

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Новосибирский государственный технический университет»

На правах рукописи



Кучумова Иванна Денисовна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ С АМОРФНОЙ ФАЗОЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ
ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Nb-B**

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Дудина Дина Владимировна

Новосибирск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ПОКРЫТИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С АМОРФНОЙ СТРУКТУРОЙ И ГАЗОТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ (литературный обзор).....	15
1.1 Стеклообразующая способность сплавов. Многокомпонентные сплавы на основе железа.....	15
1.2 Методы газотермического напыления покрытий	27
1.2.1 Плазменное напыление	29
1.2.2 Высокоскоростное газопламенное напыление	31
1.2.3 Детонационное напыление	33
1.2.4 Формирование покрытий с аморфной структурой методами газотермического напыления. Композиционные покрытия.....	36
1.3 Функциональные свойства покрытий с аморфной структурой из сплавов на основе железа.....	41
1.3.1 Коррозионная стойкость	42
1.3.2 Износостойкость	45
Выводы по главе 1	50
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	53
2.1 Материалы, используемые для проведения исследований	53
2.2 Методы и оборудование, используемые для формирования покрытий и объемных материалов	57
2.2.1 Оборудование и режимы детонационного напыления покрытий	58
2.2.2 Теоретический анализ процесса детонационного напыления с использованием программ <i>DETON</i> и <i>LIN</i>	60

2.2.3 Оборудование и режимы электроискрового спекания	63
2.3 Методы исследования структуры и фазового состава материалов	64
2.3.1 Оптическая металлография, оценка пористости и содержания частиц оксида алюминия	65
2.3.2 Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ	65
2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия	66
2.3.4 Рентгенофазовый анализ и оценка содержания кристаллической фазы..	67
2.3.5 Термический анализ	67
2.4 Методы исследования коррозионных, механических и триботехнических свойств материалов	67
2.4.1 Исследование электрохимического поведения покрытий.....	68
2.4.2 Испытания покрытий на стойкость к атмосферной коррозии (в моделируемых условиях)	68
2.4.3 ДюрOMETрический анализ	69
2.4.4 Штифтовой метод оценки адгезионной прочности покрытий.....	70
2.4.5 Испытания покрытий на трение о нежестко закрепленные абразивные частицы	71
2.4.6 Испытания покрытий на царапание алмазным индентором Берковича (скретч тест).....	72
2.4.7 Испытания материалов в условиях сухого трения скольжения.....	73
ГЛАВА 3 СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ ПОРОШКОВ <i>Fe-Cr-Nb-B</i>.....	75
3.1 Характеристики порошковых материалов	75
3.2 Обоснование выбора параметров детонационного напыления покрытий. Расчет температур и скоростей частиц в процессе напыления.....	80

3.3 Особенности структуры покрытий, сформированных методом детонационного напыления, и объемных материалов, полученных методом электроискрового спекания, из порошков сплавов <i>Fe-Cr-Nb-B</i>	89
3.3.1 Фазовый состав и структура покрытий из порошка сплава <i>Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉</i> , полученных методом детонационного напыления при варьировании заряда взрывчатой смеси и соотношения компонентов ацетиленокислородной смеси.....	90
3.3.2 Фазовый состав и структура покрытий, полученных из порошков сплавов <i>Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉</i> и <i>Fe₆₂Cr₁₀Nb₁₂B₁₆</i> : сравнительный анализ. Фазовый состав и структура спеченного сплава <i>Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉</i>	101
3.3.3 Фазовый состав и структура композиционных покрытий <i>Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉-Al₂O₃</i> , полученных методом детонационного напыления	106
Выводы по главе 3.....	112
ГЛАВА 4 СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ И ОБЪЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ <i>Fe-Cr-Nb-B</i> , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ.....	115
4.1 Исследование электрохимического поведения покрытий.....	115
4.2 Коррозионная стойкость покрытий в моделируемых условиях атмосферной коррозии	123
4.3 Твердость покрытий и объемных материалов на основе сплавов <i>Fe-Cr-Nb-B</i> . Адгезионная прочность покрытий	127
4.4 Износостойкость покрытий <i>Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉</i> в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы.....	133
4.5 Стойкость покрытий <i>Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉</i> к царапанию алмазным индентором Берковича (скретч тест) и их нанотвердость.....	135
4.6 Износостойкость покрытий и объемных материалов <i>Fe-Cr-Nb-B</i> в условиях сухого трения скольжения с возвратно-поступательным движением	142

Выводы по главе 4.....	152
ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	154
5.1 Рекомендации по формированию функциональных покрытий на стальных заготовках.....	156
5.2 Технологические рекомендации по параметрам детонационного напыления покрытий из порошков сплавов <i>Fe-Cr-Nb-B</i>	158
5.3 Применение результатов диссертационной работы в учебном процессе....	159
Выводы по главе 5.....	160
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	161
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	164
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	166
Приложение «А» Акт использования результатов научно-исследовательской работы в ООО «Сибирские Технологии Защитных Покрытий».....	198
Приложение «Б» Акт использования результатов исследований в ООО «НПО Спецпокрытие».....	199
Приложение «В» Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе	201

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Расширение номенклатуры конструкционных материалов и разработка технологий формирования покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками являются важными условиями научно-технического прогресса и развития промышленности. Совокупность свойств поверхностных слоев детали определяет ее надежность и срок службы, так как поверхность изделий зачастую подвержена воздействию многофакторных нагрузок, в том числе воздействию химически активной среды и изнашиванию в присутствии абразива. Одним из наиболее эффективных способов защиты рабочей поверхности изделий и отдельных элементов конструкций является формирование функциональных покрытий методами газотермического напыления. Данные методы активно используются в авиакосмической, нефтегазовой, энергетической, атомной и других отраслях промышленности. В зависимости от источника нагрева, воздействующего на порошковый материал, применяются следующие методы газотермического напыления: плазменное, высокоскоростное газопламенное, детонационное, электродуговое и холодное газодинамическое.

Среди высокотемпературных методов газотермического напыления детонационное напыление имеет ряд преимуществ. В процессе детонационного напыления частицы порошка, порционно подающиеся в ствол, нагреваются до температуры плавления за доли секунд и при соударении с подложкой быстро охлаждаются (скорость охлаждения $10^4 \dots 10^6$ К/с) за счет теплоотвода в ее объем. Современные установки для детонационного напыления с компьютерным управлением позволяют гибко варьировать состав взрывчатой смеси и ее количество (от объема ствола установки), что обеспечивает возможность подбора режимов напыления, исключающих окисление напыляемого материала и подложки, или уменьшающих влияние этого процесса. Прочность сцепления с подложкой покрытий, полученных методом детонационного напыления, значительно выше, а пористость ниже

по сравнению с покрытиями, полученными другими методами газотермического напыления.

В настоящее время сплавы на основе железа с высокой стеклообразующей способностью рассматриваются как перспективные материалы для формирования покрытий благодаря их высокой прочности ($\sigma_b = 800 \dots 4500$ МПа), высокой коррозионной стойкости, износостойкости и относительно низкой стоимости. Использование данных сплавов в промышленности ограничено их малой пластичностью при комнатной температуре и небольшими габаритными размерами готовых изделий (диаметр стержней до 100 мм). Получение порошковых материалов из аморфных сплавов позволяет значительно расширить области их применения. Порошки аморфных сплавов могут использоваться для формирования функциональных покрытий и объемных материалов методами газотермического напыления и порошковой металлургии, соответственно. Основными критериями формирования покрытий с аморфной структурой являются: применение порошкового сплава с химическим составом близким к эвтектическому; использование режимов газотермического напыления, которые позволяют нагревать частицы порошка до температур, близких к температуре плавления; быстрое охлаждение частиц при осаждении на подложку и ранее сформированные слои.

В данной работе проведены исследования процессов формирования структуры и изучение свойств материалов с аморфной фазой, полученных методом детонационного напыления порошков сплавов *Fe-Cr-Nb-B*. Актуальность работы обусловлена необходимостью расширения знаний о получении материалов с метастабильной структурой с помощью детонационного напыления. Полученные результаты могут использоваться в качестве основы для разработки технологий нанесения покрытий с перспективными эксплуатационными характеристиками.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты «Разработка коррозионностойких аморфных детонационных покрытий на основе железа», 19-43-543034, и «Структура и свойства покрытий и спеченных материалов, получаемых из порошковых многокомпонентных сплавов на основе железа в неравновесных условиях», 20-38-90069), программ НИОКР НГТУ (темы

«Разработка композиционных детонационных покрытий из аморфной матрицы и армирующего порошка оксида алюминия» и «Влияние режимов термической обработки на трибологические свойства детонационных покрытий из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ »), Фонда содействия инновациям (программа «УМНИК», проект «Разработка износостойких композиционных покрытий на основе железа и оксида алюминия методом детонационного напыления»), а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект 075-15-2020-781) и АО «Объединённая двигателестроительная корпорация» (проект «Структура и свойства покрытий, получаемых из порошковых многокомпонентных сплавов на основе железа методом детонационного напыления»).

Степень разработанности темы исследования

Вклад советских и российских ученых в развитие методов газотермического напыления покрытий и исследование их свойств отражен в работах В.И. Калиты, Ю.С. Коробова, В.Ф. Косарева, В.Ю. Ульяницкого и других исследователей. Анализ проблем повышения стеклообразующей способности, прочности и трещиностойкости аморфных сплавов проведен И.Б. Кекало, В.В. Немошкаленко, А.М. Глезером, Д.В. Лугиным, С.Д. Калошкиным, С.С. Бартневым, А.И. Базловым и др.

Работы в области детонационного напыления покрытий различного функционального назначения проводятся в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (г. Новосибирск), Самарском государственном техническом университете, Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН (г. Новосибирск) и Центральном научно-исследовательском институте конструкционных материалов «Прометей» (г. Санкт-Петербург).

Процессы фазо- и структурообразования покрытий из аморфных сплавов на основе железа активно исследуют в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (г. Черноголовка), Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» (г. Москва), Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск), Федеральном университете г. Сан-Карлоса (Бразилия), Государственном универ-

ситете г. Сан-Паулу (Бразилия), Политехническом институте г. Гренобля (Франция), Технологическом институте Джорджии (г. Атланта, США), Университете Тохоку (г. Сендай, Япония) и в ряде других научных организаций в России и за рубежом. Анализ литературы показывает, что особенности формирования структуры и свойства покрытий с аморфной фазой из четверных сплавов на основе железа при детонационном напылении изучены недостаточно.

Цель диссертационной работы заключается в выявлении закономерностей структурообразования покрытий $Fe-Cr-Nb-B$ с аморфной фазой, полученных методом детонационного напыления, и определении условий формирования покрытий с высокими коррозионной стойкостью и износостойкостью.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) исследовать структуру и фазовый состав исходных порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (состав, близкий к эвтектическому) и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ (состав, смещен относительно эвтектики) с различной стеклообразующей способностью, полученных методом газового распыления расплава;

2) провести расчет значений температуры и скорости частиц сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ в зависимости от объема и молярного соотношения компонентов ацетиленокислородной взрывчатой смеси в процессе детонационного напыления; определить параметры процесса, позволяющие формировать покрытия из расплавленных частиц; провести оценку скорости охлаждения частиц при соударении с подложкой;

3) получить низкопористые покрытия на подложках из сталей Ст3 и 12Х18Н10Т; исследовать структуру, фазовый состав, твердость и адгезионную прочность покрытий;

4) изучить поведение покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ в условиях электрохимической и атмосферной коррозии;

5) исследовать триботехнические характеристики покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ в различных условиях изнашивания; сравнить характеристики покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и спеченного сплава того же состава;

6) исследовать возможность формирования композиционных покрытий

«аморфная матрица - армирующие частицы» из порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$ с различным содержанием Al_2O_3 ;

7) разработать технологические рекомендации по детонационному напылению покрытий $Fe-Cr-Nb-B$ с перспективным комплексом функциональных свойств.

