной наплавки образца (рисунок 2.6, 2.7), даже невооружённым глазом, при внимательном осмотре можно было заметить, выходящие наружу поперечные трещины в наплавленном валике. Анализ микрошлифов (рисунок 2.11, 2.12) подтверждает наличие трещин как мелких размеров (по границам зёрен), так и крупных, проходящих сквозь тело валика независимо от структуры в месте разрушения. Первой причиной образования трещин считается не соблюдение температурных режимов в процессе наплавки. То есть, при многослойной наплавке необходимо поддерживать температуру подложки не ниже 400 °C (по данным [40, 41, 51]), в случае данного эксперимента подложка подогревалась лишь предварительно, и, вероятно, к финальной наплавке она успела остыть до более низких температур. Второй причиной образования трещин считается превышение критического уровня насыщения наплавленного валика водородом, кислородом, и другими вредными элементами, присутствующими в воздухе вследствие отсутствия дополнительной защиты ещё горячего валика.

На рисунке 2.12 обращает на себя внимание верхушка валика в правой части снимка. Она является раздробленной, с недостающей частью наплавки. Вероятно, в этой области уже имелись дефекты в виде трещин ещё до механического воздействия. И при подготовке продольного микрошлифа, вследствие механического воздействия, трещина увеличилась, а некоторая часть валика и вовсе отвалилась. Остальные же области после механической обработки при подготовке микрошлифа не породили подобных разрушений.

2.4.3 Химический и фазовый состав

Крайне важно и не менее интересно установить: какой же в итоге был получен химический состав в наплавленном образце, а также степень его однородности по наплавленному объёму. С целью получения ответов на данные вопросы совместно с проведением исследования на установке MIRA3 TESCAN сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) был осуществлён аналитический элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (англ. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX), который базируется на анализе энергии эмиссии рентгеновского спектра твёрдого вещества [74].

Полученные электронные изображения поперечного и продольного шлифов, до момента их травления, представлены на рисунке 2.13 и рисунке 2.14, соответственно. В качестве пояснения: на рисунке 2.14, для примера, приведён лишь один из участков продольного разреза, поскольку на одно изображение, при данном масштабе, весь шлиф не уместить.



Рисунок 2.13. Электронное изображение поперечного шлифа образца



Рисунок 2.14. Электронное изображение продольного шлифа образца

На обоих электронных изображениях наблюдаются зоны с различными оттенками, что свидетельствует о неоднородности химического состава. Сопутствующие исследования химического состава, проведённые методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), подтверждают связь элементного состава зон с их оттенком. Также, дополнительно был проведён элементный анализ зон (рисунок 2.15), расположенных рядом с областью интенсивного разрушения в продольном шлифе, с целью определения возможной взаимосвязи.



Рисунок 2.15. Дополнительный элементный анализ различных зон в области интенсивного разрушения продольного шлифа

Результаты качественного и количественного анализа состава отмеченных зон (рисунок 2.13 – 2.15) обобщены и представлены в таблице 2.2. Все численные результаты таблицы 2.2. приведены в весовых %.

Рис. 2.13	Al, %	Si, %	Mn, %	Fe, %	Итог, %
Область 1	11,35	2,62	1,32	84,71	100,00
Область 2	9,22	2,27	1,40	87,11	100,00
Область 3	11,60	2,54	1,43	84,43	100,00
Область 4	5,42	1,67	1,67	91,23	100,00
Среднее	9,40	2,27	1,46	86,87	100,00
Рис. 2.14	Al, %	Si, %	Mn, %	Fe, %	Итог, %
Область 1	0,30	0,75	1,58	97,37	100,00
Область 2	8,15	1,97	1,52	88,36	100,00
Область 3	0,00	0,73	1,58	97,69	100,00
Рис. 2.15	Al, %	Si, %	Mn, %	Fe, %	Итог, %
Область 1	10,44	2,43	1,47	85,67	100,00
Область 2	7,91	2,09	1,53	88,47	100,00
Область 3	12,41	2,65	1,45	83,49	100,00
Область 4	4,81	1,65	1,65	91,89	100,00
Среднее	8,89	2,20	1,52	87,38	100,00

Таблица 2.2 - Результаты исследования элементного состава

Чем темнее участок на электронном изображении, тем большее содержание алюминия в нем, чем светлее, тем, соответственно, меньше. Согласно диаграмме состояния Fe-Al (рисунок 1.4) в равновесных условиях для полного превращения α -Fe в интерметаллическую фазу Fe₃Al при охлаждении до 200 °C и ниже необходимое содержание алюминия должно составлять, примерно, от 12% до 21% по массе.

