

На правах рукописи



Муль Дарья Олеговна

ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ  
ХРОМИСТОЙ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВНЕВАКУУМНОЙ  
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВЫХ  
КАРБИДООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность: 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном  
образовательном учреждении высшего образования  
«Новосибирский государственный технический университет»

- Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Батаев Анатолий Андреевич
- Официальные оппоненты: Шевченко Олег Игоревич,  
доктор технических наук, доцент  
Нижнетагильский технологический институт  
(филиал) федерального государственного  
автономного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
заведующий кафедрой металлургической  
технологии
- Гнюсов Сергей Федорович,  
доктор технических наук, профессор  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования "Национальный  
исследовательский Томский политехнический  
университет",  
профессор кафедры оборудования и технологии  
сварочного производства
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Сибирский  
государственный индустриальный университет»,  
г. Новокузнецк

Защита состоится «24» декабря 2015 г. в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.173.13 в Новосибирском государственном техническом университете по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Новосибирского государственного технического университета,

[http://www.nstu.ru/files/dissertations/dissertaciya\\_mul\\_d.o\\_144299033134.pdf](http://www.nstu.ru/files/dissertations/dissertaciya_mul_d.o_144299033134.pdf)

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Тюрин Андрей Геннадиевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Исследования, проведенные при выполнении данной диссертации, связаны с разработкой высокопроизводительной технологии вневакуумного электронно-лучевого модифицирования поверхностных слоев углеродистых сталей с использованием промышленных ускорителей электронов. Подходы, основанные на поверхностном упрочнении, позволяют ограничить расход дорогостоящих высоколегированных сплавов, снизить затраты на их производство. Конечной целью исследований является повышение износостойкости стальных материалов. При выполнении работы предполагалось, что экспериментально обоснованные технические решения могут быть использованы для решения проблемы износа рабочих органов сельскохозяйственных машин, строительной и горнодобывающей техники. Особое внимание уделялось возможности эксплуатации разрабатываемых материалов при воздействии абразивных сред.

В диссертационной работе был использован один из наиболее эффективных методов обработки металлических сплавов, позволяющий формировать на поверхности стальных заготовок модифицированные слои, обладающие высоким комплексом свойств. Этот метод основан на вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковых смесей с использованием промышленного ускорителя электронов типа ЭЛВ-6, разработанного сотрудниками Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. Установки данного типа обладают высокой мощностью и позволяют с большой производительностью проводить поверхностное легирование заготовок из различных сплавов, в том числе из сталей конструкционного назначения. Важной особенностью данного оборудования, принципиально отличающей его от стандартных электронно-лучевых установок, является возможность вывода пучка электронов в воздушную атмосферу. При вневакуумной электронно-лучевой обработке размеры изделий ограничиваются лишь габаритами помещения, в котором находится ускоритель.

Анализ работ российских и зарубежных исследователей свидетельствует о том, что использование для наплавки порошков карбидов или боридов, позволяет сформировать на поверхности стальных заготовок особую кристаллическую структуру, обеспечивающую высокую твердость и износостойкость материала. Однако, неравномерность распределения в объеме покрытий упрочняющих частиц в виде конгломератов карбидов либо боридов, связанная с ускоренными процессами кристаллизации структуры, негативно отражается на прочностных свойствах поверхностно модифицированных слоев. К настоящему времени количество работ, охватывающих исследование модифицированных слоев, полученных на стали наплавкой карбидообразующих металлов в смеси с графитом электронным пучком, выведенным в воздушную среду, крайне мало. Таким образом, представленная работа направлена на решение актуальной научной проблемы, которая имеет фундаментальное и прикладное значение.

Исследования были выполнены в Новосибирском государственном техническом университете в соответствии с проектами: ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы: «Разработка технологии вневакуумного электронно-лучевого легирования углеродистых ста-

лей с использованием промышленных ускорителей электронов»; РФФИ «Конкурс научных проектов, выполняемых молодыми учеными под руководством кандидатов и докторов наук в научных организациях РФ» в 2014 году «Исследование структуры и механических свойств поверхностных слоев и переходных зон упрочненных материалов, полученных с использованием технологии электронно-лучевой наплавки порошковых смесей  $V-C$  и  $V-Ti-C$  на среднеуглеродистой стали в вакууме и в воздушной атмосфере».

### **Степень разработанности темы исследования**

Проблемы, связанные с повышением износостойкости материалов, длительное время являются одними из наиболее актуальных в материаловедении. Повышению твердости и износостойкости металлических материалов способствует введение в поверхностные слои изделий высокопрочных частиц. Среди методов поверхностного упрочнения высокой производительностью отличается метод вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых материалов. Повышение износостойкости сплавов на основе железа и ряда других металлов, используемых в промышленном производстве, обеспечивает наплавка порошковых смесей, содержащих высокопрочные карбиды. Однако при вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошков карбидов в покрытиях образуются конгломераты карбидных частиц, наличие которых, как правило, негативно отражается на триботехнических свойствах материалов. Данную проблему можно решить использованием в качестве наплавочных компонентов порошков металлов переходных групп в смеси с графитом. На сегодняшний день подобных публикаций не достаточно для формирования обоснованных представлений о структурных превращениях, происходящих при реализации отмеченной технологии, о свойствах сформированных материалов. Целесообразно проведение дополнительных исследований, направленных на изучение структурных превращений на различных масштабных уровнях, определение триботехнических свойств, контактно-усталостной выносливости.

**Цель** диссертационной работы заключается в повышении износостойкости и контактно-усталостной выносливости среднеуглеродистой хромистой стали путем наплавки карбидообразующих порошковых смесей с использованием энергии электронного пучка, выведенного в воздушную атмосферу.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Проведение металлографических, электронно-микроскопических и рентгенофазовых исследований поверхностных слоев, сформированных вневакуумной электронно-лучевой наплавкой порошковых смесей титана, молибдена, тантала, ванадия и графита на заготовки из среднеуглеродистой стали марки 40Х.

2. Исследование стойкости поверхностно модифицированных материалов в условиях трения скольжения, трения о закрепленные и нежестко закрепленные абразивные частицы.

3 Анализ контактно-усталостной выносливости поверхностных слоев, упрочненных методом электронно-лучевой наплавки карбидообразующих порошковых смесей на стальные заготовки.

4. Исследование влияния морфологии, объемной доли и характера рас-

пределения карбидных частиц в структуре наплавленного слоя, а также типа матрицы на дюрометрические и триботехнические свойства полученных материалов.

5. Разработка технологических рекомендаций по формированию износостойких слоев наплавкой карбидообразующих порошковых материалов с использованием энергии релятивистских электронов.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что вневакуумная электронно-лучевая наплавка карбидообразующих порошковых материалов, является эффективным технологическим процессом, позволяющим с большой производительностью формировать на заготовках из среднеуглеродистой стали 40X покрытия толщиной более 1,5 мм, обладающие высоким уровнем контактно-усталостной выносливости. При использовании в качестве наплавочного материала смеси порошков титана, молибдена и графита контактно-усталостная выносливость поверхностно упрочненного слоя в 4,5 раз выше по сравнению с закаленной и низкоотпущенной сталью 40X. Наплавка смеси «ванадий – графит» приводит к пятикратному увеличению контактно-усталостной выносливости.

2. Экспериментально обосновано техническое решение, обеспечивающее возможность улучшения структуры и повышения комплекса триботехнических свойств поверхностных слоев путем легирования стали титаном в сочетании с молибденом и углеродом. Установлено, что добавка в титано-графитовую смесь ~ 9 % вес. молибдена приводит к формированию покрытия твердостью 11 ГПа, обладающего аустенито-мартенситной структурой с равномерно распределенными карбидными частицами. Износостойкость полученного материала в условиях трения скольжения и трения о нежестко закрепленные частицы абразива в 3,8 и 2 раза соответственно превышает износостойкость слоя, сформированного наплавкой титано-графитовой смеси.