Научная новизна

1. Впервые методом детонационного напыления порошков четверных сплавов системы $Fe-Cr-Nb-B$ получены покрытия, в структуре которых присутствует аморфная фаза. Определены параметры детонационного напыления, обеспечивающие формирование низкопористых (1...3 %) покрытий из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ с содержанием аморфной фазы 86...99 масс. %.

2. Новыми являются результаты исследования покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, содержащих более 97 масс. % аморфной фазы, при воздействии электролитов 3,5 масс. % $NaCl$ (pH 3,0; 5,5 и 10,0) в условиях потенциодинамической поляризации. Разработанные покрытия имеют более высокую коррозионную стойкость по сравнению с покрытиями из сплавов $Fe-Cr-Nb-B$, полученных другими методами.

3. В условиях сухого трения скольжения износостойкость покрытий из сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ на порядок выше по сравнению со сталью 12X18H10T, что обусловлено присутствием аморфной фазы и низкой пористостью разработанных материалов.

4. Установлено, что электроискровое спекание порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ в температурном диапазоне, соответствующем области переохлажденной жидкости, позволяет сохранить аморфную структуру исходного порошкового материала.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в расширении знаний о процессах структурообразования покрытий, содержащих аморфную фазу, формирующихся при детонационном напылении.

Практическая значимость работы заключается в:

1) определении технологических параметров детонационного напыления порошков сплавов $Fe-Cr-Nb-B$, которые обеспечивают формирование покрытий с

высоким содержанием аморфной фазы, низкой пористостью и высокой адгезионной прочностью на стальных подложках;

2) разработке покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$, износостойкость которых по сравнению со сталью 12X18H10T в условиях сухого трения скольжения выше более чем в 5 раз, а в условиях абразивного изнашивания – на 30...35 %;

3) разработке композиций «аморфное покрытие - углеродистая сталь», характеризующихся перспективными свойствами.

Технологические решения по формированию покрытий с аморфной фазой из сплавов $Fe-Cr-Nb-B$ на стальных подложках переданы для использования в ООО «Сибирские технологии защитных покрытий» и ООО «НПО Спецпокрытие». Результаты проведенных исследований используются при реализации учебного процесса в Новосибирском государственном техническом университете при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Материаловедение и технологии новых материалов» и «Наноинженерия».

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач проведен анализ структуры, механических, коррозионных и триботехнических характеристик покрытий из сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$, полученных методом детонационного напыления при варьировании объема (от объема ствола) и молярного соотношения компонентов ацетиленокислородной взрывчатой смеси. Для детонационного напыления использовали порошки сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 20...40 мкм и 45...75 мкм и порошок сплава $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм. Покрытия формировали на пластинах из стали Ст3 и 12X18H10T размером 75×25×2 мм³. Из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц менее 45 мкм получали объемные материалы методом электроискрового спекания.

Напыление покрытий осуществляли на современном детонационном комплексе *CCDS2000*, разработанном и сконструированном в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. Теоретический подбор параметров напыления проводили с использованием программного обеспечения *LIN*, разработанного

в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. Электроискровое спекание порошка $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ осуществляли с применением установки *Spark Plasma Sintering Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония)* при скорости нагрева $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, давлении 40 МПа и времени выдержки 3 мин. Температура нагрева составляла $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В рамках диссертационной работы проведены металлографические, электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования, а также адгезионные, дюрометрические и триботехнические испытания материалов в условиях сухого трения скольжения с возвратно-поступательным движением в соответствии с *ASTM G133 A*, а также в условиях трения о нежестко закрепленные частицы согласно *ASTM G65 D*. Коррозионные испытания покрытий проводили в условиях электрохимической коррозии и моделируемых условиях атмосферной коррозии. В качестве материалов сравнения использовали стали 12X18H10T (ГОСТ 5582-75) и Ст3 (ГОСТ 380-2005). Содержание кристаллической фазы в исследуемых образцах определяли методом Ритвельда по рентгенограммам с использованием программного обеспечения *Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия)*.

Положения, выносимые на защиту:

1. Детонационное напыление порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ позволяет формировать низкопористые покрытия с содержанием аморфной фазы более 86 масс. % из сплавов с различной стеклообразующей способностью.
2. Высокая коррозионная стойкость покрытий из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного методом детонационного напыления, обеспечивается высокой долей аморфной фазы и низкой пористостью материала.
3. Присутствие в структуре покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ более 86 масс. % аморфной фазы и их малая остаточная пористость обеспечивают увеличение износостойкости в условиях сухого трения скольжения в 5...10 раз по сравнению со сталью 12X18H10T.
4. Различия в износостойкости покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и материала, полученного методом электроискрового спекания (того же сплава), обусловлены различием их когезионной прочности.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного исследовательского оборудования, использованием взаимодополняющих методов анализа и статистической обработкой результатов измерений. Основные результаты работы представлены на Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» (г. Новосибирск, 2019 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (г. Новосибирск, 2019 г.), Международной научно-технической конференции «Современные проблемы машиностроения» (г. Томск, 2019-2020 г.г.), Международной Уральской школе-семинаре металлургов-молодых ученых (г. Екатеринбург, 2020 г.), XIII симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (г. Новосибирск, 2020 г.), Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г. Екатеринбург, 2021 г.).

Личный вклад автора заключался в формулировании задач диссертационного исследования, подборе режимов детонационного напыления, проведении структурных исследований и испытаний на износостойкость и коррозионную стойкость, анализе и обобщении экспериментальных данных, сопоставлении и обработке результатов исследования, а также формулировании выводов на основании полученных результатов. Эксперименты по детонационному напылению покрытий проведены совместно с д.т.н. В.Ю. Ульянищким и И.С. Батраевым. Исследования электрохимической коррозии покрытий проведены совместно с к.ф.-м.н. М.А. Ереминой. Исследования износостойкости покрытий проведены совместно с д.ф.-м.н. В.Ф. Косаревым и В.С. Шикаловым.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту научной специальности 2.6.17 – **Материаловедение в части пунктов:**

– «Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств

путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной)» (п. 1);

– «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах» (п. 2);

– «Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством» (п. 11);

– «Создание металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.» (п. 16).

Публикации

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 20 научных работах, из них работ, опубликованных согласно перечню российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук (перечень ВАК) – 2, в журналах, входящих в иностранные базы цитирования *Scopus* и *Web of Science* – 6, в сборниках трудов международных и всероссийских научно-технических конференций – 12.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трех приложений. Текст работы изложен на 201 странице, включая 68 рисунков, 22 таблицы и библиографический список, состоящий из 258 наименований.

ГЛАВА 1 ПОКРЫТИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С АМОРФНОЙ СТРУКТУРОЙ И ГАЗОТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ (литературный обзор)

1.1 Стеклообразующая способность сплавов. Многокомпонентные сплавы на основе железа

Формирование сплавов в метастабильном состоянии является одним из эффективных подходов к созданию материалов с улучшенными свойствами. Аморфная структура характеризуется отсутствием дальнего порядка, наличием ближнего порядка и является предельным случаем термодинамической неустойчивости металлов и сплавов. Сплавы с аморфной структурой характеризуются фазовой однородностью и изотропией свойств [1]. Благодаря схожести структуры металлических сплавов в аморфном состоянии с силикатным стеклом данную группу металлов также называют металлическими стеклами.

В 1960 году профессор *P. Duwez* с группой сотрудников Калифорнийского технологического института впервые наблюдали аморфное состояние сплава $Au_{75}Si_{25}$, полученного методом закалки расплава со скоростью охлаждения $10^5 \dots 10^6$ К/с [2]. В работе показано, что сплав находился в неравновесном состоянии, поскольку распад твердого раствора был обнаружен после того, как образец 24 часа находился при комнатной температуре. Авторами сделано предположение о том, что сплавы, не имеющие кристаллической структуры, могут быть интересны благодаря возможным сверхпроводящим свойствам. В том же году И.В. Салли и И.С. Мирошниченко опубликовали результаты исследования особенностей кристаллизации сплавов эвтектического типа в процессе охлаждения капель расплава между медными пластинами и продемонстрировали возможность получения сплавов в метастабильном состоянии [3]. С конца XX века исследователи проявляют повышенный интерес к разработке сплавов с аморфной структурой. За это время были разработаны сплавы на основе различных металлов, которые переходят в аморфное состояние при скоростях охлаждения менее 1000 К/с [4–10], что

сделало возможным получение лент и стержней толщиной до нескольких миллиметров.

При анализе кинетики процесса образования аморфной структуры из расплава важными параметрами являются частота образования центров кристаллизации, скорость роста кристаллов и скорость охлаждения расплава. При этом скорость охлаждения расплава определяется теплофизическими условиями его затвердевания, а частота зарождения и скорость роста кристаллов – физико-химическими свойствами сплавов. Для предотвращения кристаллизации расплав должен охлаждаться с достаточно высокой скоростью. Например, для получения чистых металлов с аморфной структурой скорость охлаждения расплава должна достигать $10^{10} \dots 10^{12}$ К/с [11]. Легирование чистых металлов способствует снижению их температуры плавления и скорости охлаждения, необходимых для формирования аморфной структуры. Например, из бинарного сплава $Fe_{92,3}Sm_{7,7}$ получены ленты с аморфной структурой толщиной 22 мкм методом спиннингования при критической скорости охлаждения $10^5 \dots 10^6$ К/с [12]. При формировании лент в аморфном состоянии из многокомпонентного сплава $Fe_{61}Co_5Zr_8Y_2Cr_2Mo_7B_{15}$ необходимая скорость охлаждения составляла 37 К/с, что говорит о высокой способности сплава к аморфизации даже при небольших скоростях охлаждения [13].

Для металлических стекол характерно наличие температуры стеклования (T_g), при которой система уже не может достичь равновесного состояния в процессе высокоскоростного охлаждения. T_g обычно определяют как температуру, при которой вязкость переохлажденной жидкости достигает порядка 100...1000 ГПа·с, а модуль упругости превышает 1 ГПа [14]. При этой температуре скачкообразно изменяются коэффициент термического расширения и теплоемкость сплавов, а теплопроводность имеет максимальное значение [15]. Температуру стеклования определяют дилатометрическими (зависимость объема от температуры), диэлектрическими (положение максимума диэлектрических потерь), калориметрическими (по величине тепловых эффектов) и другими методами. Областью переохлажденной жидкости (ΔT) называется диапазон температур между темпе-

ратурой стеклования и температурой кристаллизации (T_x). Объемную деформацию ОМС проводят при нагреве в данную область температур [16–19].

Способность сплава переходить в аморфное состояние за счет подавления процесса кристаллизации называется стеклообразующей способностью (англ. *glass forming ability – GFA*) сплава. На сегодняшний день предложено несколько параметров, которые помогают предсказать способность сплавов переходить в аморфное состояние [20, 21]. Чаще всего для определения стеклообразующей способности сплавов используют приведенную температуру стеклования (англ. *reduced glass transition temperature – T_{rg}*), которая описывается зависимостью 1.1:

$$T_{rg} = T_g / T_l \quad (1.1)$$

где T_g – температура стеклования, К; T_l – температура ликвидуса сплава, К [22].

Легирование сплавов способствует снижению их температуры плавления, поэтому интервал между T_l и T_g уменьшается (легирование практически не влияет на T_g). При этом значение T_{rg} увеличивается, что увеличивает вероятность охлаждения сплава в диапазоне $T_l...T_g$ без кристаллизации, то есть *GFA* сплава повышается. Для предотвращения кристаллизации вязкость сплава в диапазоне температур $T_l...T_g$ должна быть достаточно высокой, так как это способствует снижению его критической скорости охлаждения [23]. Соответственно, системы сплавов, которые имеют низкую T_l или состав эвтектического типа, характеризуются высокой *GFA*. В некоторых работах T_{rg} рассчитывается по соотношению (1.1), но с использованием температуры солидуса (T_s) вместо T_l [24, 25]. Данное соотношение предложено *D.R. Uhlmann* [26]. Авторами работ [27, 28] обнаружено, что значения T_{rg} , полученные при использовании в расчетах T_s , не коррелируют с критической скоростью охлаждения и критическим диаметром объемных металлических стекол (ОМС), которые являются косвенными показателями *GFA* сплавов. Впоследствии во многих работах [29–31] было показано, что T_{rg} следует рассчитывать с использованием именно T_l . В некоторых работах также часто встречается использование значения ΔT для оценки стеклообразующей способности сплавов: чем больше ΔT , тем выше *GFA* сплава [32, 33].