Анализируя результаты элементного состава, и, сопоставляя их с областями диаграммы состояния Fe-Al, можно сделать следующий вывод: в наплавленном объёме валика, вследствие анизотропии химического состава, присутствует как фаза α -Fe, так и фаза Fe₃Al. Результаты дополнительного элементного анализа (рисунок 2.15), не выявили какой-то определённой зависимости элементного состава и разрушения, либо и вовсе не позволяют выявить эту связь данным методом.

Последним видом исследования, проводимым в текущей работе, является рентгенофазовый анализ. Анализируемой поверхностью являлся продольный шлиф вместе с подложкой. Полученная рентгенограмма представлена на рисунке 2.16.



Рисунок 2.16. Рентгенограмма плоскости (продольный шлиф + подложка)

Эталонный код фазы Fe₃Al – 01-074-5199. Как видно из рентгенограммы (рисунок 2.16), полученные характерные пики совпадают с эталонными данными каталога. На основании этого факта можно утверждать, что в данной многослойной наплавке действительно присутствует интерметаллическая фаза с атомным соотношением 25% Al и 75% Fe, что соответствует фазе Fe₃Al.

ВЫВОДЫ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ

Используемое в текущей работе оборудование обеспечивало выполнение всех задач необходимых для постановки экспериментов. Стоит отметить, что часть оборудования и различного рода специальные приспособления, необходимые для проведения наплавки по разработанной технологии, были получены непосредственно в стенах лаборатории «лёгких материалов и конструкций» (Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого).

В текущей работе проведены экспериментальные наплавки с применением технологии одновременной подачи в зону горения электрической дуги двух разнородных проволок сплошного сечения на основе железа (Св-08Г2С) и алюминия (АК12). Результатом экспериментальных наплавок является успешное получение многослойной наплавки, подходящей для дальнейших исследований в рамках текущей работы.

Результаты измерений твёрдости образца исследования методом Виккерса свидетельствуют о значениях твёрдости в пределах от 300 до 400 Hv, что согласуется с данными различных научных источников.

Визуальный анализ полученных микрошлифов свидетельствует о серьёзных дефектах в виде трещин.

Проведённые химический и фазовый анализы полученного образца свидетельствуют о наличии искомой интерметаллической фазы Fe₃Al. Также, результаты элементного (он же химический) анализа свидетельствуют о достаточно сильной анизотропии химического состава по всему наплавленному объёму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сплавы на основе интерметаллида Fe₃Al могут выступать в роли заменителей некоторых нержавеющих сталей. Такое решение может быть крайне практичным при отсутствии возможности введения дорогостоящих легирующих элементов в состав стали.

Эксплуатационные характеристики нелегированных сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al, все же, являются несколько худшими в сравнении с нержавеющими сталями. Однако, данный недостаток может быть компенсирован более низкой стоимостью и доступностью сварочных материалов на основе железа и алюминия там, где пониженные эксплуатационные показатели допустимы. А в случае недопустимого снижения эксплуатационных характеристик, недостатки сплавов на основе интерметаллида Fe₃Al могу быть компенсированы дополнительным легированием такими элементами как: хром (Cr) и кремний (Si).

Ограничивающими факторами при производстве и эксплуатации данных сплавов связаны с низкой пластичностью интерметаллида Fe₃Al при комнатных температурах (δ < 4%) [9] и нестабильностью структуры при повышенных температурах. Также ограничивающими факторами могут выступать: недостаточное сопротивление окислению, ненадёжность методов предсказания длительности эксплуатации изделий из интерметаллидов.

Пластичность интерметаллида Fe₃Al можно повысить посредством дополнительного легирования, например хромом, и/или измельчением размеров зерна [10, 11]. Одним из методов измельчения зерна является интенсивная пластическая деформация [12].

Нестабильность структуры при повышенных температурах связана с изменением физических и механических свойств интерметаллида Fe₃Al при фазовом превращении D0₃ – B2, проходящей при температуре ≈ 550 °C для двухкомпонентной системы (Fe-Al). Повысить стабильность D0₃ структуры и температуру фазового перехода возможно путём частичной замены Al на Si в интерметаллиде [1] и другими элементами.