3. Показана роль геометрии карбидов в формировании уровня износостойкости материалов на примере поверхностно упрочненных слоев, полученных при наплавке смесей « $V - C$ » и « $Ti - C$ », которые характеризуются однотипными матрицами и различной формой упрочняющих частиц. В условиях трения скольжения (в отсутствии абразива) износостойкость покрытия с карбидными частицами дендритной формы (система « $V - C$ ») в 3 раза выше износостойкости материала с округлыми карбидными частицами (система « $Ti - C$ »). При испытаниях по схеме трения о нежестко закрепленные частицы абразива износостойкость материала с карбидами дендритной формы в 2 раза превышает износостойкость слоя с равноосными частицами.

4. Установлено влияние дополнительной термической обработки на особенности структурных преобразований поверхностно легированного слоя, полученного вневакуумной электронно-лучевой наплавкой порошковой смеси титана, молибдена и графита на сталь 40X. Выдержка образцов при температурах от 200 до 500 °C сопровождается выделением в покрытии наноразмерных частиц  $TiC$  кубической формы и распадом пересыщенного твердого раствора, что приводит к повышению прочностных свойств наплавленного материала. Показано, что максимальный прирост микротвердости (в 1,2...1,5 раз) наблюдается у

образцов после нагрева и выдержки в течение 3 часов при 300...400 °С.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Изучены особенности модифицирования поверхностных слоев углеродистых сталей в процессе наплавки высокоэнергетическим электронным пучком порошковых смесей, содержащих титан, тантал, ванадий, молибден и графит. Определены наиболее эффективные порошковые композиции, обеспечивающие формирование структуры с повышенным комплексом механических свойств. Полученные результаты могут быть использованы для упрочнения крупногабаритных заготовок или деталей, а также при выборе оптимальных составов наплавочных материалов, позволяющих получать поверхностные слои с частицами других типов тугоплавких соединений.

2. Выявленные особенности формирования структуры в поверхностных слоях среднеуглеродистой хромистой стали при наплавке высокоэнергетическим электронным пучком позволяют расширить представления об образовании структурных составляющих покрытия в зависимости от химического состава наплавляемой смеси, содержащей карбидообразующие металлы.

3. На основании результатов триботехнических испытаний показано, что технологию модифицирования поверхностных слоев среднеуглеродистой стали карбидообразующими материалами с использованием энергии релятивистских электронов эффективно использовать для упрочнения быстроизнашиваемых элементов сельскохозяйственного оборудования, эксплуатирующихся в условиях воздействия закрепленных и нежестко закрепленных частиц абразива. Испытания культиваторной сеялки показали, что стойкость стрелчатых лап с разработанным покрытием в 1,9 раз выше стойкости лап, упрочненных по стандартной технологии, заключающейся в штамповке заготовок из стали 65Г с последующей поверхностной закалкой режущей кромки токами высокой частоты.

4. В работе представлены рекомендации по выбору режимов наплавки карбидообразующих порошковых смесей на заготовки из среднеуглеродистой стали, позволяющие получать качественные покрытия толщиной до 2,5 мм со структурой, обеспечивающей повышение микротвердости до 12 ГПа, износостойкости в условиях трения скольжения в 4,5 раза, в условиях трения о закрепленные и нежестко закрепленные абразивные частица в 1,75 и 5 раз соответственно относительно стали той же марки, упрочненной по технологии закалки в сочетании с низким отпуском.

5. Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, используются в Новосибирском государственном техническом университете при подготовке бакалавров и магистрантов по дисциплинам: «Общее материаловедение и технологии материалов», «Износостойкие материалы и покрытия», «Высокоэнергетические методы обработки».

**Личный вклад автора** заключается в постановке задач диссертационной работы, проведении экспериментальных исследований, обработке полученных данных, анализе и обобщении результатов эксперимента, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту.

### **Методология и методы исследования**

Для реализации технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки

смесей карбидообразующих порошков в диссертационной работе было использовано уникальное технологическое оборудование – промышленный ускоритель электронов ЭЛВ-6 производства Института ядерной физики Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск). Исследования выполнены на аналитическом оборудовании, уровень которого соответствует передовым российским и зарубежным материаловедческим лабораториям. Структурные исследования модифицированных слоев изучали с использованием оптического микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*, растрового электронного микроскопа *Carl Zeiss EVO 50 XVP*, оснащенного энергодисперсионным анализатором *INCA X-ACT* и просвечивающего электронного микроскопа *Tecnai G2 20 TWIN*, оснащенного энергодисперсионным анализатором *EDAX*. Для оценки фазового состава полученных материалов использовали рентгеновский дифрактометр *ARL X'TRA*. Испытания образцов на ударную вязкость проводили с использованием копра *Metrocom*. Изменение микротвердости по глубине наплавленного слоя проводили на микротвердомере *Wolpert 402 MVD*. Триботехнические свойства легированных поверхностных слоев оценивали в различных условиях изнашивания на испытательных установках российского производства.

#### **На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования особенностей строения на различных масштабных уровнях поверхностных слоев, сформированных вневакуумной электронно-лучевой наплавкой на стальные заготовки порошковых смесей, содержащих карбидообразующие металлы (титан, тантал, молибден, ванадий) с графитом.

2. Предложения по получению эффективной градиентной структуры поверхностного слоя методом наплавки карбидообразующих порошковых смесей на стали с использованием пучков электронов, выведенных в воздушную атмосферу.

3. Результаты исследования поведения стальных образцов с поверхностно модифицированными слоями в различных условиях воздействия абразива, динамического и контактно-усталостного нагружения.

4. Результаты исследования структурных преобразований в поверхностно-легированных стальных заготовках после дополнительной термической обработки, заключающейся в нагреве до 200...500 °С с выдержкой при этих температурах в течение 3 часов.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Эксперименты были проведены на современном оборудовании, уровень которого соответствует передовым лабораториям в области материаловедения. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы данные позволили расширить представления о структурных превращениях в поверхностных слоях хромистой среднеуглеродистой стали при обработке заготовок пучками электронов, выведенными в воздушную атмосферу. Полученные в работе данные не противоречат результатам других специалистов, исследования которых были ориентированы на решение проблем поверхностного упрочнения металлических материалов с использованием методов высокоэнергетического воздействия на стальные заготовки.

Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались на следующих научных российских и международных конференциях, симпозиумах и семинарах: на всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», Новосибирск, 2012 г.; на международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых, Екатеринбург, 2012, 2014 гг.; на XIII всероссийской школе-семинаре с международным участием «Новые материалы. Создание, структура, свойства», Томск, 2013 г.; на VIII международном форуме по стратегическим технологиям, Улан-Батор (Монголия), 2013 г.; на XIV всероссийской научно-технической конференции «Наука. Промышленность. Оборона», Новосибирск, 2013 г.; на XX международной научно-практической конференции «Современная техника и технологии», Томск, 2014 г.; на V международной научно-практической конференции «Инновационные технологии и экономика в машиностроении», Юрга, 2014 г.; на международной конференции «*International Conference on Surface Engineering for Research and Industrial Applications (INTERFINISH-SERIA 2014)*», Новосибирск, 2014 г.; на XXII Уральской школе материаловедов-термистов, Оренбург, 2014 г.; на I международной научной конференции молодых ученых «*Electrical engineering. Energy. Mechanical engineering (EEM-2014)*», Новосибирск, 2014 г.; на международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы в машиностроении», Новосибирск, 2014, 2015 гг.