Критическую скорость охлаждения (R_c) определяют по TTT -диаграммам (по первым буквам английских слов температура-время-превращение – *temperature-time-transformation*) как зависимость температуры (ось Y) от времени (ось X), которая строится для каждого сплава индивидуально [26, 34]. По TTT -диаграммам определяются скорости охлаждения, необходимые для получения сплавов в аморфном состоянии. В общем виде TTT -диаграмма представлена на рисунке 1.1. Кривые показывают характер фаз, образующихся в сплаве при различных скоростях охлаждения. В области, которая находится правее S -образной кривой, сплав находится в кристаллическом состоянии. R_c , необходимая для достижения аморфизации сплава, определяется по линиям, касающимся выступа («носа») S -кривой (на рисунке 1.1 показана линией 3). При R_c скорость роста центров кристаллизации минимальна и переохлажденная жидкость сохраняется вплоть до температуры T_g , при которой она превращается в металлическое стекло. Способность сплавов переходить в аморфное состояние при низких скоростях охлаждения указывает на то, что они обладают высокой GFA [14]. Тем не менее, GFA сплавов определяется экспериментально, то есть по результатам исследования готовых образцов. На основании оценки T_{rg} и R_c подбираются режимы формирования ОМС.



Рисунок 1.1 – Общий вид TTT -диаграммы: 1 – S -кривая начала кристаллизации; 2 – область переохлажденной жидкости; 3 – кривая, соответствующая критической скорости охлаждения, 4 – область кристаллизованного сплава [14]

На основе обширных данных, полученных в ходе исследования ОМС из многокомпонентных сплавов, *A. Inoue* предложил три эмпирических правила, соблюдение которых позволяет получить сплавы с высокой *GFA* методом закалки из расплава [35, 36]:

- 1) количество химических элементов, входящих в состав сплава должно быть более 3;
- 2) разница в диаметрах атомов трех основных химических элементов, входящих в состав сплава, должна превышать 12 %;
- 3) теплота смешения трех основных химических элементов должна быть отрицательной.

Многокомпонентные сплавы, в состав которых входит три и более химических элемента, имеют более сложную кристаллическую ячейку, что снижает энергию формирования упорядоченной структуры с дальним порядком. Высокая скорость охлаждения не позволяет сплаву кристаллизоваться, так как атомы не успевают перестроиться в кристаллическую решетку и при комнатной температуре фиксируется структура переохлажденной жидкости. Поскольку плотность расплава ниже плотности соответствующего кристалла, то и плотность аморфной фазы оказывается ниже плотности кристалла. Использование сплавов, у которых разница в размерах атомов более 12 %, приводит к увеличению плотности упаковки атомов и снижению свободного объема между атомами в ОМС. Отрицательная теплота смешения между основными элементами увеличивает энергетический барьер на границе раздела «жидкость - твердая фаза» и замедляет атомную диффузию, что, в свою очередь, замедляет процесс перегруппировки атомов и снижает скорость зарождения кристаллов, расширяя при этом диапазон температур переохлажденной жидкости [37]. С учетом данных правил были сформированы ОМС в виде стержней диаметром до 100 мм из многокомпонентных сплавов [38–40].

К многокомпонентным сплавам на основе железа с высокой способностью к аморфизации исследователи проявляют особый интерес вследствие их высоких показателей прочности, износостойкости и коррозионной стойкости, а также пер-

спективных магнитных характеристик. Главным преимуществом данных сплавов является их относительно низкая стоимость. Формирование ОМС из сплава $Fe_{80}B_{20}$ (коммерческое название *METGLAS no. 2605*) в виде проволоки диаметром 0,1 мм, обладающей высокой прочностью (3630 МПа), послужило толчком к дальнейшему развитию исследований металл-металлоидного типа аморфных сплавов на основе железа с составом, близким к химической формуле $Me_{80}X_{20}$, где Me – один или несколько металлов переходной группы, а X – один или несколько элементов-металлоидов [41, 42]. Впоследствии было опубликовано множество работ, посвященных модификации сплавов с точки зрения изменения природы и соотношения переходного металла и/или элементов-металлоидов. Основной целью исследований являлось увеличение GFA (для синтеза ОМС бóльших размеров) и улучшение механических свойств (одновременное повышение прочности и пластичности) сплавов. С тех пор получено и исследовано огромное количество многокомпонентных сплавов на основе железа с высокой способностью к аморфизации. Основными легирующими элементами в многокомпонентных сплавах на основе железа являются Cr , Mn , Al , Ga , Mo , Zr , Nb и Ta , причем их концентрация варьируется от нескольких процентов до нескольких десятков процентов. Редкоземельные элементы, такие как Y , Er , Gd и Tm , и элементы-металлоиды вводятся в сплавы для повышения их стеклообразующей способности и стабилизации аморфной структуры [43].

Авторами работы [44] показано, что добавка ниобия в небольшом количестве (2...5 ат. %) в систему $Fe-Co-B-Si$ способствует повышению GFA сплава, что, в свою очередь, позволило получить ОМС в виде стержня диаметром 5 мм [45]. В работе [46] представлены результаты исследования влияния легирования кобальтом сплава $Fe-Cr-Mo-C-B-Y$. Из сплава с 7 ат. % кобальта получены стержни диаметром 16 мм с аморфной структурой, которые имели высокий предел прочности (3,5 ГПа). При этом из сплава без введения кобальта был получен ОМС в виде стержня диаметром 8 мм [47]. Исследования влияния добавки хрома в сплав $Fe-Mo-Ga-P-C-B-Si$ показали, что частичная замена железа на хром в сплаве $Fe_{76-x}Cr_xMo_2Ga_2P_{10}C_4B_4Si_2$ при $x = 0...6$ ат. % позволила приблизить его химиче-

ский состав к эвтектическому, что способствовало увеличению его GFA [48]. Дополнительное легирование хромом также положительно сказалось на магнитомягких свойствах сплава и его коррозионной стойкости. В работе [49] показано, что добавка 2 ат. % кремния и 2...4 ат. % молибдена способствуют увеличению ΔT сплава $Fe-Ga-P-C-B$. Приведенная температура стеклования (T_{rg}) сплава достаточно высока (0,58...0,60), что свидетельствует о его высокой GFA .

Введение углерода (при частичной замене бора) в сплав $Fe_{49}Cr_{15}Mo_{14}B_8Er_1$ способствует снижению его стеклообразующей способности, что негативно сказывается на содержании аморфной фазы в формируемых ОМС [50]. При этом частичная замена бора на углерод не влияет на модуль упругости (~ 200 ГПа) и предел прочности (4 ГПа) сплава, а модуль сдвига при изменении химического состава уменьшается с 82,5 ГПа до 78,9 ГПа. Легирование сплавов небольшим количеством тулия является эффективным методом повышения их GFA [51]. В результате легирования сплава $Fe-Cr-Mo-C-B$ 2...3 ат. % тулия сформированы ОМС диаметром 18 мм. При этом добавка тулия не повлияла на температуру плавления полученных сплавов. Авторами работы [51] сделано предположение, что GFA сплава увеличивается вследствие внесения большего искажения в атомную структуру аморфного сплава, поскольку тулий имеет самый большой атомный радиус среди химических элементов, входящих в его состав (второе правило *A. Inoue*). *Z.P. Lu* с соавторами показали, что введение иттрия (до 2 ат. %) в сплав $Fe-Zr-Co-Mo-W-B$ увеличивает его GFA , предел прочности и твердость [52].

В работах *W.H. Wang* и *Z.P. Lu* [53, 54] представлены обширные исследования влияния добавок различных легирующих элементов (в небольших количествах) в сплавы на основе железа.

В структуре ОМС отсутствуют структурные дефекты (дислокации, дисклинации, границы зерен). Отсутствие структурных дефектов приводит к тому, что предел прочности ОМС из некоторых сплавов на основе железа составляет более 3 ГПа [55], при том, что значение модуля Юнга аморфной структуры примерно на 20...30 % ниже, чем у традиционных сталей. Наряду с высокой прочностью многие ОМС из сплавов на основе железа обладают высокой твердостью, которая

может достигать 1100 *HV* [56]. В таблице 1.1 приведены значения твердости, предела прочности (σ_B), условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$), модуля Юнга (E) и относительного удлинения при растяжении (δ) для ОМС, полученных из сплавов на основе железа. Для сравнения представлены механические характеристики стали 12X18H10T (после закалки 1050...1100 °С с охлаждением на воздухе), которую использовали в диссертационных исследованиях в качестве материала сравнения [57]. Как видно из представленных данных, показатели относительного удлинения сплавов с аморфной структурой крайне малы, что говорит об их низкой пластичности. Низкая пластичность ОМС является одним из главных их недостатков, который ограничивает применение аморфных сплавов в промышленности.

Таблица 1.1 – Прочностные и упругие характеристики некоторых ОМС, полученных из двойных, тройных и многокомпонентных сплавов на основе железа [44, 58]; для сравнения приведены характеристики стали 12X18H10T (после закалки 1050...1100 °С с охлаждением на воздухе) [57]

Материал	Твердость, <i>HV</i>	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	E , ГПа	δ , %
$Fe_{80}B_{20}$	1100	3630	3130	169	–
$Fe_{78}Mo_2B_{20}$	1015	2600	–	144	–
$Fe_{80}P_{13}C_7$	760	3040	2300	121	0,03
$Fe_{78}Si_{10}B_{12}$	890	3330	2180	85	0,3
$Fe_{49}Cr_{15}Mo_{14}C_{18}B_3Er_1$	–	4090	3600	210	0,4
$Fe_{66}Mo_{10}P_{12}C_{10}B_2$	–	3250	2550	176	1,7
$Fe_{63}Cr_3Mo_{10}P_{12}C_{10}B_2$	–	3400	2600	178	3,2
12X18H10T	~ 200	~ 600	~ 270	~ 220	~ 60

В последние несколько десятилетий усилия ученых направлены на поиск способов повышения пластичности ОМС. Например, в работе [59] показано, что преимущественно химический состав аморфного сплава определяет его пластичность и трещиностойкость. Легирование марганцем и хромом до 15 ат. % способствует значительному повышению вязкости разрушения сплава *Fe-Mo-C-B* от 4 до 26 МПа·√м. Легирование хромом и эрбием сплава *Fe-Mo-C-B* позволило получить стержни диаметром 4 мм с аморфной структурой; ОМС имеет высокий предел

прочности (~ 4 ГПа) и относительное удлинение 0,8 % [60]. Результаты исследования влияния содержания железа на пластичность сплава $Fe_{83-x}(C_1B_{11}Si_2P_3)_{(1+x/17)}$ при ($x = 0, 3, 6, 9$ и 12 ат. %) представлены в работе [61]. Ленты, полученные из сплава с содержанием 80 ат. % железа, имеют более высокую пластичность по сравнению с другими сплавами в исследованной серии.

Коррозионностойкие ОМС, полученные из сплавов на основе железа, как правило, содержат хром, молибден, углерод и бор в различных концентрациях [62]. Хром играет важную роль в формировании пассивирующей пленки, которая предотвращает распространение коррозии вглубь ОМС. Пассивирующая пленка молибдена растворяется при низких потенциалах. Однако присутствие молибдена в сплаве в низких концентрациях предотвращает растворение оксида хрома во время пассивации. В работах [63, 64] показано, что введение большего количества молибдена способствует снижению коррозионной стойкости ОМС. Типичный состав сплава на основе железа с высокой коррозионной стойкостью соответствует химической формуле $Fe_{45}Cr_{16}Mo_{16}C_{18}B_5$ [65]. В некоторых исследованиях данный сплав дополнительно легируют элементами-металлоидами [66], либо молибден частично заменяют на тантал и ниобий [67]. При этом частичная замена молибдена ниобием в сплаве $Fe-Cr-Mo(Nb)-C-B$ способствует повышению его коррозионной стойкости в растворах HCl и H_2SO_4 . ОМС из данных сплавов демонстрируют высокую стойкость к коррозии в концентрированной соляной кислоте (скорость коррозии 1...10 мм/год) [67].