В текущей работе была успешно получена многослойная наплавка с применением технологии механизированной одновременной подачи в зону горения электрической дуги неплавящегося вольфрамового электрода двух разнородных проволок сплошного сечения на основе железа (Св-08Г2С) и алюминия (АК12).

Качественно-количественный химический и полуколичественный фазовый анализы, а также измерения твёрдости полученной наплавки свидетельствуют о получении искомого сплава на основе интерметаллида Fe₃Al.

Однако, визуальный анализ микрошлифов свидетельствует о серьёзных дефектах в виде многочисленных трещин. Помимо этого, по данным результатов элементного анализа различных областей микрошлифов, имеется достаточно сильная анизотропия химического состава по всему наплавленному объёму, что даёт веский повод к дальнейшей работе над совершенствованием технологии процесса, а также совершенствованием режимов и условий его проведения.

Таким образом, поставленная цель текущей работы была достигнута, а все сопутствующие задачи успешно решены.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Глазер А.М., Молотилов Б.В. упорядочение и деформация сплавов железа. – М.: металлургия, 1984, 168 с.

 Павлова Т.С. Неупругость сплавов на основе интеметаллида Fe₃Al : дис. канд. тех. наук : защищена 19.05.2008 / Т.С. Павлова. – Тула, 2008. – 130 с.

3. Intermetallic compounds. Principles and practice. Eds. Westbrook J.H., Fleisher R.L. N.Y. John Wiley and Sons, 1995.

4. Упорядочение атомов и свойства сплавов / Под ред. Смирнова А.А. Киев: Наукова думка, 1979, 372 с.

5. Processing, properties and applications of iron aluminides. Eds.: Schneibel J. H., Crimp M.A. TMS Publication, Warrendale, 1994.

6. Deevi C., Morris D.G., Sikka V.K., Schneibel J.H. Iron aluminides: alloy design, processing, properties and applications // Mater. Sci. Eng., v. A208, 1998.

7. Кекало И.Б., Веденский В.Ю., Нуждин Г.А. Магнитострикционный сплав состава Fe-12 % Al // В кн.: «Микрокристаллические магнитоно-мягкие материалы». – Москва, 1999, 167 с.

8. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Под. ред. Симса Ч.Т. и др.: Пер. с англ. В 2-х книгах. Кн. 2. / Под ред. Шалина Р. Е. – М.: Металлургия, 1995, 384 с.

9. Sikka V.K., Viswanathan S., McKaamey C.G. Development and commercialization status of Fe₃Al – based intermetallic alloys // Struct. Intermetallic^ Champion, 1993, p. 26 – 30.

10. Гудремон Э. Специальные стали. – М.: Гос. науч. – техн. изд – во лит. По чёр. и цв. металлургии, 1960. Т. 1 и 2. – 1638.

11. McKamey C.G., Horton J.A., Liu C.T. Effect of chromium on room temperature ductility and fracture mode in Fe₃Al // Scr. Metal., 1988, v. 22, p. 1679-1681.
12. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation // JOM, 2006, p. 33 – 39.

13. C.T. Liu, E.P. George, P.J. Maziasz, J.H. Schneibel, Mater. Sci. Eng. A258 (1998) 84.

14. Гуляев А. П. – Металловедение. Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1986. 544 с.

15. Рябов В. Р. – Сварка плавлением алюминия со сталью. Под ред. Фурер П. Я. Издательство «Наукова думка», Киев, 1969. 232 с.

16. Рябов В. Р. – Сварка алюминия и его сплавов с другими металлами. Киев.: «Наукова думка», 1983. 264 с.

17. ГОСТ 11069-2001 Алюминий первичный. Марки.

18. Кубашевски О. – Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ./ Под ред. Л. А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.

19. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник/ Под ред. О. А. Банных, М. Е. Дрица. М.: Металлургия, 1986. 440 с.

20. Никифоров Г. Д. и др. – Сварочное производство. 1967, 12.

21. Рыкалин Н. Н., Шоршоров М. Х., Красулин Ю. Л. – Неорганические материалы. 1965. 1, 1.

22. Шоршоров М. Х. – В кн.: Общественный университет при ЦПНТО Машпром. Профиздат, М., 1960.

23. Уманский Я. С. и др. Физическое металловедение. Металлургиздат, М., 1955.

24. Пинес Б. Я. – Физика твёрдого тела, 1959. 1, 3.

25. Мовчан Б. А. Микроскопическая неоднородность в литых сплавах. Госте-хиздат УССР, К., 1962.