По результатам исследований опубликовано 20 научных работ, из них 5 статей опубликовано в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ; 15 – в сборниках трудов международных и всероссийских научно-технических конференций. В автореферате приведены основные публикации (15 работ).

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа изложена на 194 страницах основного текста, состоит из введения, шести разделов, заключения, списка использованной литературы из 201 наименования, 3 приложений. Работа содержит 72 рисунка и 9 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы и отражена характеристика области исследования, поставлены цель и задачи исследования.

**В первом разделе** представлен аналитический обзор научных работ по проблемам формирования упрочняющих покрытий на стальные изделия. Проанализированы возможности получения качественных износостойких слоев на сталях методом наплавки порошковых композиций с использованием различных высокоэнергетических источников. Определены наплавочные материалы, позволяющие сформировать в наплавляемых слоях высокопрочные частицы, упрочняющие сплав. Приведена оценка влияния легирующих элементов на свойства стали.

**Во втором разделе** представлены основные характеристики наплавляемых порошков и материала основы, описан технологический процесс формиро-



вания поверхностных слоев на среднеуглеродистой стали марки 40X. Для формирования износостойких покрытий на поверхность стальных заготовок наносили наплавочную смесь, состоящую из порошков карбидообразующих элементов, графита, флюса и смачивающей компоненты. В качестве карбидообразующих металлов использовали порошки титана, тантала, молибдена, ванадия. Вневакуумную электронно-лучевую наплавку (ВЭЛН) порошковых материалов осуществляли на промышленном ускорителе электронов типа ЭЛВ-6 производства Института ядерной физики Сибирского Отделения РАН (г. Новосибирск).

Наплавочную смесь порошков наносили на поверхности пластин из стали 40X размерами 16x50x100 мм. Плотность насыпки смеси составляла 0,33 г/см<sup>2</sup>. Заготовки закрепляли на столе ускорителя, который перемещался относительно отверстия выпуска электронов с постоянной скоростью. Энергия электронного пучка составляла 1,4 МэВ, частота сканирования – 50 Гц, расстояние от выпускного отверстия до заготовки – 90 мм. На поверхности стальной заготовки пучок электронов имел диаметр 12 мм. Ток пучка изменяли в зависимости от наплавочной смеси в пределах от 25 до 28 мА.

Структурные преобразования в поверхностных слоях стали были изучены с применением методов оптического анализа (микроскопы *Carl Zeiss Axio Observer A1m* и *Axio Observer Z1m*), растровой электронной (микроскоп *Carl Zeiss EVO 50 XVP*) и просвечивающей электронной (микроскоп *Tecnai 20 G2 TWIN*) микроскопии. Фазовый состав покрытий определяли с использованием методов рентгеноструктурного анализа ( $\theta$ - $\theta$ -дифрактометр *ARL X'TRA*). Оценку микротвердости выполняли на полуавтоматическом микротвердомере *Wolpert Group 402 MVD*. Для изучения влияния упрочняющих покрытий на триботехнические свойства материалов были проведены испытания по схеме трения скольжения, трения в условиях воздействия закрепленных и нежестко закрепленных частиц абразива. С целью определения контактно-усталостной выносливости упрочненных образцов испытания проводили по схеме «пульсирующий контакт».

**Третий раздел** работы посвящен исследованию структурно-фазовых превращений, происходящих в поверхностных слоях стали в процессе высокотемпературного воздействия пучка электронов.

В процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавки (ВЭЛН) порошковых смесей, содержащих карбидообразующий металл (титан, молибден, ванадий, тантал) и графит, на заготовки из стали 40X формируется градиентная структура, в которой выделяются четыре существенно различающихся между собой слоя: поверхностный слой (непосредственно наплавленное покрытие), переходный слой, зона термического влияния и слой основного материала с исходной структурой. Вид поперечного сечения наплавленных образцов схематично представлен на рисунке 1.

В структуре наплавленного слоя упрочняющую функцию выполняют карбиды дендритной формы, частицы кубической или округлой формы, а также эвтектика на основе  $\alpha$ -железа и карбидов. Матрица в наплавленных слоях представляет собой смесь феррита, мартенсита и перлита (в различных сочетаниях). Встречаются объемы с нерастворившимися в ванне расплава частицами графита. Между наплавленными слоями и стальной основой четкой границы не

наблюдается. В переходных зонах толщиной ~ 80...100 мкм доминирует структура мартенсита.

Отсутствие резкой границы свидетельствует о хорошей адгезии между покрытием и основным металлом. Высокотемпературный нагрев поверхностного слоя заготовки приводит к структурным преобразованиям основного металла, в результате чего зона термического влияния приобретает смешанную структуру. Толщина этой зоны достигает 2,5 мм. Структура слоя, располагающегося ниже, остается неизменной.

Методами световой и электронной микроскопии в покрытии, сформированном вневакуумной электронно-лучевой наплавкой порошковых смесей титана и графита, были обнаружены следующие структурные составляющие: карбид титана, мартенсит, остаточный аустенит, пластинчатый перлит, ледебурит, пластины цементита видманштеттова типа и включения графита (рисунок 2 а). Рентгенофазовый анализ покрытия выявил наличие альфа-железа, гамма-железа, карбида титана. Карбидные частицы  $TiC$  распределены по всему объему покрытия. Их объемная доля составляет 30 %. Структура формируется в неравновесных условиях, что является причиной химической неоднородности наплавленных слоев. Вследствие нехватки углерода можно наблюдать недостроенные и расслоенные цементитные пластины. На рисунке 2 б приведен пример цементита видманштеттова типа с отдельно расположенными слоями.

Введение в порошковые смеси наряду с титаном и углеродом молибдена приводит к существенным изменениям в структуре наплавленных слоев. Основными структурными составляющими в данных типах покрытий являются карбид  $TiC$ , мартенсит и остаточный аустенит (рисунок 2 в). Молибден содержится в карбидных частицах и в металлической матрице. С использованием методов рентгенофазового анализа зафиксированы три фазы:  $\alpha$ -железо,  $\gamma$ -железо и карбид  $TiC$ .

В процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси, содержащей тантал и графит, на стальных заготовках формируется легированный слой, в котором частицы карбида тантала преимущественно имеют

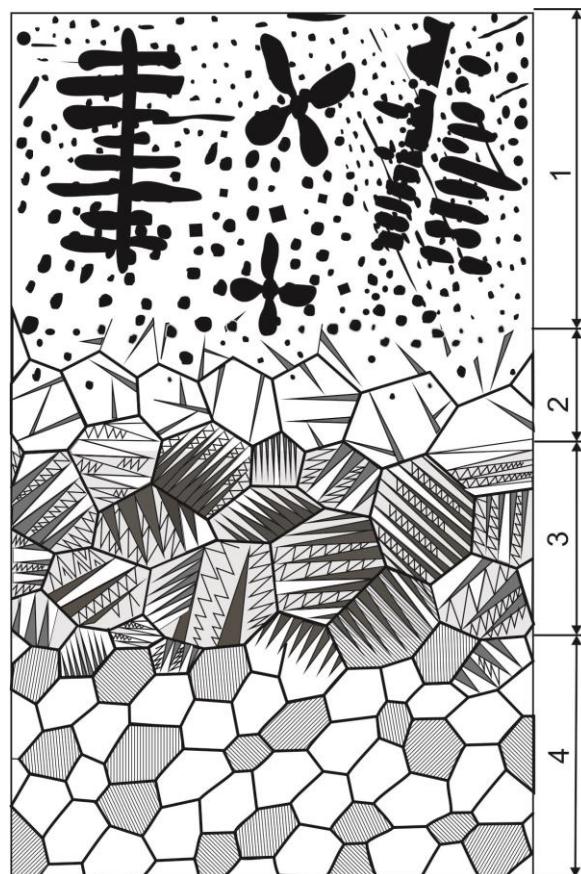


Рисунок 1 – Схема строения поверхностного слоя стальной пластины после наплавки порошковой карбидообразующей смеси пучком электронов, выведенным в атмосферу: 1 – наплавленный слой; 2 – переходный слой с мартенситокарбидной структурой; 3 – зона термического влияния со смешанной структурой (мартенсит – бейнит – видманштеттов и полиэдрический феррит – перлит); 4 – исходная феррито-перлитная структура