ОМС из сплавов на основе железа демонстрируют также высокую стойкость к изнашиванию в различных условиях испытаний. Например, $Y.-C. Li$ с соавторами исследовали влияние содержания хрома (15...23 ат. %) и молибдена (14...18 ат. %) в сплаве $Fe-Cr-Mo-C-B-Y$ на износостойкость в условиях сухого трения скольжения при возвратно-поступательном движением по схеме «шар - плоскость» [68]. Образцы диаметром 8 мм с аморфной структурой, полученные из сплава с наибольшим содержанием хрома и молибдена, показали высокую стойкость к изнашиванию. При приложении нормальной нагрузки к контртелу на поверхности трения возникают высокие контактные нагрузки, которые способствуют зарожде-

нию трещин на поверхности трения и их росту в объем ОМС [69]. Трещины, распространяясь в объем образца, способствуют отслоению частиц с поверхности. Отслоившиеся частицы, оставаясь на поверхности трения, выступают в роли абразивных частиц, которые увеличивают интенсивность изнашивания. Схожие механизмы разрушения ОМС из сплавов на основе железа в процессе сухого трения описываются в работах [70, 71]. Авторами работ [72–74] показано, что оценку износостойкости металлических стекол следует проводить с учетом их твердости и трещиностойкости. Некоторые ОМС подвергают дополнительному отжигу, в результате которого происходит частичная кристаллизация аморфной структуры, что, в свою очередь, благоприятно сказывается на их твердости и износостойкости [75].

Помимо лент и стержней на практике также используют порошки из многокомпонентных сплавов на основе железа с аморфной структурой. Основными методами получения порошков в аморфном состоянии являются механическая обработка в высокоэнергетических мельницах и распыление жидкого металла. Механическое измельчение и легирование смесей проводят в вихревых, вибрационных или шаровых мельницах [76, 77]. Порошки исходных компонентов загружают в мельницу с размалывающими телами, в качестве которых используют шары из нержавеющей стали. В процессе механической обработки происходит многократное разрушение частиц и их холодное сваривание. В результате этих повторяющихся процессов формируется слоистая структура частиц, в которой расстояние между слоями уменьшается с увеличением времени обработки. В работе [78] показано, что в случае использования механической обработки для формирования порошка в аморфном состоянии правила *A. Inoue* не применимы. Авторами установлено, что в процессе механической обработки аморфизуются сплавы, в состав которых входит десять и более интерметаллических соединений между основными компонентами, входящими в сплав. Если в системе существует менее 10 интерметаллических соединений, аморфизация порошковых материалов не происходит [79].

Другими, более совершенными методами получения порошков с аморфной структурой, являются центробежное распыление или распыление струей инертного газа жидких металлов. Главными достоинствами данных методов являются возможность эффективной очистки расплава от примесей (получение высокочистых порошков), высокая производительность и экономичность процесса. Порошки, полученные данными методами, имеют сферическую и околосферическую форму. В зависимости от размера частиц и используемого распыляющего газа скорости охлаждения частиц варьируются в диапазоне $10^3 \dots 10^5$ К/с [80]. Данные скорости охлаждения являются достаточными для формирования порошков с аморфной структурой, причем содержание аморфной фазы в порошке увеличивается с уменьшением размера частиц порошка [81, 82]. Порошковые материалы преимущественно получают из аморфных сплавов с повышенной коррозионной стойкостью и износостойкостью, которые в дальнейшем используют для формирования защитных покрытий и объемных изделий методами газотермического напыления и порошковой металлургии, соответственно [65, 83–85].

Возможность формирования объемных изделий с аморфной структурой существует благодаря доступности методов быстрого спекания при контролируемой температуре [86–91]. Порошки с аморфной структурой применяют для формирования объемных изделий в основном методами электроискрового спекания и вакуумного горячего прессования. Одним из главных преимуществ консолидации порошков по сравнению с закалкой из расплава является возможность устранения ограничений по габаритным размерам готовых ОМС. Сердечники, получаемые из порошков ферромагнитных аморфных сплавов, используются в качестве электрических компонентов (сердечников катушек индуктивности в трансформаторах, индукторах и электродвигателях) [92]. Консолидация порошков позволяет получать изделия с аморфной структурой и малой остаточной пористостью. Прочность спеченных изделий не уступает прочности лент и стержней с аморфной структурой, полученных закалкой из расплава [93]. В работе [94] представлены результаты исследования ОМС тороидальной формы из порошка сплава $Fe_{72}Si_{9,6}B_{14,4}Nb_4$, полученных методом горячего вакуумного прессования при давлении 150 МПа и

температуре 843 К. T_x и T_g аморфного сплава равны 863 К и 828 К, соответственно. Высокое значение $\Delta T = 35$ К обеспечивает возможность изготовления объемных материалов с аморфной структурой методом горячего прессования. Полученные образцы имели аморфную структуру и высокую магнитную проницаемость. Авторами работ [95, 96] проведены исследования свойств и структуры компактов из сплавов $Fe_{77}P_7B_{13}Nb_2Cr_1$ и $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_{4,6}$, полученных методом горячего прессования, которые показали, что сформированные материалы имели аморфную структуру, низкую пористость и высокие показатели магнитной индукции.

Для консолидации объемных изделий из металлических стекол метод электроискрового спекания является предпочтительным вследствие высокой скорости процесса формирования компактов (меньшего времени термического воздействия на частицы порошка) [97]. Авторами работ [98, 99] проведены исследования влияния параметров электроискрового спекания сплавов $Fe_{48}Mo_{14}Cr_{15}Y_2C_{15}B_6$ и $Fe_{49,7}Cr_{17,7}Mn_{1,9}Mo_{7,4}W_{1,6}B_{15,2}C_{3,8}Si_{2,4}$, на содержание аморфной фазы, пористость и свойства спеченных компактов. На основе полученных данных авторами определена эмпирическая зависимость «время-температура-кристалличность», которая позволяет прогнозировать фазовый состав материала, получаемого электроискровым спеканием. В работе [100] представлены результаты исследования влияния температуры нагрева 575...800 °С на структуру и свойства компактов, полученных при приложении давления 70 МПа и выдержке 10 мин, из порошков аморфного сплава $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$ ($T_x = 653$ °С; $T_g = 575$ °С). Результаты исследований показали, что образцы, спеченные при температуре 630 °С имеют аморфную структуру и низкую пористость (менее 2 %). Крупные поры заполнены частицами меньших размеров. Нагрев в область переохлажденной жидкости способствовал снижению пористости объемных материалов вследствие уменьшения вязкости сплава. Компакт, сформированный при температуре 800 °С, имеет частично кристаллическую структуру. На основании результатов, представленных в работах [97–100] можно сделать вывод о том, что степень аморфизации и механические свойства спеченных компактов из порошков с аморфной структурой могут эф-

эффективно контролироваться путем подбора параметров электроискрового спекания.

В рамках диссертационной работы проводили сравнительные исследования структуры и свойств покрытий, полученных детонационным напылением, и объемных материалов, сформированных электроискровым спеканием, из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, которые содержали аморфную фазу. Процессы фазо- и структурообразования ОМС из порошков четверных сплавов на основе железа с аморфной структурой в процессе электроискрового спекания изучены недостаточно.

Порошки из многокомпонентных сплавов с высокой стеклообразующей способностью также применяются для формирования функциональных покрытий с использованием технологий газотермического напыления и различных методов наплавки высокоэнергетическими пучками (например, лазерная наплавка, электродуговая наплавка, электронно-лучевая наплавка). Покрытия с аморфной структурой представляют собой эффективное решение для защиты рабочих поверхностей изделий от коррозии и повышения их износостойкости [101]. При этом проблема низкой пластичности покрытий решается за счет более вязкого материала подложки. Для получения покрытий с аморфной структурой методами газотермического напыления должны быть созданы условия для нагрева частиц до температуры плавления и их быстрого охлаждения при осаждении на подложку. К основным методам газотермического напыления, которые используются для формирования покрытий с аморфной структурой, относят плазменное напыление, высокоскоростное газопламенное напыление и детонационное напыление.

1.2 Методы газотермического напыления покрытий

Среди ресурсосберегающих технологий интенсивно развивается группа методов газотермического напыления функциональных покрытий. При нанесении покрытий методами газотермического напыления порошковый материал подвергается нагреву и разгону за счет воздействия газового потока (продуктами горения или детонации газовой смеси, плазменной струей). Частицы порошка в рас-

плавленном или нагретом состоянии осаждаются на подложку, деформируются и закрепляются на ней. В процессе напыления частицы охлаждаются с высокой скоростью ($10^4 \dots 10^6$ К/с) за счет теплоотвода в материал подложки и ранее нанесенные слои покрытия. Вследствие этой особенности для методов газотермического напыления характерны малые тепловые деформации и отсутствие микроструктурных изменений в поверхностных слоях обрабатываемого изделия. Сплет (англ. *splat*) – частица порошка, деформированная в результате столкновения с подложкой в процессе газотермического напыления. Сплеты, осаждаясь один на другой, формируют покрытие со слоистой (ламеллярной) структурой. В зависимости от источника нагрева, воздействующего на порошковый материал, разработаны следующие методы газотермического напыления: плазменное напыление, высокоскоростное газопламенное напыление, детонационное напыление, электродуговое напыление и холодное газодинамическое напыление (ХГН). Некоторые характеристики отмеченных выше методов напыления, представлены в таблице 1.2 [102, 103].

Таблица 1.2 – Характеристики газопламенного, плазменного и детонационного напыления [102, 103]

Параметр	Вид напыления		
	Высокоскоростное газопламенное	Плазменное	Детонационное
Производительность процесса, кг/ч	1...9	2...10	0,1...6
Коэффициент использования напыляемого материала, %	80...95	70...90	30...60
Прочность соединения покрытия с основным металлом, МПа	50...200	15...70	До 200
Скорость перемещения частиц в процессе напыления, м/с	До 1000	До 900	До 1500
Пористость, %	0,1...3	2...5	0,1...1
Температура продуктов сгорания/детонации или плазмы, °С	3000	16000	5500

На рисунке 1.2 представлена диаграмма распределения температур газовой струи или плазмы и значения скоростей частиц для некоторых методов газотермического напыления [104].

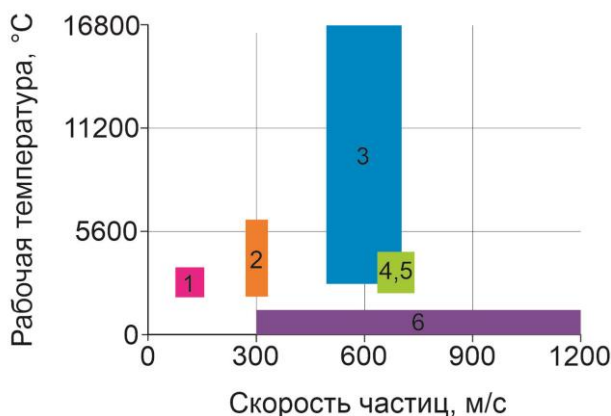


Рисунок 1.2 – Диаграмма, отражающая характерные температуры газовой струи или плазмы и значения скоростей частиц для различных методов газотермического напыления: 1 – газопламенное; 2 – электродуговое; 3 – плазменное; 4 – детонационное; 5 – высокоскоростное газопламенное; 6 – ХГН [106]

Из диаграммы видно, что плазменное напыление позволяет нагревать частицы до высоких температур, что значительно увеличивает номенклатуру порошковых материалов, используемых для формирования покрытий данным методом. При этом скорость частиц, осаждаемых методами детонационного и высокоскоростного газопламенного напыления несколько выше, чем при плазменном напылении, что позволяет получать покрытия с малой остаточной пористостью. Для ХГН характерно формирование покрытий из деформированных частиц, нагретых до температур ниже их температуры плавления [105].