26. Агеев Н. В. Природа химической связи в металлических сплавах. Изд-во АН СССР, М., 1947.

27. Корнилов И. И. и др. Металлохимические свойства элементов периодической системы. «Наука», М., 1966.

28. Горбунов Н. С. Методы нанесения диффузионных покрытий на железо и сталь. Изд-во ВИНИТИ, М., 1957.

29. Okamoto H., Beck P.A. Phase relationships in the iron-rich Fe-Al alloys // Met. Trans., v. 2, 1971, p. 569-574.

30. Warlimont H. // Z. Metallk., 1969, v. 60, p. 195.

31. Власов Е.Н. Доменная структура и ближний порядок в сплавах Fe-Al с большим содержанием алюминия // ФММ, 1968, т. 26, с. 500-502.

32. Thomas H. // Z. Metallkunde, 1950, v. 41, p. 185.

Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов. – М.: Наука, 1974. 384 с.

34. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статическая физика. – М.: Наука, 1976, ч.1, т.5.

35. Рябов В. Р. – Алитированые стали. М.: Металлургия, 1973. 240 с.

36. Hehenkamp Th., Scholz P., Kohler B., Kerl R. Vacancy formation and diffu-sion in Fe-Al alloys. Defect and Diffusion Forum, 2001, v. 194-199, p. 389-394.

37. Рябов В. Р. – Применение биметаллических и армированных сталеалюминиевых соединений. М.: Металлургия, 1975. 288 с.

38. Рябов В. Р. – Современное состояние и перспективы развития сварки раз-нородных металлов. Киев: О-во «Знание» УССР, 1979. 22 с.

39. Вестбрук Д. Х. – Механические свойства металлических соединений. Ме-таллург издат, 1962.

40. C. Shen, Z. Pan, Y. Ma, D. Cuiuri, H. Li, Fabrication of iron-rich Fe–Al inter- metallics using the wire-arc additive manufacturing process, Addit. Manuf. 7 (2015).

41. C. Shen, Z. Pan, Y. Ma, D. Cuiuri, H. Li, In-depth study of the mechanical properties for Fe₃Al based iron aluminide fabricated using the wire-arc additive manufacturing process, Addit. Manuf. 7 (2016).

42. Jin-Hwa Song, Tae KwonHa, Young Won Cyang. Anomalous temperature dependence of flow stress in a Fe₃Al alloy // Scr. Mater., 2000, v. 42, p. 271 – 276.

43. Brinck A., Neuhauser H. On the temperature dependence of the yield stress in Fe₃Al single crystals in the range of 300 to 500 K // Intermetallics, 2000, v. 8, p. 1019 - 1024.

44. Kettner U., Rehfeld H., Engelke C., Neuhauser H. A comparison of the plastic behavior of the Fe₃Al and Fe₃Si in the temperature range of 300-973 K // Intemetallics, 1999, v. 7, p. 405-414.

45. Колачев В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. – М.: МИСИС, 1999, 416 с.

46. C.T. Liu, C.G. McKamey, E.H. Lee, Scripta Metall. 24 _1990. 385.

47. C.T. Liu, in: I. Baker, R. Darolia, J.D. Whittenberger, M.H. Yoo _Eds,., High Temperature Ordered Intermetallic Alloys V, MRS. Symp. Proc. 288, MRS. Warrendale, PA, 1993, p. 3.

48. N.S. Stoloff, in: N.S. Stoloff, V.K. Sikka _Eds.., Physical Metallurgy and Pro-cessing of Intermetallic Compounds, Chapman and Hall, New York, 1996, p. 479.

49. R.S. Buchanan, J.G. Kim, R.E. Ricker, L.A. Heldt, in: N.S. Stoloff, V.K. Sikka _Eds.., Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds, Chapman and Hall, 1996, p. 517.

50. V.K. Sikka, in: S.C. Deevi, V.K. Sikka, P.J. Maziasz, R.W. Cahn _Eds.., International Symposium on Nickel and Iron Aluminides, ASM International, Materials Park, OH, 1997, p. 361. 51. Ковтунов А.И. Физико-химическая кинетика взаимодействия алюминия со сталью при формировании металла шва с заданными свойствами : дис. д-ра. техн. наук : защищена / А.И. Ковтунов. – Тольятти, 2011. – 357 с.