кубическую форму. Их объемная доля в нижних слоях наплавленного слоя достигает 23 %, в верхних – 9 %. В покрытии зафиксированы колонии пластинчатого перлита, кристаллы мартенсита и остаточного аустенита, а также цементит двух видов – в виде сетки, расположенной по границам бывших аустенитных зерен, и в виде кристаллов видманштеттова типа (рисунок 2 г). В наплавленном слое кроме нерастворившихся частиц графита на границе с основой зафиксированы области, представляющие собой конгломераты связанных между собой карбидов. Наиболее крупные скопления карбидных выделений достигают 50 мкм в диаметре, размер мелких составляет в среднем 25 мкм. На рентгенограммах зафиксированы фазы:  $\alpha$ -железо,  $\gamma$ -железо,  $TaC$ .

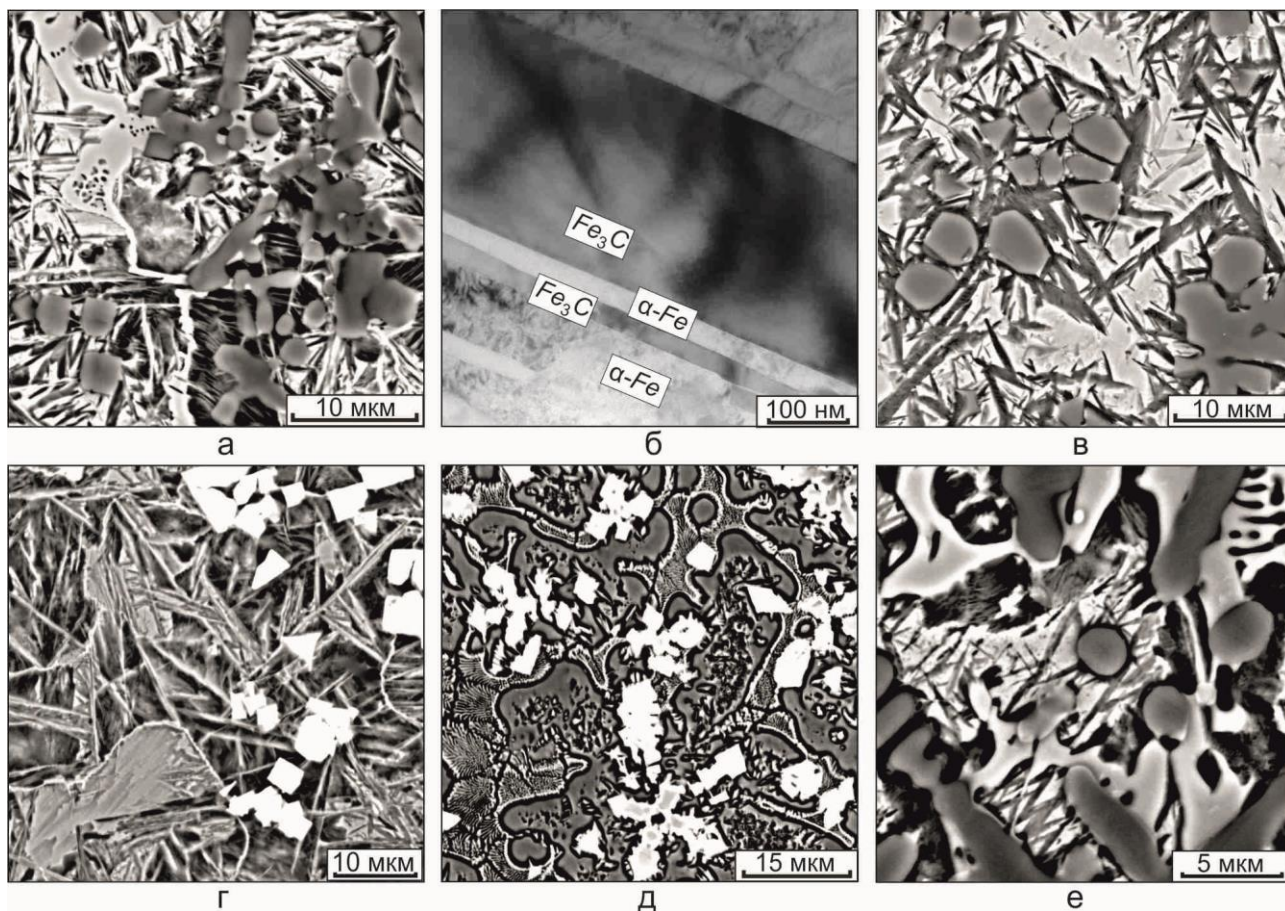


Рисунок 2 – Структура поверхностных слоев, полученных на стали вневакуумной электронно-лучевой наплавкой карбидообразующих порошковых смесей: а, б – смеси «Ti – C»; в – смеси «Ti – Mo – C»; г – смеси «Ta – C»; д – смеси «Ta – Ti – C»; е – смеси «V – C». а, в-е – растровая электронная микроскопия, б - просвечивающая электронная микроскопия

Введение в наплавочную графито-танталовую смесь железа, выполняющего роль смачивающей составляющей, уменьшает в легированном слое количество и размеры включений нерастворившегося графита. Однако, увеличение доли железа в наплавленном слое не позволяет получить структуру с равномерным распределением упрочняющих частиц. Результатом дополнительного введения железа является снижение в поверхностном слое объемной доли частиц карбида тантала до 4-9 %. При введении в смесь титана структура легированного слоя состоит из ферритных зерен с тонкой эвтектикой по их границам, отдельных крупных частиц (размером до 50 мкм) и графитных включений (рису-

нок 2 д). С использованием рентгеновского дифрактометра зафиксированы только две фазы –  $\alpha$ -железо и карбид  $TiTaC_2$ . Дендритные частицы и частицы, составляющие вместе с альфа-железом эвтектику, являются карбидом типа  $TiTaC_2$ . При введении в смесь 20 % и 30 % титана объемная доля отдельных карбидных частиц составляет 16 % и 17 %. С увеличением количества титана в покрытии размер крупных дендритных частиц возрастает с 20 до 70 мкм.

Анализ результатов металлографических исследований слоя, легированного ванадием и углеродом, показал, что при наплавке порошка весь графит растворился в ванне расплава и вступил в реакцию с ванадием и железом. По всему объему наплавленного слоя наблюдаются равномерно распределенные разветвленные карбиды ванадия дендритной формы размером до 130 мкм (рисунок 2 е). Объемная доля их составляет 29 %. Между карбидными выделениями зафиксированы колонии пластинчатого перлита, ледебурита и кристаллы мартенсита. В некоторых микрообъемах пластины цементита имеют прерывистое строение (рисунок 3 а). Одна из причин дробления пластин связана с влиянием напряжений, возникающих из-за различных коэффициентов термического линейного расширения присутствующих в сплаве фаз. В нижней части наплавленного слоя зафиксирован видманшетов цементит. В результате рентгенофазового анализа установлено наличие трех фаз:  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, VC.

Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено, что первичный цементит формирует каркас ледебурита, внутри которого расположены микрообъемы феррита (рисунок 3 б). Обычно в пределах ледебуритных колоний наблюдаются микрообъемы перлита. В данном случае размеры альфа-фазы малы (в поперечном сечении не превышают 200 нм). Поэтому вторичный цементит выделился не внутри микрообъемов феррита, а лишь по их контурам.

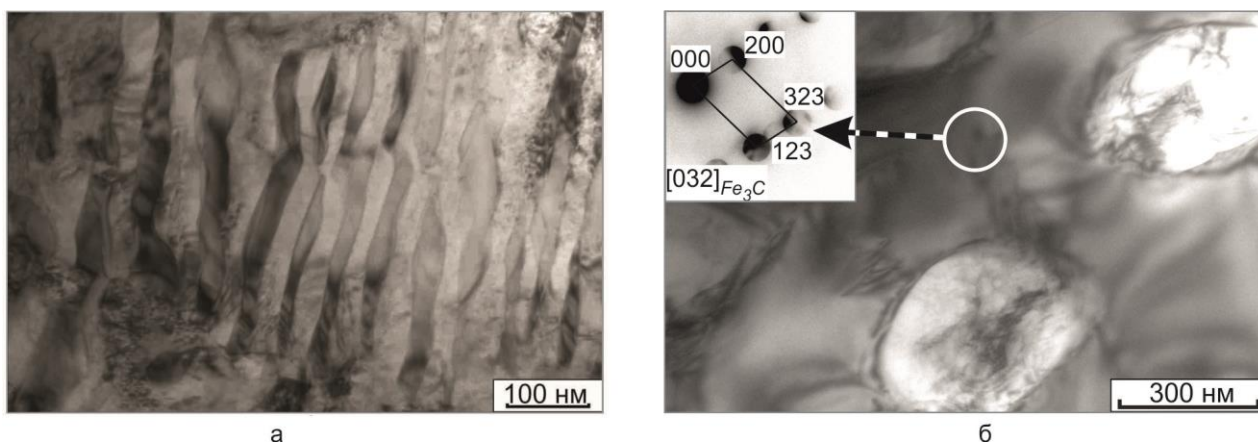


Рисунок 3 – Светлопольные изображения структуры поверхностных слоев, легированных ванадием и углеродом: а - перлит, б – ледебурит

**В четвертом разделе** диссертации рассмотрено влияние структурных преобразований поверхностно модифицированных слоев стали на свойства сформированных материалов.

Анализ результатов дюрометрических испытаний свидетельствует о различных толщинах покрытий и зон термического влияния, значения которых зависят от режимов и состава наплаваемых смесей. Максимальным значением микротвердости (12 ГПа) обладает покрытие, сформированное в результате

электронно-лучевой наплавки на стальные заготовки ванадий-графитовой смеси (рисунок 4). При наплавке титано-графитовой смеси формируется покрытие, микротвердость которого не превышает 9 ГПа. Введение молибдена в титано-графитовую наплавочную смесь, приводит к росту микротвердости до 12 ГПа. Уровень микротвердости покрытия, полученного наплавкой тантало-графитовой смеси, аналогичен слою, легированному титаном и углеродом. Введение в смесь «*Ta – C*» смачивающей компоненты в виде титана снижает значения микротвердости покрытия до 2,5 ГПа вследствие выделения низкопрочного феррита в структуре легированного слоя.

Наплавка упрочняющих покрытий любого химического состава снижает показатели сопротивления стали разрушению при динамическом нагружении.

Зоны термического влияния отличаются более вязким характером разрушения по сравнению с покрытиями. Наиболее вязким среди полученных материалов является композит, полученный наплавкой смеси титана, молибдена и графита, характеризующийся структурой матрицы типа «мартенсит – остаточный аустенит». Микрообъемы аустенита разрушаются вязко с образованием мелких ямок (рисунок 5). Работа разрушения образцов с данным типом покрытия достигала 19,4 Дж/см<sup>2</sup>, в тоже время ударная вязкость образцов из стали 40X в отожженном состоянии составляла 24,5 Дж/см<sup>2</sup>.

Экспериментальные результаты, полученные при изнашивании материалов в условиях трения скольжения, представлены на рисунке 6. Установлено, что минимальным значением коэффициента трения обладают покрытия, полученные при наплавке порошковых композиций «*Ti – Mo – C*» и «*V – C*».

При поверхностном легировании стали титаном и углеродом формируется мартенсито-перлитная структура с распределёнными в ней колониями ледебурита и высокопрочными частицами карбида титана. Такая структура обеспечивает повышенный уровень износостойкости в условиях трения в присутствии граничной смазки. При введении в наплавочную смесь порошка молибдена матрица поверхностно легированного слоя приобретает мартенситную структуру, что приводит к еще большему росту износостойкости. Высокопрочные карбидные частицы дендритной формы, образованные при легировании стали ванадием и углеродом, составляют жесткий каркас, характеризующийся повышенным сопротивлением износу. В ходе испытаний материалов, полученных

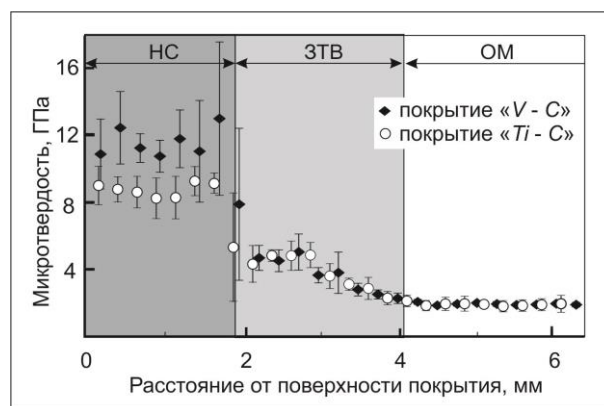


Рисунок 4 – Распределение микротвердости по глубине наплавленных слоев

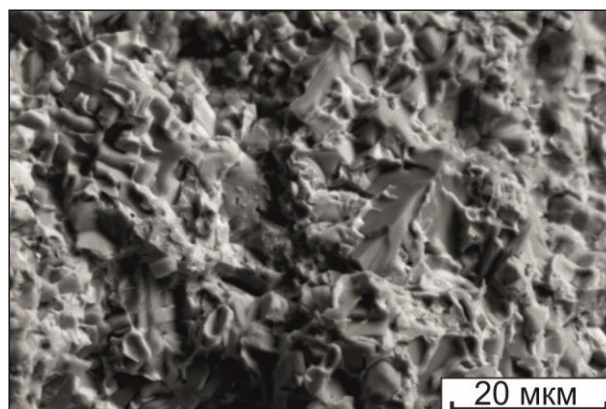
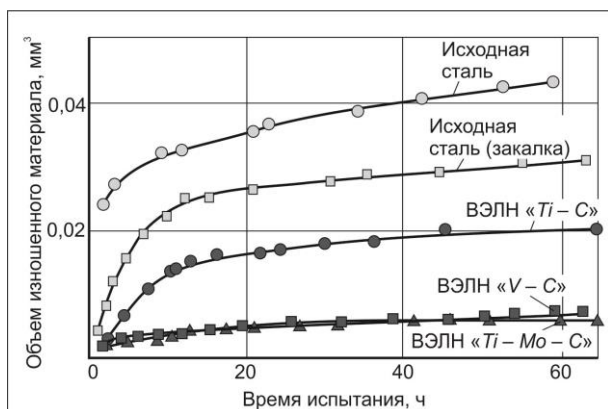
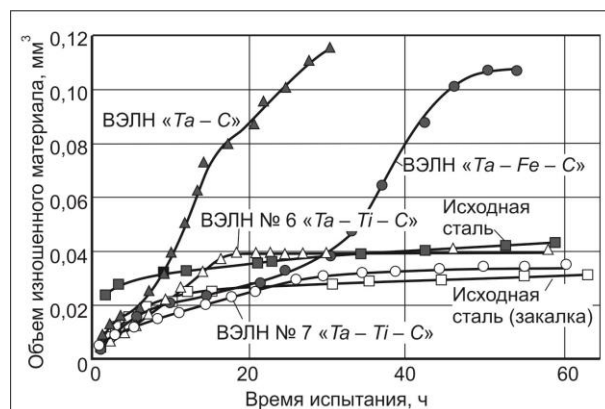