1.2.1 Плазменное напыление

Газ, в котором значительная часть атомов или молекул ионизирована, а концентрация электронов и отрицательных ионов равна концентрации положи-

тельных ионов, называется плазмой. Наиболее широко для получения плазмы используют различные виды электрических разрядов в газах, в том числе дуговой разряд. Плазматрон представляет собой устройство для генерирования потока плазмы. Плазма имеет высокую скорость истечения и высокую температуру, что позволяет применять ее в качестве источника энергии при напылении различных порошковых материалов [107]. Среди методов газотермического напыления технология плазменного напыления занимает основную долю рынка (45 %) защитных покрытий [108].

Схема процесса плазменного напыления представлена на рисунке 1.3. Дуга в плазматроне возникает при подаче напряжения от источника постоянного тока на вольфрамовый катод и анод, которым является медное водоохлаждаемое сопло. Между катодом и анодом возникает высокотемпературная электрическая дуга (6000...15000 °С) [109, 110]. Дуга нагревает поступающий в камеру сгорания рабочий газ, который переходит в ионизированное состояние – плазму, температура которой на выходе из сопла составляет более 10000 °С [111].

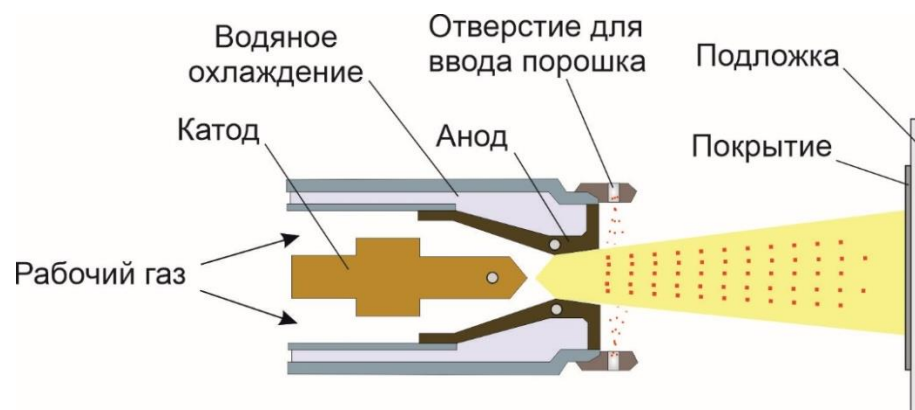


Рисунок 1.3 – Схема плазменного напыления [108]

В качестве плазмообразующего газа используют аргон, водород, гелий, азот или их смеси, но в промышленности чаще всего применяют воздух. Рабочий газ подается с принудительным завихрением для стабилизации плазменного потока. Порошковый материал вводится с транспортирующим газом (инертный газ, но чаще воздух) в поток плазмы на ее выходе из сопла установки. Температуру плазменной струи можно менять в широком диапазоне, подбирая диаметр сопла и

режимы работы плазматрона. Производительность плазменного напыления составляет до 12 кг/ч. Частицы при этом могут нагреваться до температуры 1000...3800 °С и достигать скорости 500...850 м/с [112].

Вследствие использования воздуха в качестве плазмообразующего и транспортирующего газа на поверхности частиц в процессе напыления формируются оксидные пленки, которые способствуют снижению механических и физико-химических свойств готовых покрытий [113, 114]. Так как скорость частиц в процессе плазменного напыления ниже, чем у детонационного и высокоскоростного газопламенного, то покрытия имеют более высокую пористость, что также негативно сказывается на свойствах покрытий [115]. Плазменное напыление проводят с использованием режимов, при которых частицы достигают температуры плавления. Однако иногда происходит разложение химических соединений в потоке плазмы [116]. Например, разложение SiC на кремний и углерод способствует формированию силицида меди (Cu_2Si) в композиционных покрытиях $SiC-Cu$ [117]. При этом выделившийся углерод вступает в реакцию с кислородом и образует оксиды углерода (газы). Высокая температура плазмы может также способствовать сублимации материала частиц в процессе напыления, что сопровождается снижением массы частиц, осаждающихся на подложке [118]. Сублимация металлов и образование угарного и углекислого газа снижают технологичность и экологичность данного метода.

1.2.2 Высокоскоростное газопламенное напыление

Высокоскоростное газопламенное напыление основано на использовании тепловой энергии, образующейся при сгорании смеси топлива и газа-окислителя, для нагрева и ускорения распыляемого материала. В зависимости от состояния распыляемого материала напыление может быть двух типов: проволочное или прутковое и порошковое. В качестве топлива используют газообразное топливо (например, метан, пропан, пропилен, ацетилен) или жидкое топливо (чаще всего керосин). Схема процесса высокоскоростного газопламенного напыления пред-

ставлена на рисунке 1.4. Топливо и окислитель подаются в смесительную камеру, из которой горючая смесь поступает в камеру сгорания и на выходе поджигается свечей зажигания. Порошок подают по оси газопламенной струи потоком сжатого воздуха. Увлекаемые струей газообразных продуктов сгорания (температура превышает $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) частицы порошка осаждаются на подложку. Керамическая каталитическая вставка используется для обеспечения стабильного горения. Камера сгорания, а также разгонный блок дополнительно охлаждаются водой [119].

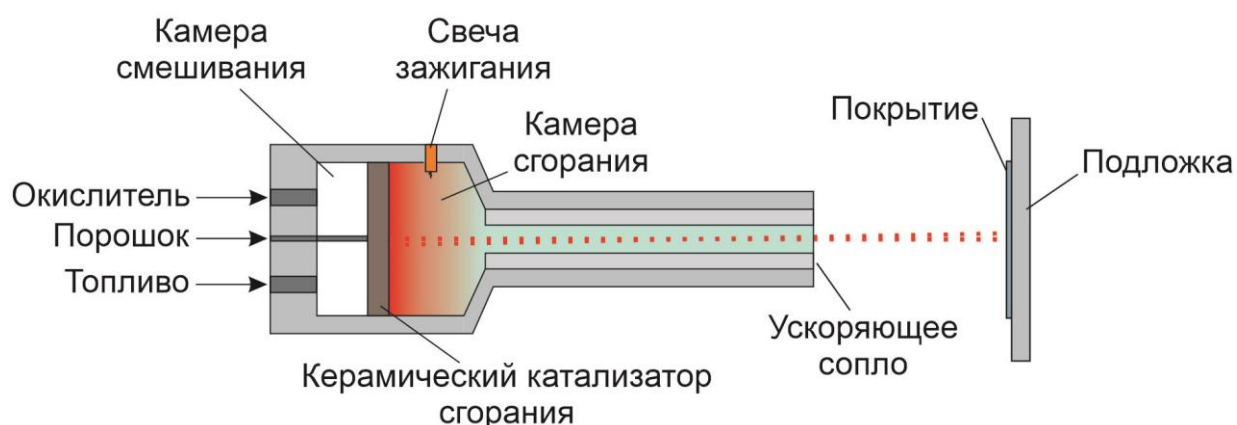


Рисунок 1.4 – Схема высокоскоростного газопламенного напыления [119]

В большинстве современных конструкций сопло имеет сужающуюся и расширяющуюся части для ускорения продуктов сгорания до сверхзвуковых скоростей. Тип пламени определяется в зависимости от состава смеси: окислительное пламя характеризуется избытком газа-окислителя, а восстановительное – горючего вещества. Типичные размеры порошков для высокоскоростного газопламенного напыления варьируются в диапазоне от $10\text{ }\mu\text{m}$ (высокая температура плавления материала) до $70\text{ }\mu\text{m}$ (материал с низкой температурой плавления).

В зависимости от вида газа, используемого в качестве окислителя, различают:

- высокоскоростное газопламенное напыление с использованием кислорода – *HVOF* (англ. *High Velocity Oxygen Fuel*);
- высокоскоростное газозвушное напыление с использованием сжатого воздуха – *HVAF* (англ. *High Velocity Air Fuel*).

Воздух преимущественно состоит из азота, поэтому температура пламени при *HVAF* находится в диапазоне 800...1000 °C и содержание кислорода в продуктах сгорания в пять раз ниже, чем при *HVOF*. Оба этих фактора препятствуют окислению металлов и разложению порошков карбидов и других соединений. К преимуществам *HVAF* также относят увеличенный расход газа (примерно в пять раз выше по сравнению с *HVOF*), что позволяет разгонять частицы до высоких скоростей (1000...1200 м/с). Производительность современных *HVAF* и *HVOF* установок составляет 1...10 кг/час, а скорость напыляемых частиц достигает 950 м/с [120].

В работе [121] проведены сравнительные исследования покрытий, полученных из порошка *WC-12Co* методами *HVOF* и *HVAF*. В структуре покрытий, полученных методом *HVOF*, обнаружены обезуглероженные частицы *WC* (сформировалась фаза W_2C), что связано с высокой температурой процесса. Покрытия, полученные методом *HVAF*, имели более плотную структуру с равномерным распределением частиц *WC*, что способствовало повышению стойкости покрытий к абразивному изнашиванию (по сравнению с покрытиями, полученными методом *HVOF*).

Главным преимуществом метода высокоскоростного газопламенного напыления является простота оборудования и его мобильность. К основным недостаткам данного метода относят окислительную атмосферу транспортирующего газа и продуктов сгорания, которая способствует окислению поверхности частиц порошка и подложки в процессе напыления. Это способствует снижению когезионной прочности между частицами и прочности сцепления покрытия с подложкой [122, 123].

1.2.3 Детонационное напыление

Процесс детонационного напыления является запатентованным процессом, разработанным *Union Carbide Inc.* (США) в 1950-х годах [124]. Схема процесса детонационного напыления представлена на рисунке 1.5. В процессе детонацион-

ного напыления во взрывную камеру порционно подается топливно-воздушная газовая смесь из смесительной камеры. Изменяя молярное соотношение компонентов газовой смеси и ее объем (от объема ствола установки), можно варьировать температуру продуктов детонации и скорость распространения детонационной волны и, тем самым, контролировать степень химического, термического и динамического воздействия на напыляемые частицы. Транспортирующим газом (воздух или инертный газ) в ствол подается порция напыляемого порошка. Одновременно вырабатывается инициирующий импульс, который подается на свечу зажигания. Возникающие при инициировании взрывчатой смеси тепловые волны порождают ударную, а затем и детонационную волну. Скорость распространения детонационной волны составляет 1000...3500 м/с. Продукты детонации в виде сверхзвуковой струи увлекают напыляемые частицы, которые нагреваются и ускоряются. Затем вся система продувается азотом и процесс напыления порции порошкового материала повторяется.