52. D. Lin, in: S.C. Deevi, V.K. Sikka, P.J. Maziasz, R.W. Cahn (Eds.), Interna-tional Symposium on Nickel and Iron Aluminides, ASM International, Materilas Park, OH, 1997, p. 187.

53. N.S. Stoloff, Iron Steel Inst. J. Japan 37 _1997. 1197.

54. M.L. Santella, in: S.C. Deevi, V.K. Sikka, P.J. Maziasz, R.W. Chan (Eds.), ASM International, Materials Park, OH, 1997, p. 321.

55. S.A. David, M.L. Santella, in: N.S. Stoloff, V.K. Sikka (Eds.), Physical Metal-lurgy and Processing of Intermetallic Compounds, Chapman and Hall, New York, 1996, p. 655.

56. R.A. Buchanan, J.G. Kim, Proceedings of the Sixth Annual Conference On Fossil Energy Materials, Oak Ridge Natl. Lab., 1992, p. 315.

57. K. Natesan, P.F. Tortorelli, in: S.C. Deevi, V.K. Sikka, P.J. Maziasz, R.W. Cahn (Eds.), International Symposium on Nickel and Iron Aluminides, ASM International, Materials Park, OH, 1997, p. 265.

58. Microstructure and corrosion resistance of Fe-Al intermetallic coating on 45 steel synthesized by double glow plasma surface alloying technology ZHU Xiaolin, YAO Zheng-jun, GU Xue-dong, CONG Wei, ZHANG Ping-ze // Col-lege of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China 210016 Received 15 Februrary 2008; accepted 2 July 2008.

59. Wang W.J., Lin J.P., Wang Y.L., Chen G.L. The corrosion of intermetallic al-loys in liquid zinc // Journal of Alloys and Compounds, 2007. V. 428. No 1, 2. p. 237-243.

60. Stoloff N.S. (1998) Iron aluminides: present status and future prospects. Mater. Sci. Eng., A, 258, 1-14. 61. Sun Z., Huang Y., Yang W. et al. Proc. Conf. High temperature properties of iron based aluminidies. TMS, San Francisco, USA, 1994.

62. Sun Z., Yang W., Shen L., Huang Y., Zhang B., Yang J. Neutron diffraction study on site occupation of substitutional elements at sub lattices in Fe3Al intermetallics // Mater. Sci. Eng., 1998, v. A258, p. 69-74.

63. Kral F., Schewander P., Kostors G. Superdislocations and antiphase boundary energies in deformed Fe3Al single crystals with chromium // Acta Mater., 1997, v. 45, № 2, p. 675-682.

64. Bulycheva Z.N., Tolochko M.N., Svezhova S.I., Kondrat'ev V.K. Ukrain. Fiz. Zhur., 1969, v. 14, p. 1706-1708, цитировано по: Lange J.H. Mikrostrukturelleursachen fur das mechanische verhalten von FeCrAl-legierungen. Dissertation. 1998, Universitat Karlsruhe. 198 p.

65. Raghavan V. Al-Fe-Si (Aluminum-Iron-Silicon) // J. Phase Equilibria, 1994, v. 15, p. 42-50.

66. Grosh G., In: G. Petzow, G. Effenberg (Eds.) Temary alloys, vol. 5, Weinheim: VCH, 1992, p.394.

67. Полищук В.Е., Селисский Я.П. Высокотемпературное рентгеновское ис-следование сплавов системы железо-кремний // ФММ, 1973, т. 14, с. 1722-1744.

68. Кацнельсон А.А., Полищук В.Е. Энергетические характеристики атомного упорядочения в сплавах железа с алюминием и кремнием // ΦΜΜ, 1973, т. 36, с. 321-325.

69. Дриц М.Е. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справочник / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Э.С. Кандер и др. ; под ред. Н.А. Абрикосова. – М: Наука, 1977. – 226 с.

70. Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of Phase Equi-libria in the Fe-Mn-Al System / R. Umino at all. // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. -2006. - Vol. 27, N 1. - P. 54-62.

71. RS010N Robot [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://robotics.kawasaki.com/en1/products/robots/small-medium-payloads/RS010N/ (дата обращения 20.04.2020).

72. MagicWave 5000 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://svarshov.ru/fronius/1217-magicwave-5000.html (дата обращения 20.04.2020).

73. ГОСТ 10157-2016 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия (с Поправкой).

74. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия [Электронный pe-cypc]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Энергодисперсионная_рентгеновская_спектроскопя (дата обращения 20.05.2020).