Рисунок 5 – Поверхность динамически разрушенного покрытия «*Ti – Mo – C*»



а



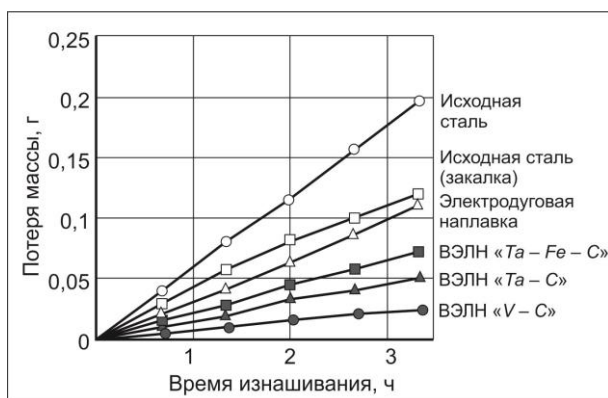
б

Рисунок 6 – Относительная износостойкость в условиях трения скольжения материалов, полученных наплавкой карбидообразующих порошковых смесей на сталь

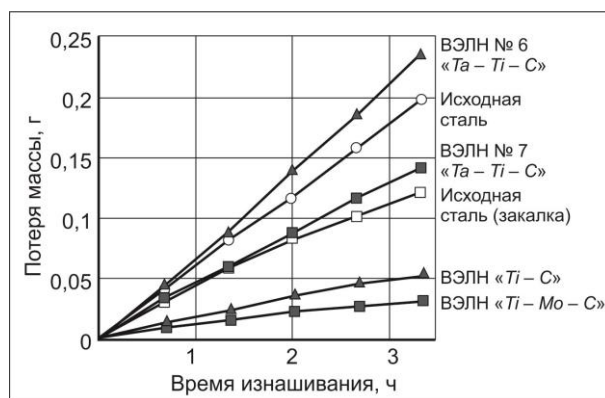
наплавкой смеси тантала с графитом или тантала с графитом и титаном, выявлены негативные особенности их поведения при контакте со стальным индентором. В процессе взаимодействия карбидов тантала с контртелом происходит их выкрашивание из матрицы.

На рисунке 7 приведены графики, отражающие характер изменения массы образцов в процессе изнашивания в условиях воздействия нежестко закрепленных частиц абразива. Анализ результатов испытаний свидетельствует о том, что самыми низкими показателями износостойкости обладают покрытия, полученные наплавкой порошковых композиций «Ta – Ti – C». Детальные исследования поверхностей трения показали, что для этих покрытий характерен селективный износ, т.е. изнашивание мягкой металлической матрицы (в данном случае –  $\alpha$ -фазы) с последующим выкрашиванием частиц упрочняющей фазы. Во всех остальных случаях наплавка карбидообразующих металлов в смеси с графитом привела к формированию в поверхностных слоях стали структуры, обеспечивающей высокие триботехнические характеристики.

С целью изучения влияния вневакуумной электронно-лучевой наплавки на характер изнашивания поверхностных слоев стали при взаимодействии с монолитной породой были проведены триботехнические испытания в условиях трения о закрепленные абразивные частицы. Результаты исследований триботехнических свойств материалов представлены на рисунке 8. Наибольшим



а



б

Рисунок 7 – Результаты изнашивания материалов в условиях воздействия нежестко закрепленных частиц абразива

уровнем износостойкости обладают покрытия, полученные наплавкой высокоэнергетическим электронным пучком порошковых смесей «Ti – Mo – C» и «V – C». По сравнению с эталонным материалом (сталь 40X в закаленном состоянии) относительная износостойкость этих сплавов в 2,3 и 1,75 раза соответственно выше.

Испытания по определению контактно-усталостной выносливости проводили на образцах из стали 40X с покрытиями, сформированными электронно-лучевой наплавкой порошковых композиций «Ti – Mo – C» и «V – C». В качестве эталона для сравнения использовали образцы из закаленной и низкоотпущенной стали 40X без покрытия. Наибольшим сопротивлением контактно-усталостному разрушению обладают образцы из стали 40X с покрытием, полученным наплавкой смеси порошков ванадия и графита. Интенсивное питтингообразование зафиксировано после приложения более 20 млн. циклов нагружения, что в пять раз превышает значения контактной выносливости закаленной стали 40X. Образование питтингов на контактирующей поверхности покрытия, сформированного наплавкой порошковой смеси титана, молибдена и графита, зафиксировано после 18 млн. циклов нагружения.

**В пятом разделе** рассмотрено влияние дополнительной (после наплавки) термической обработки на структуру и свойства сформированных покрытий. Термическая обработка заключалась в нагреве образцов с наплавленными слоями при 200 °C, 300 °C, 400 °C и 500 °C с выдержкой при этих температурах в течение трех часов. Для осуществления этой операции были подготовлены стальные образцы с покрытиями, полученными методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси титана, молибдена и графита.

Термическая обработка сопровождается отпуском мартенсита. Структурные изменения происходят также в остаточном аустените и затрагивают карбидную фазу. В покрытии зафиксированы выделения цементита длиной 10...15 мкм. Количество аустенита в покрытии после дополнительного нагрева заметно уменьшается, о чем свидетельствует снижение высоты соответствующих ему дифракционных максимумов на полученных рентгенограммах.

Кроме карбидов железа методом трансмиссионной электронной микроскопии в структуре термически обработанных покрытий зафиксированы также выделения частиц TiC кубической формы размерами 5...10 нм (рисунок 9 б, в). Формирование множества наноразмерных высокодисперсных частиц TiC со-

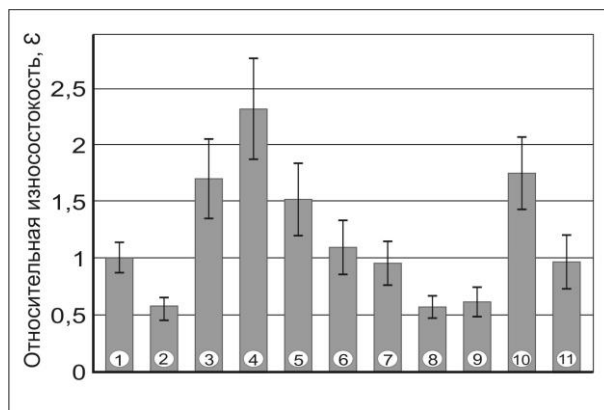


Рисунок 8 – Относительная износостойкость материалов в условиях трения о закрепленные абразивные частицы: 1 – сталь 40X (закалка с низким отпуском); 2 – сталь 40X (отжиг); 3 – ВЭЛН порошковой смеси «Ti – C»; 4, 5 – ВЭЛН порошковой смеси № 2 и № 3 «Ti – C – Mo»; 6 – ВЭЛН порошковой смеси «Ta – C»; 7 – ВЭЛН порошковой смеси «Ta – C – Fe»; 8, 9 – ВЭЛН порошковой смеси № 6 и № 7 «Ta – Ti – C»; 10 – ВЭЛН порошковой смеси «V – C»; 11 – электродуговая наплавка порошкового электрода «Булат-1»