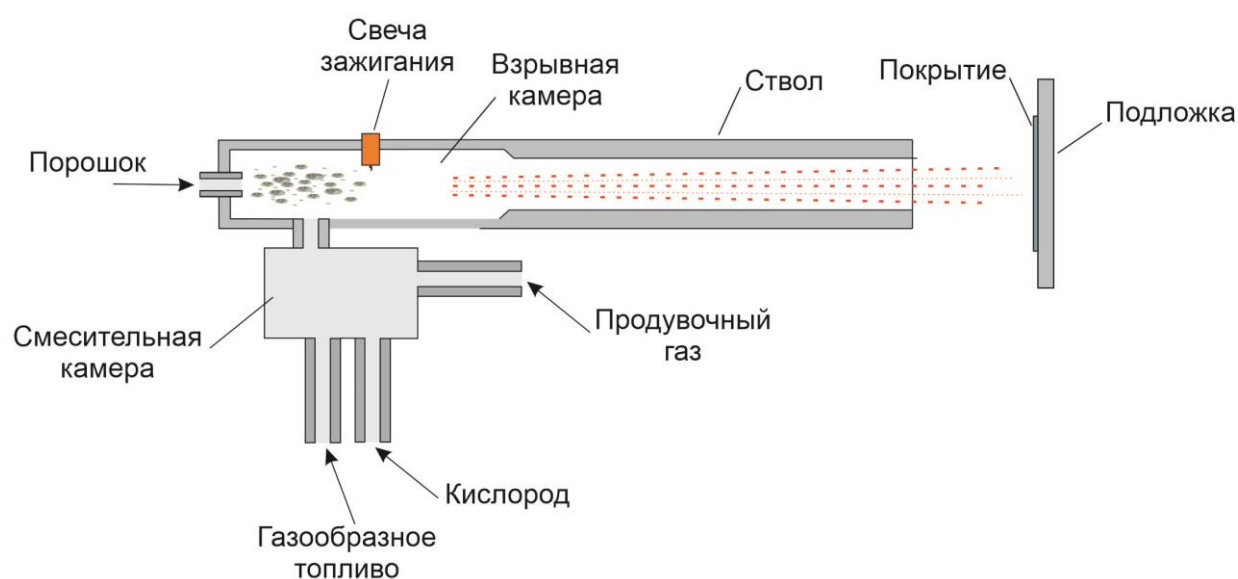


Рисунок 1.5 – Схема процесса детонационного напыления [119]

Покрытия формируются из нагретых и расплавленных частиц порошка. Напыление первого слоя, как правило, сопровождается появлением пор. Последующие слои деформируют уже осажденные слои и повышают их плотность, что обеспечивает полное устранение или значительное снижение пористости готовых

покрытий. Данный процесс получил название эффекта горячего ударного прессования [125]. Величина смещения обрабатываемой поверхности детали между циклами не должна превышать 0,5 величины диаметра пятна (то есть напыление проводят «внахлест»).

Главными технологическими параметрами детонационного напыления являются соотношение кислород/топливо, объем взрывчатой смеси от объема ствола установки и дистанция напыления (расстояние между дульным срезом и подложкой). При детонационном напылении в качестве топлива используют пропан, бутан, ацетилен или другие горючие газы. Используя различные горючие газы и варьируя соотношение кислород/топливо можно изменять состав продуктов детонации (формировать продукты детонации, имеющие окислительный или восстановительный характер) в зависимости от поставленной задачи. Состав продуктов детонации является важным фактором, от которого зависят свойства покрытий. Например, в работе [126] показано, что использование взрывчатой смеси состава $O_2/C_2H_2 = 2,5$ (окислительная среда) и воздуха в качестве транспортирующего газа при напылении порошка титана позволяет формировать *in-situ* композиционные покрытия, которые содержат значительное количество оксидов и оксинитридов титана. Использование азота в качестве транспортирующего газа и взрывчатой смеси $O_2/C_2H_2 = 0,7$ (восстановительная среда) позволяет получать покрытия, содержащие карбонитриды и нитриды титана. Образующиеся химические соединения формируют прослойки, распределенные между слоями металлического титана. Высокая температура продуктов детонации может способствовать распаду порошков интерметаллидных соединений в процессе напыления [127]. Методом детонационного напыления могут быть получены слоистые композиционные покрытия, в том числе и градиентные, при использовании двух дозаторов для напыления [128]. В Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН сконструирована установка для детонационного напыления «Обь» [129]. В дальнейшем на основе данной установки разработан детонационный комплекс *CCDS2000*, который имеет модульную конструкцию с компьютерным блоком управления, автономной системой охлаждения и компактной пушкой (массой менее 20 кг), что

позволяет монтировать ее как на специализированном роботе-манипуляторе, так и на промышленном роботе [130].

1.2.4 Формирование покрытий с аморфной структурой методами газотермического напыления. Композиционные покрытия

В последние несколько десятилетий достигнут большой прогресс в получении ОМС, а также в исследованиях механизмов формирования микроструктуры и деформации данных материалов [131–134]. Несмотря на достигнутое понимание процессов, происходящих при формировании и последующей обработке ОМС, их промышленное применение все еще ограничено, что в основном связано с низкой пластичностью при комнатной температуре и относительно небольшими габаритными размерами готовых изделий с аморфной структурой. Формирование покрытий с аморфной структурой позволяет значительно расширить область применения аморфных сплавов и представляет собой эффективное решение для защиты рабочих поверхностей от коррозии и изнашивания. Благодаря тому, что на сегодняшний день разработано множество сплавов с высокой стеклообразующей способностью, коррозионной стойкостью и износостойкостью, стало возможным формирование покрытий с аморфной структурой методами газотермического напыления [135]. Покрытия, как альтернативная форма применения металлических стекол, позволяют не только компенсировать их хрупкость (за счет более вязкого материала подложки), но и сохранить комплекс функциональных свойств аморфных сплавов [136–138].

Формирование покрытий с аморфной структурой методами газотермического напыления является сложной задачей, так как при напылении должны быть созданы условия для предотвращения кристаллизации сплавов, а именно, нагрев частиц до температуры плавления и высокая скорость охлаждения за счет теплоотвода в материал подложки. Окисление частиц в процессе напыления способствует формированию оксидных пленок в межсплетовых областях покрытий, что, в свою очередь, способствует распространению коррозии в объем покрытий по границам

сплетов [139]. Поэтому для формирования покрытий с высокой коррозионной стойкостью подбираются режимы напыления, снижающие вероятность окисления частиц, например, применяют соотношения окислитель/топливо, позволяющие получить продукты детонации или сгорания восстановительного характера [140, 141].

На свойства покрытий так же влияет дистанция напыления. В работе [142] показано, что с увеличением дистанции напыления увеличивается пористость покрытий, что приводит к снижению их износостойкости в условиях трения по схеме «шар - диск» за счет распространения микротрещин от стенок пор в объем покрытий. Размер частиц напыляемого порошка также является важным фактором при формировании покрытий с аморфной структурой [143]. В работе [144] исследовано влияние фракции напыляемого порошка сплава $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{10}B_5P_{10}$ на структуру, фазовый состав и свойства покрытий, сформированных с использованием одинаковых режимов плазменного напыления. Покрытия, полученные из порошка с меньшим размером частиц, имеют более плотную структуру, а также более высокие показатели микротвердости и износостойкости в условиях сухого трения скольжения.

Свойства металлической подложки влияют на степень деформации и скорость отвода тепла от осаждаемых частиц, что сказывается на качестве формируемых покрытий. В работе [145] показано, что получение покрытий с аморфной структурой методом ХГН на подложках из более твердых сплавов (среднеуглеродистая и нержавеющая сталь) способствует большей деформации частиц. Подложки из меди и алюминия поглощают основную часть кинетической энергии и частицы деформируются меньше, поэтому пористость покрытий, сформированных на этих подложках выше пористости покрытий, осажденных на стальные подложки.

K. Kishitake получены покрытия с аморфной структурой из сплава $Fe-Cr-P-C$ методом плазменного напыления [146]. Покрытия с аморфной структурой показали низкую скорость коррозии в растворах H_2SO_4 и HCl по сравнению с нержавеющей сталью. Дополнительный отжиг покрытий сопровождается частичной

кристаллизацией аморфной структуры. Это способствует снижению коррозионной стойкости покрытий (коррозия распространяется по границам раздела между фазами), но способствует увеличению твердости от 700 *HV* до 1000 *HV*. Увеличение твердости связано с образованием высокотвердых зерен карбидов и фосфидов железа. В работе также показано, что использование метода *HVOF* позволяет *in-situ* формировать покрытия с частично кристаллической структурой (не полностью аморфные) из сплава *Fe-Cr-P-C*, так как в процессе напыления происходит окисление частиц продуктами горения. *F. Otsubo* [147] исследовал влияние легирования сплава *Fe-Cr-P-C* 10 масс. % молибдена на его *GFA* и возможность формирования качественных покрытий из полученного сплава методом *HVOF*. Благодаря введению молибдена стеклообразующая способность сплава увеличилась, что позволило получить покрытия с более высоким содержанием аморфной фазы.

Отдельного внимания заслуживают результаты исследования многокомпонентных сплавов $Fe_{49,7}Cr_{17,7}Mn_{1,9}Mo_{7,4}W_{1,6}B_{15,2}C_{3,8}Si_{2,4}$ (*SAM2X5*) и $Fe_{48}Mo_{14}Cr_{15}Y_2C_{15}B_6$ (*SAM1651*) [148]. Химический состав данных составов разработан в рамках проекта, направленного на разработку сплавов на основе железа с высокой стеклообразующей способностью для применения их в качестве защитных покрытий для морских судов и контейнеров для переработанного ядерного топлива. Исследования покрытий из сплавов *SAM2X5* и *SAM1651*, полученных методом *HVOF*, показали, что покрытия имеют высокую коррозионную стойкость в условиях воздействия соляного тумана и морской воде (в том числе нагретой до 90 °C). Высокое содержание бора в сплаве *SAM2X5* способствует сохранению аморфного состояния покрытия после воздействия высокой дозы нейтронов. В работе [149] показано, что стабильность пассивирующей пленки повышается с уменьшением размера частиц напыляемого порошка сплава *SAM2X5*. Высокие показатели коррозионной стойкости данного сплава сохранялись при рабочих температурах вплоть до температуры стеклования ($T_g = 579$ °C). Увеличение рабочей температуры выше температуры кристаллизации ($T_x = 628$ °C) приводит к снижению коррозионной стойкости покрытия вследствие кристаллизации аморфной фазы и распространения коррозии по границам сформированных зерен. В ра-

боте [150] представлены результаты сравнительных исследований покрытий из порошка сплава *SAM1651*, полученных методами *HVOF* и плазменного напыления. Покрытия, полученные методом *HVOF*, имеют более плотную структуру по сравнению с покрытиями, сформированными плазменным напылением, что связано с более высокой скоростью частиц в процессе *HVOF*. Содержание аморфной фазы в покрытиях, полученных методами плазменного напыления и *HVOF*, составляет 79,39 масс. % и 85,26 масс. %, соответственно. Покрытия, сформированные методом *HVOF*, показали высокую стойкость к изнашиванию в условиях сухого трения по схеме «стержень - диск» и электрохимической коррозии в растворе 3,5 масс. % *NaCl* в воде.

Технология ХГН также может использоваться для формирования покрытий с аморфной структурой [151]. Температура газового потока в процессе ХГН находится в диапазоне 50...800 °С. Следовательно, уменьшается вероятность окисления частиц, их обезуглероживания, формирования высоких остаточных напряжений, разложения, сублимации и других негативных процессов, характерных для высокотемпературных методов газотермического напыления. Для формирования покрытий методом ХГН используются порошки сплавов с аморфной структурой, которые, нагреваясь в процессе напыления выше T_g (область ΔT), деформируются при соударении с подложкой и формируют покрытие. Для получения плотных покрытий с аморфной структурой методом ХГН предпочтительно использование порошка с размером частиц 10...40 мкм.

Публикации, посвященные исследованию фазо- и структурообразования покрытий в процессе детонационного напыления встречаются достаточно редко как в зарубежной, так и отечественной литературе. Еще реже встречаются работы, посвященные формированию покрытий с аморфной структурой из сплавов на основе железа. Пробел в исследованиях детонационного напыления покрытий связан с тем, что установки для детонационного напыления не получили широкого распространения в исследовательских лабораториях. Тем не менее, имеющиеся работы показывают, что использование данного метода напыления позволяет формировать плотные покрытия с высоким содержанием аморфной фазы, высо-

кой прочностью сцепления с подложкой и широким комплексом функциональных свойств [152, 153]. Особого внимания заслуживает работа *L. Xie* [154], в которой приводится сравнение микроструктуры и механических свойств покрытий из сплава *SAM1651*, полученных методами детонационного напыления, плазменного напыления и *HVOF*. Покрытия, полученные методом детонационного напыления, имеют достаточно плотную структуру (пористость ~ 1,5 %) и наибольшее содержание аморфной фазы (88,14 масс. %) среди полученных покрытий. Сформированные методом детонационного напыления покрытия также имеют наибольшее значение твердости (~ 1265 *HV*) и износостойкости в условиях сухого трения скольжения по схеме «шар - диск». Результаты исследования коррозионной стойкости и износостойкости покрытий из сплава *SAM1651*, полученных методом детонационного напыления, представлены в работе [155]. Микроструктурные исследования показали, что покрытия имеют плотную слоистую структуру (пористость менее 2 %). В процессе напыления происходило частичное окисление частиц (из-за окислительной среды продуктов детонации), что, в свою очередь, привело к увеличению содержания кристаллической фазы в покрытиях (содержание аморфной фазы составляет 54 масс. %) по сравнению с исходным порошком. Покрытия демонстрируют широкую область пассивности и низкую плотность тока коррозии в растворе 3,5 масс. % *NaCl* в воде, что свидетельствует об их высокой коррозионной стойкости.

Аморфные сплавы на основе железа также используют в качестве металлической матрицы для формирования композиционных покрытий методами газотермического напыления. В качестве армирующих частиц используют порошки аморфного углерода [156], твердых сплавов [157], нитридов [158], карбидов [159], диоксида циркония [160]. При этом аморфная матрица способствует сохранению высоких показателей коррозионной стойкости покрытий, а твердые армирующие частицы увеличивают их износостойкость. Введение армирующих компонентов также повышает ударную вязкость покрытий, что позволяет эксплуатировать покрытия при небольших знакопеременных нагрузках. В аморфную матрицу могут быть также введены и частицы пластичных сплавов. Результаты исследования

влияния добавки порошка нержавеющей стали в покрытие с аморфной структурой из сплава *SAM1651* показали, что частицы нержавеющей стали, равномерно распределенные в аморфной матрице, значительно увеличивают трещиностойкость и прочность сцепления покрытий с подложкой [161].

В работе [162] представлены результаты исследования износостойкости покрытий из сплава *SAM1651* с добавлением порошка оксида алюминия (10...20 масс. %), полученных методом *HVOF*. Испытания покрытий на трение скольжения (по схеме «шар - диск») проводили на воздухе и в растворе 3,5 масс. % *NaCl* в воде. Стойкость к изнашиванию композиционных покрытий, армированных 20 масс. % порошка оксида алюминия, в 2...3 раза выше, чем у покрытий без армирующей добавки в условиях сухого трения и в соляном растворе. Введение частиц Al_2O_3 не ухудшает коррозионной стойкости композиционных покрытий. Ударная вязкость композиционных покрытий значительно повышается, что связано с тем, что частицы оксида алюминия препятствуют распространению трещин за счет формирования микротрещин внутри самих частиц Al_2O_3 , поглощающих энергию удара [163]. Композиционные покрытия рекомендованы для защиты деталей конструкций, работающих в условиях изнашивания и агрессивных сред.

Для расширения знаний о процессах формирования композиционных покрытий «аморфная матрица - армирующие частицы» в рамках диссертационной работы проведены исследования структуры, фазового состава и механических характеристик покрытий, полученных методом детонационного напыления порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, содержащих 20...60 масс. % оксида алюминия.

1.3 Функциональные свойства покрытий с аморфной структурой из сплавов на основе железа

Механические и физико-химические свойства покрытий из сплавов с высокой стеклообразующей способностью определяются их структурными особенностями. Газотермическое напыление покрытий с аморфной структурой является

эффективным методом повышения ресурса и надежности деталей, работающих в условиях изнашивания и агрессивных сред. Как обсуждалось ранее, для повышения износостойкости покрытий из сплавов с высокой стеклообразующей способностью используют армирование более твердыми частицами, дополнительную термическую обработку и *in-situ* формирование покрытий с частично кристаллической структурой. Коррозионная стойкость покрытий, содержащих аморфную фазу, преимущественно зависит ее количества и пористости сформированных слоев.

1.3.1 Коррозионная стойкость

Повышенная коррозионная стойкость аморфных сплавов обусловлена отсутствием в структуре кристаллов различных фаз, что позволяет формировать однородную пассивирующую пленку, состоящую из оксидов металлов, входящих в состав сплава [164]. На коррозионные свойства покрытий с аморфной структурой влияет количество аморфной фазы, толщина покрытия, пористость и состав сплава [165–167].

В работе [143] показано, что содержание аморфной фазы играет ключевую роль при оценке коррозионной стойкости покрытий с аморфной структурой. Наиболее высокие показатели коррозионной стойкости продемонстрировали покрытия из сплава *SAM1651*, имеющие низкую пористость (1,22 %) и долю аморфной фазы, равной 84,86 масс. %. Результаты исследования поведения покрытий $Fe_{51,33}Cr_{14,9}Mo_{25,67}Y_{3,4}C_{3,44}B_{1,26}$, полученных методом детонационного напыления, в электролите на водной основе с 3,5 масс. % *NaCl* в условиях потенциодинамической поляризации представлены в работе [168]. Покрытия (пористость менее 2 %) содержали 85 масс. % аморфной фазы и характеризовались более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с нержавеющей сталью. Авторами работы [147] методом *HVOF* получены покрытия из сплавов на основе железа с различным содержанием молибдена. Покрытия, сформированные из сплава с 10 ат. %

молибдена, имели полностью аморфную структуру и более высокую стойкость к коррозии в растворах H_2SO_4 и HCl по сравнению с нержавеющей сталью.

В литературе также встречаются работы, посвященные исследованию влияния толщины покрытий с аморфной структурой на коррозионную стойкость [169, 170]. *H.S. Ni* с соавторами исследовали влияние толщины покрытий из сплава на основе железа с одинаковым содержанием аморфной фазы на их коррозионную стойкость [171]. Установлено, что по мере увеличения толщины покрытий от 400 мкм до 500 мкм плотность тока коррозии снижается вследствие того, что закрываются сквозные поры и микротрещины.

Коррозионная стойкость (в частности стойкость к питтинговой коррозии) аморфных сплавов на основе железа напрямую зависит от их состава: сплавы должны содержать элементы, формирующие плотные пассивирующие пленки, которые увеличивают стойкость покрытий к воздействию агрессивных сред [172]. *Y. Waseda* с соавторами [173] показали, что коррозионная стойкость аморфного сплава на основе железа, легированного 8 ат. % хрома, значительно выше нержавеющей стали, которая содержала 10 ат. % хрома. Данная работа показывает, что эффективность легирования аморфных сплавов хромом выше по сравнению с традиционными сплавами на основе железа [174]. Для повышения коррозионной стойкости аморфных сплавов на основе железа также эффективно легирование вольфрамом, титаном и ванадием [175].

Оксидные пленки, формирующиеся на поверхности частиц в процессе напыления при взаимодействии порошка с продуктами детонации/горения или с плазменной струей, снижают коррозионную стойкость покрытий с аморфной структурой. Образование оксидов на межсплетовых границах препятствуют формированию равномерной пассивирующей пленки. Также они зачастую выступают в роли каналов для распространения коррозии в объем покрытий [176]. Негативное влияние частичной кристаллизации сплавов и окисления частиц в процессе плазменного напыления обсуждалось в работе [177]. *R.Q. Guo* с соавторами подробно исследовали коррозионное поведение покрытий из сплава *SAM2X5*, полученных методами *HVOF* и *HVAF* [178]. Покрытия, полученные методом *HVAF*,

содержали меньше оксидов в межсплетовых областях, что обуславливает их высокую стойкость к электрохимической коррозии в растворе 3,5 масс. % $NaCl$ в воде. Данные покрытия характеризуются низкой плотностью тока коррозии и более широкой областью пассивности по сравнению с покрытиями, полученными методом *HVOF*.

Особого внимания заслуживает работа [143], в которой проводилось исследование влияния размера напыляемых частиц сплава *SAM1651* на содержание кислорода и степень аморфизации покрытий, полученных методом *HVOF*. Покрытия, полученные из порошков различных фракций, содержали большое количество аморфной фазы. Пористость покрытий, полученных из порошка фракции 45...55 мкм, выше (4...5 %) по сравнению с покрытиями, полученными из фракции 20...33 мкм (пористость 0,1 %). В процессе напыления происходило окисление частиц двух фракций. Межсплетовые границы в покрытии, полученного из порошка фракции 20...33 мкм, имели кристаллическую структуру с высоким содержанием кислорода, что подтверждалось методом дифракции электронов и изображениями высокого разрешения межсплетовых областей. Коррозионное поведение покрытий исследовано методом потенциодинамической поляризации в растворе 3,5 масс. % $NaCl$ в воде. В качестве материала сравнения использовали нержавеющую сталь. Покрытия характеризовались спонтанной пассивацией с широкой пассивной областью (потенциал транспассивного растворения ~ 1000 мВ) и плотностью тока пассивации (i_{pass}) $\sim 0,1 \dots 1$ А/м², что свидетельствует об их высокой стойкости к коррозии. Плотность тока пассивации нержавеющей стали значительно ниже (0,014 А/м²), чем у покрытий, но ширина области пассивности значительно меньше. Покрытие, полученное из частиц размером 45...55 мкм, демонстрирует более высокую коррозионную стойкость, чем покрытие, полученное из порошка фракции 20...33 мкм. Это связано с меньшим содержанием оксидов в покрытиях, распределенных на межсплетовых границах. На поверхности покрытий после электрохимических испытаний присутствовали следы питтинговой коррозии. Питтинги преимущественно распределены вокруг неоплавленных частиц и вблизи межсплетовых границ. Также установлено, что питтинги образуют-

ся не на самих межсплетовых границах, а у поверхности осажденных частиц, которая обеднена хромом, так как сама межсплетовая граница состоит из оксидов железа и оксидов хрома.

Исследование влияния температуры отжига на коррозионную стойкость покрытий из сплава *SAM1651* показало, что с увеличением содержания кристаллической фазы коррозионная стойкость покрытий снижается, о чем свидетельствует уменьшение ширины пассивной области [179]. Исследование поверхности отожженных покрытий после электрохимической коррозии методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что на поверхности преимущественно сформировались оксиды железа, которые имеют низкую коррозионную стойкость, а количество коррозионностойких оксидов хрома и молибдена значительно уменьшилось, по сравнению с покрытием с исходной аморфной структурой (до термической обработки). Снижение коррозионной стойкости покрытий после кристаллизации связано с тем, что основная часть хрома и молибдена была затрачена на кристаллизацию хром- и молибденсодержащих карбидов.

1.3.2 Износостойкость

Конструкция детали определяется комплексом требований к материалу, из которого она изготавливается. Как правило, ищется компромисс между противоречащими или взаимоисключающими требованиями к свойствам материала. В этом случае решением зачастую является применение композиционных материалов или композиций «основной металл - покрытие». В данном отношении перспективными являются покрытия из сплавов на основе железа с высокой стеклообразующей способностью, нанесенные на подложки из углеродистых сталей. Основываясь на результатах исследования поведения различных пар трения в условиях сухого трения скольжения *R. Holm* [180] и *J.F. Archard* [181] сделали вывод о том, что площадь контакта «контртело - испытуемый материал» зависит от нормальной нагрузки и твердости исследуемого материала. В процессе изнашивания неровности, образующиеся в результате пластической деформации, от-

слаиваются, что увеличивает площадь контакта пар трения. На основе предложенной модели процесса изнашивания выведено уравнение 1.2:

$$V_w = K \frac{SN}{H}, \quad (1.2)$$

где V_w – объем изношенного материала, мм³; K – коэффициент; S – общая дистанция скольжения, м; N – нормальная нагрузка, Н; H – твердость испытываемого материала, МПа.

Коэффициент K является безразмерным параметром и определяется для каждой пары трения опытным путем. Из данного уравнения видно, что объем изношенного материала прямо пропорционален нагрузке и обратно пропорционален твердости. Данное уравнение применимо для оценки износостойкости различных материалов, включая керамику, в условиях сухого трения скольжения и в условиях абразивного изнашивания [182, 183].