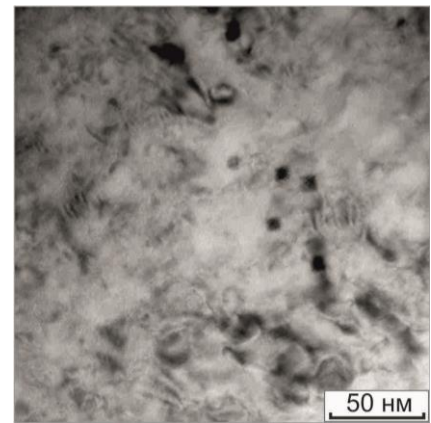
проводится ростом микротвердости наплавленного слоя, максимальный уровень которой (в 1,2 – 1,5 раза) достигается в результате выдержки образцов при 300 – 400 °С. Следует подчеркнуть, что повышение микротвердости к заметному росту стойкости материала в условиях воздействия закрепленных абразивных частиц не привело. Сформированная в процессе дополнительного нагрева  $\alpha$ -фаза не способна удержать мелкодисперсные карбидные частицы, в результате чего в процессе изнашивания они вырываются из нее, оставляя на своем пути бороздки.

**В шестом разделе** представлены рекомендации по практическому применению стальных материалов с упрочняющими слоями. Приведены рекомендации по оптимизации технологии получения высококачественных покрытий с карбидными частицами на стальных заготовках. На примере стрельчатой лапы культиватора показана возможность повышения износостойкости инструмента в 1,8 раза.

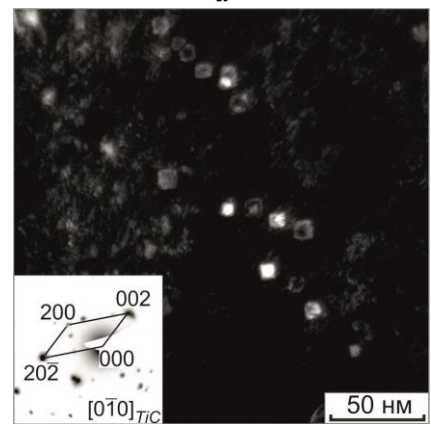
### Заключение

1. Исследованы структура, механические и триботехнические свойства стальных заготовок с поверхностными слоями, полученными методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей «Ti – C», «V – C», «Ta – C», «Ta – C – Fe», «Ti – Ta – C», «Ti – Mo – C». Наплавка порошковых смесей пучками электронов, выведенных в воздушную атмосферу, представляет собой высокопроизводительный способ поверхностного модифицирования сталей. При электронно-лучевой наплавке карбидообразующих порошковых смесей с плотностью насыпки 0,33 г/см<sup>2</sup> на поверхности стальных заготовок формируются качественные покрытия толщиной 1,8...2,6 мм. Изменение химического состава наплавленных электронным пучком смесей отражается на типе и количестве карбидных частиц, равномерности их распределения по объему слоя, строению матричного материала, объемной доле эвтектики.

2. Наиболее высокие триботехнические свойства материалов характерны для поверхностных слоев, полученных при вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковых смесей «титан – молибден – графит» и «ванадий – графит». Анализ результатов дюрметрических исследований свидетельствует о существенном повышении уровня микротвердости покрытий с увеличением объемной доли высокопрочных карбидных частиц. Объемная доля карбидных частиц, обеспечивающая высокую износостойкость наплавленных электронным



а



б

Рисунок 9 – Строение поверхностного слоя после наплавки смеси порошков титана, графита и молибдена и дополнительного нагрева при 300 °С (просвечивающая электронная микроскопия, а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение карбидных частиц в рефлексе 002<sub>TiC</sub>)



лучом покрытий, составляет 30...33 %.

3. Наиболее важными структурными параметрами, определяющими износостойкость исследуемых материалов, механизм упрочнения которых предусматривает формирование высокопрочных фаз, являются объемная доля упрочняющих частиц, их форма и характер распределения по объему матричного материала. Факторами, оказывающими негативное влияние на износостойкость исследуемых материалов, являются снижение в поверхностно легированном слое доли карбидных частиц и формирование скоплений карбидов, слабо связанных с окружающим их материалом.

4. На примере поверхностно упрочненных слоев, полученных при наплавке смесей « $V - C$ » и « $Ti - C$ », характеризующихся одноплатными матрицами и различной формой упрочняющих частиц показана роль геометрии карбидов в формировании уровня износостойкости материалов. В условиях трения скольжения (в отсутствии абразива) износостойкость покрытия с карбидными частицами дендритной формы (система « $V - C$ ») в 3 раза выше износостойкости материала с округлыми карбидными частицами (система « $Ti - C$ »). При испытаниях по схеме трения о нежестко закрепленные частицы абразива износостойкость материала с карбидами дендритной формы в 2 раза превышает износостойкость слоя с равноосными частицами.

5. Наплавка титано-графитовой смеси на заготовки из стали 40X сопровождается формированием покрытий, характеризующихся сложной гетерофазной структурой. Основными структурными составляющими поверхностно легированных слоев являются карбиды титана, кристаллы мартенсита, микрообъемы остаточного аустенита, колонии пластинчатого перлита и ледебурита, а также пластины цементита видманштеттова типа. Выделившиеся частицы карбида титана преимущественно имеют округлую форму, объемная доля частиц этой фазы составляет 30 %. Введение молибдена в титано-графитовую смесь сопровождается формированием сложной гетерофазной структуры, содержащей мартенсит, остаточный аустенит и преимущественно равноосные карбидные частицы. Мартенсит и карбидные частицы определяют высокий уровень износостойкости материала. Благоприятная роль аустенита выражается в обеспечении вязкости поверхностно легированного слоя материала. Прочно удерживаемые карбидные частицы, аустенитная матрица препятствует их выкрашиванию в процессах триботехнического воздействия. В условиях трения скольжения стойкость покрытия, сформированного при наплавке порошковой смеси « $Ti - Mo - C$ », по сравнению с закаленной сталью 40X возрастает в 5,7 раз, а при воздействии закрепленных и нежестко закрепленных абразивных частиц – в  $\sim 2$  и 4,8 раза, соответственно.

6. На примере поверхностно легированных слоев, полученных наплавкой порошковых смесей «тантал – графит» и «тантал – титан – графит», показано, что сплавы, содержащие менее 20 % карбидной фазы, обладают низкими триботехническими свойствами при испытаниях, основанных на воздействии абразивных частиц. Введение титана в качестве смачивающей компоненты в тантало-графитовую смесь сопровождается формированием мягкой ферритной матрицы, что отражается на снижении твердости наплавленного покрытия. В усло-

виях воздействия нежестко закрепленных абразивных частиц стойкость материалов, полученных наплавкой смесей, содержащих 20 и 30 % смачивающей компоненты, снизилась в 4,8 и 2,8 раза.

7. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковых карбидообразующих смесей, обеспечивая рост износостойкости поверхностных слоев в различных условиях абразивного воздействия, является одновременно эффективным технологическим процессом, способствующим повышению контактно-усталостной выносливости материалов. При использовании в качестве наплавочного материала смеси порошков титана, молибдена и графита контактно-усталостная выносливость поверхностно упрочненного слоя в 4,5 раз выше по сравнению с закаленной и низкоотпущенной сталью 40Х. Наплавка смеси ванадия и графита приводит к пятикратному увеличению контактно-усталостной выносливости покрытия.

8. Исследовано влияние дополнительной термической обработки на особенности структурных преобразований поверхностно легированного слоя, полученного вневакуумной электронно-лучевой наплавкой порошковой смеси титана, молибдена и графита на заготовки из стали 40Х. Установлено, что выдержка образцов при температурах от 200 до 500 °С сопровождается выделением в покрытии наноразмерных частиц  $TiC$  кубической формы. Распад пересыщенного твердого раствора приводит к повышению прочностных свойств наплавленного покрытия. Максимальный прирост микротвердости (в 1,2...1,5 раз), обусловленный формированием частиц карбида титана размером 5...10 нм, зафиксирован после нагрева и выдержки образцов в течение 3 часов при 300...400 °С.

9. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковых материалов представляет собой эффективный высокопроизводительный способ упрочнения стальных заготовок. Технологические процессы вневакуумной электронно-лучевой наплавки карбидообразующих порошковых смесей рационально применять для упрочнения быстроизнашиваемых элементов сельскохозяйственного оборудования, эксплуатирующихся в условиях трения о закрепленные и нежестко закрепленные абразивные частицы, например, рабочих органов культиваторов. На примере стрелчатой лапы культиватора показана возможность повышения износостойкости почвообрабатывающего инструмента в 1,8 раза. Результаты исследований, полученные при выполнении диссертации, используются при чтении лекционных курсов «Общее материаловедение и технологии материалов», «Высокоэнергетические методы обработки», «Функциональные наноконпозиционные материалы и покрытия», «Износостойкие материалы и покрытия» в Новосибирском государственном техническом университете.

**Список основных работ опубликованных автором по теме диссертации:**

В изданиях, рекомендованных ВАК

1. Структура и свойства стали после вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошков титана, тантала, молибдена и графита [Текст] / Д. О. Муль, В. В. Самойленко, В. С. Ложкин, Е. А. Дробяз, И. К. Чакин, Р. А. Достовалов // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2013. – № 3. –

С. 115–120.

2. Электронно-лучевая наплавка титан- и танталсодержащих порошковых смесей на образцы из стали 40Х [Текст] / Д. О. Муль, Н. С. Белоусова, Д. С. Кривеженко, Л. И. Шевцова, А. А. Лосинская // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. – 2014. – № 2. – С. 117–126.

3. *Structure and properties of coatings obtained by electron-beam cladding of Ti+C and Ti+B<sub>4</sub>C powder mixtures on steel specimens at air atmosphere* [Text] / D. O. Mul, D. S. Krivezhenko, D. V. Lazurenko, O. G. Lenivtseva, A. A. Chevaminskaya // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 1040 – P. 778-783.

4. *Structure and properties of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture onto titanium substrate* [Text] / O. Lenivtseva, E. Golovin, V. Samoilenko, D. Mul, D. Golovin // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 1040– P. 784–789.

5. Mul, D. O. *Electron beam cladding of vanadium and carbon powders on carbon steel in the air atmosphere* [Text] / D. O. Mul, D. V. Lazurenko, T. A. Zimoglyadova // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 682 – P. 138–142.

#### В прочих изданиях

6. Mul, D. O. *Structure of the steel surface-alloyed with titanium, vanadium and carbon in the process of powder welding by a high-energy electron beam* [Text] / D. Mul, N. Martyushev, D. Terentyev // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 698 – P. 305–311.

7. *Cladding of Ni-Cr-Si-B Powder Coatings by an Electron Beam Injected into the Atmosphere* [Text] / T. Zimoglyadova, E. Drobyaz, V. Bataev, E. Kornienko, D. Mul, I. Ivanchik // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 788 – P. 123–128.

8. *Surface Hardening of Steel by Electron-Beam Cladding of Ti+C and Ti+B<sub>4</sub>C Powder Compositions at Air Atmosphere* [Text] / D. Mul, D. Krivezhenko, T. Zimoglyadova, A. Popelyukh, D. Lazurenko, L. Shevtsova // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 788 – P. 241–245.

9. Муль, Д.О. Упрочнение сталей карбидами титана в процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошков [Текст] / Д. О. Муль, Д. С. Кривеженко, М. С. Королева // *Сборник научных трудов XV международной науч.-техн. Уральской школы-семинара металлургов – молодых ученых, Екатеринбург, 8–12 дек. 2014 г.* – Екатеринбург : УрФУ, 2014. – С. 370–373.

10. Муль, Д.О. Особенности структуры и фазового состава износостойких покрытий, сформированных путем наплавки порошковой смеси *Ti – Mo – C* на сталь 40Х высокоэнергетическим электронным пучком [Текст] / Д. О. Муль, Д. В. Павлюкова, Е. М. Киреева // *Новые материалы. Создание, структура, свойства*: тр. XIII Всероссийской школы-семинара с междунар. участием, Томск, 9–13 сент. 2013 г. – Томск : Изд-во Томского политехн. ун-та, 2013. – С. 71–75.

11. Муль, Д.О. Структура и триботехнические свойства покрытий, сформированных вневакуумной электронно-лучевой наплавкой танталсодержащих порошков на стали [Текст] / Д. О. Муль, А. Н. Шмидт // *Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов : материалы XXII Урал. шк. металлургов-термистов, Оренбург, 2–6 февр. 2014 г.* – С. 144-146.

12. Муль, Д.О. Создание износостойких покрытий на среднеуглеродистой стали методом наплавки порошков системы "тантал-углерод" [Текст] / Д. О. Муль, Д. В. Лазуренко, А. Н. Шмидт // Современная техника и технологии: материалы XX Международной науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 14–18 апр. 2014 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2014. – С. 67–68.

13. Муль, Д.О. Легирование стали титаном, ванадием и углеродом в процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавки [Текст] / Д. О. Муль, И. С. Лаптев, Ю. О. Клишкин // Электротехника. Энергетика. Машиностроение (ЭЭМ–2014) : сб. науч. тр. I междунар. науч. конф. молодых ученых, Новосибирск, 2–6 дек. 2014 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2014. – Ч. 3. Секция «Машиностроение». – С. 231–234.

14. *Structure and properties of coatings produced by non-vacuum electron beam cladding of tantalum-reach powder on mild steel [Text] / D. O. Mul, M. G. Golkovskii, V. A. Bataev, D. S. Krivezhenko // The 8th International forum on strategic technology, Mongolia, Ulaanbaatar, 28 June – 1 July 2013. – Mongolia : MUST, 2013. – P. 147–149.*

15. *Structure and properties of coatings obtained by electron-beam alloying at air atmosphere [Text] / D. O. Mul, D. S. Krivezhenko, M. G. Golkovski, I. A. Bataev, O. G. Lenivtseva, P. N. Komarov // Interfinish-Seria 2014 : book abstr., intern. conf. on surface engineering for research and industrial applications, Novosibirsk, 30 June – 4 July 2014. – Novosibirsk : NSTU Publ., 2014. – P. 53.*

Отпечатано в типографии Новосибирского  
государственного технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,  
Тел./факс: (383)346-08-57  
формат 60x84 1/16, объем 1,25 п.л., тираж 100 экз.  
заказ № \_\_\_\_\_ подписано в печать \_\_\_\_\_ 2015 г.