В работе [168] представлено подробное исследование влияния изменения нагрузки на износостойкость покрытий из сплава $Fe_{51,33}Cr_{14,9}Mo_{25,67}Y_{3,4}C_{3,44}B_{1,26}$, полученных методом детонационного напыления, в условиях сухого трения скольжения по схеме «шар - диск». Твердость покрытий составляет 1095 HV. Показано, что при увеличении нагрузки, прикладываемой к контртелу, увеличивается объем изношенного материала покрытий за счет увеличения площади контакта «шар - покрытие». На основании результатов исследования поверхности трения авторами сделан вывод о том, что наибольший вклад в разрушение покрытия вносит молекулярно-механическое изнашивание. В процессе испытаний в области контакта «шар - покрытие» температура может достигать температуры стеклования аморфного сплава, при которой уменьшается его вязкость. Это приводит к микросвариванию пар трения. Дальнейшее перемещение контртела способствует отрыву частиц с поверхности покрытия. Частицы износа, оставаясь на поверхности трения и выступая в роли абразивных частиц, увеличивают интенсивность изнашивания, так как имеют достаточно высокую твердость. В работе также показано, что покрытия имеют более стабильный коэффициент трения по сравнению с нержавеющей сталью, которая выбрана в качестве материала сравнения. Подоб-

ный механизм изнашивания обнаружен при испытаниях ОМС [184, 185] и покрытий с аморфной структурой, полученных методом плазменного напыления [148].

Скорость скольжения оказывает значительное влияние на интенсивность изнашивания покрытий с аморфной структурой. Результаты исследования влияния скорости скольжения контртела на износостойкость покрытий из сплава *SAM1651*, полученных методом *HVOF*, в условиях сухого трения с возвратно-поступательным движением по схеме «шар - плоскость» при нормальной нагрузке 16 Н, представленные в работе [135], показали, что с увеличением скорости скольжения увеличивается интенсивность изнашивания покрытий. При низкой скорости скольжения (0,02 м/с) на поверхности покрытий следы изнашивания практически отсутствуют. При увеличении скорости скольжения до 0,1 м/с на поверхности трения авторами обнаружены множественные следы отслоения материала и частицы износа хлопьевидной формы.

Особого внимания заслуживает работа *L. Xie* [142], в которой представлены результаты исследования структуры и свойств покрытий из сплавов *Fe-Cr-Mo-C-B-Y* и *Fe-Cr-Mo-C-B-Si-Cu-Ni-S*, полученных методом детонационного напыления при варьировании содержания кислорода в ацетиленокислородной взрывчатой смеси и дистанции напыления. Авторы отмечают, что повышение твердости и увеличение содержания аморфной фазы наблюдается у покрытий, полученных при меньших концентрациях кислорода во взрывчатой смеси. Содержание аморфной фазы в покрытиях *Fe-Cr-Mo-C-B-Y* и *Fe-Cr-Mo-C-B-Si-Cu-Ni-S* составляет 79,61 масс. % и 90,73 масс. %, соответственно. Пористость покрытий повышается при увеличении дистанции напыления (от 100 мм до 200 мм). Представленные данные показывают, что свойства покрытий с аморфной структурой при детонационном напылении в значительной степени зависят от состава взрывчатой смеси. Износостойкость покрытий, полученных в широком диапазоне параметров детонационного напыления, в 4 раза выше, чем у нержавеющей стали. Напряжения, распределенные вокруг пор и микротрещин, постепенно увеличиваются в процессе трения скольжения. Микротрещины, распространяясь в объем покрытия, способствуют отслоению частиц с поверхности, поэтому покрытия с наибольши-

ми показателями пористости имеют наименьшую износостойкость. Отслоившиеся частицы, выступая в роли абразивных частиц, увеличивают скорость изнашивания. Также в процессе трения происходит окисление поверхности изнашивания. Схожий процесс изнашивания описан в работах [169, 186, 187].

Для повышения износостойкости покрытий используют сплавы, содержащие бор, углерод и другие элементы, которые при кристаллизации формируют фазы с высокой твердостью (карбиды, бориды). После термической обработки при температурах, превышающих температуру начала кристаллизации (T_x), твердость таких сплавов повышается за счет образования нанокристаллов указанных фаз. Увеличение твердости сопровождается повышением износостойкости покрытий. В работе [188] показано, что кристаллизация аморфной структуры покрытий $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5Si_1Al_4$ ($T_x = 568$ °C), способствует повышению их твердости и износостойкости в условиях абразивного изнашивания и сухого трения скольжения. После отжига при температуре 750 °C показатели износостойкости и твердости покрытий (с кристаллической структурой) приближаются к уровню покрытия из WC-12Co. Авторами работы [189] исследовано влияние температуры нагрева на твердость покрытий $Fe_{75}Ni_2Si_8B_{13}C_2$ с исходной аморфной структурой. При нагреве покрытий до температуры стеклования их твердость увеличивается вследствие частичной кристаллизации аморфной структуры (700...1000 HV). Нагрев покрытий до температуры кристаллизации сплава $Fe_{75}Ni_2Si_8B_{13}C_2$ способствует их полной кристаллизации и повышению твердости до значений ~ 1200 HV. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к росту кристаллитов и снижению твердости покрытий (~ 800 HV). Полученные данные свидетельствуют о том, что формирование частично кристаллической структуры способствует значительному повышению твердости и износостойкости покрытий из аморфных сплавов на основе железа, содержащих бор и углерод [85, 190].

Результаты исследования износостойкости покрытий из сплавов на основе железа с аморфной структурой, полученных методом *HVOF*, в условиях изнашивания при воздействии нежестко закрепленных абразивных частиц представлены в работе [191]. Покрытие, содержащее около 60 масс. % кристаллической фазы,

имеет наибольшую стойкость к абразивному изнашиванию. С увеличением содержания аморфной фазы износостойкость покрытий снижается. В то же время авторы работы [192] отмечают, что дополнительный отжиг покрытий $Fe-Cr-B-Ni-Si-C$ с аморфной структурой не влияет на их износостойкость в условиях воздействия нежестко закрепленных абразивных частиц. Разрушение покрытий происходит за счет царапания поверхности вследствие низкой пластичности аморфной структуры.

Кавитационное изнашивание является основной причиной разрушения трубопроводов, насосов, лопастей гидротурбин и других деталей конструкций, работающих морской среде [193]. Более того, разрушение рабочих поверхностей деталей может ускоряться из-за сочетания процессов коррозии и эрозионных процессов [194]. В работе [195] представлены результаты оценки стойкости к кавитационному изнашиванию покрытий $Fe-Cr-Si-B-Mn$ с частично кристаллической структурой, полученных методом *HVOF*, и стали марки $ZG06Cr13Ni5Mo$ (нет отечественного аналога), которая используется для деталей гидромашин. После 6-часового испытания на кавитационное изнашивание потери массы стали $ZG06Cr13Ni5Mo$ в 7,5 раз выше, чем у покрытия. Высокая стойкость покрытий к кавитационному и эрозионному изнашиванию объясняется их высокой твердостью (1010 *HV*), обусловленной формированием в процессе напыления частично кристаллической структуры, содержащей равномерно распределенные бориды Cr_2B , FeB , Fe_3B . В работе [196] покрытия из сплава $Fe_{54,2}Cr_{18,3}Mo_{13,7}Mn_2W_6B_{3,3}C_{1,1}Si_{1,4}$ нанесены на рабочие колеса морского насоса. Износостойкость покрытий с аморфной структурой оказалась в 2...3 раза выше износостойкости нержавеющей стали, которую используют для изготовления рабочих колес морских насосов. Несмотря на то, что износостойкость покрытий с аморфной структурой на основе железа уступает износостойкости покрытий WC/Co , коррозионная стойкость аморфных сплавов существенно выше. Это делает покрытия из аморфных сплавов на основе железа перспективными для защиты деталей, работающих условиях кавитационного и эрозионного изнашивания в морской воде.

В работе [197] представлены результаты оценки износостойкости покрытий с аморфной и частично кристаллической структурой, полученных методами газотермического напыления порошков сплавов на основе железа. Представленный авторами анализ позволяет сделать вывод о том, что износостойкость (в различных условиях изнашивания) покрытий с аморфной структурой из сплавов на основе железа в несколько раз выше, чем у традиционных сплавов на основе железа (в частности, нержавеющей стали). Это свидетельствует о перспективности использования сплавов с аморфной структурой для защиты деталей из углеродистой стали и замены отдельных деталей конструкций из нержавеющей стали, работающих в условиях изнашивания и агрессивных сред.

Выводы по главе 1

1. Для получения покрытий с аморфной структурой используют преимущественно сплавы, содержащие пять и более химических элементов, что связано с высокой стеклообразующей способностью многокомпонентных сплавов. Работы, посвященные разработке сплавов, состоящих из четырех химических элементов и обеспечивающих комплекс функциональных свойств (стойкость к воздействию агрессивных сред и изнашиванию), для формирования покрытий в литературе встречаются редко. Исследования покрытий с аморфной структурой из четверных сплавов на основе железа, полученных методом детонационного напыления, не описаны.

2. Покрытия с аморфной структурой из многокомпонентных сплавов на основе железа, полученные методами газотермического напыления, применяются для упрочнения рабочих поверхностей деталей машин, работающих в условиях изнашивания и агрессивных сред при рабочих температурах ниже температуры стеклования сплавов. При этом оптимальные параметры газотермического напыления подбираются эмпирически. В работах отечественных и зарубежных авторов подбор параметров газотермического напыления на основе теоретического анализа не проводился.

3. Детонационное напыление является одним из наиболее технологичных методов газотермического напыления функциональных покрытий. Варьирование параметров детонационного напыления позволяет контролировать процессы окисления порошкового материала, а также скорость и температуру нагрева напыляемых частиц. Работы, в которых были бы представлены рекомендации по выбору параметров детонационного напыления порошков из сплавов с различной стеклообразующей способностью, отсутствуют.

4. Объемные металлические стекла из сплавов на основе железа представляют собой материалы, сочетающие высокий уровень прочности, твердости, коррозионной стойкости и износостойкости. В последние десятилетия наблюдается существенный прогресс в получении высокопрочных объемных металлических стекол относительно большой толщины (до 100 мм) за счет легирования сплавов редкоземельными элементами и элементами-металлоидами. Малые размеры и низкая пластичность при комнатной температуре изделий с аморфной структурой, полученных методом закалки из расплава, ограничивают их применение в промышленности. Порошки аморфных сплавов используются для формирования покрытий (в том числе композиционных) методами газотермического напыления и для получения объемных изделий методами порошковой металлургии. Процесс компактирования порошков из аморфных сплавов четверных систем изучен недостаточно.

5. Износостойкость покрытий с аморфной структурой, полученных из сплавов на основе железа с использованием методов газотермического напыления, в несколько раз превышает износостойкость традиционных сплавов на основе железа. Для дополнительного повышения износостойкости используют последующую термическую обработку, *in-situ* формирование покрытий с частично кристаллической структурой и формирование композиционных покрытий типа «аморфная матрица - армирующие частицы». Процессы, происходящие при соударении частиц порошковых смесей «аморфный сплав - армирующие частицы» с подложкой в условиях детонационного напыления, не изучены.

6. Коррозионная стойкость покрытий с частично кристаллической структурой в значительной степени определяется их пористостью и содержанием аморфной фазы. Однородность покрытий с аморфной структурой способствует формированию пассивирующей пленки, которая устойчива к воздействию различных электролитов. Окисление частиц в процессе газотермического напыления продуктами сгорания/детонации и транспортирующим газом негативно отражается на коррозионной стойкости покрытий. Оценка коррозионной стойкости покрытий с аморфной структурой из четверных сплавов на основе железа, полученных методом газотермического напыления, проведена для ограниченного числа сплавов.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования процессов фазо- и структурообразования, происходящих при детонационном напылении покрытий и электроискровом спекании объемных материалов из порошков *Fe-Cr-Nb-B*, использовали комплекс методов, включающий рентгенофазовый анализ, растровую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию и дифференциальную сканирующую калориметрию.

Эффективность применения выбранных технологических параметров детонационного напыления и электроискрового спекания оценивали на основании адгезионных, дюрометрических и трибологических испытаний покрытий и объемных материалов. Коррозионную стойкость покрытий, содержащих аморфную фазу, исследовали в условиях электрохимической и атмосферной коррозии.

2.1 Материалы, используемые для проведения исследований

Выбор химического состава сплавов системы *Fe-Cr-Nb-B* осуществляли на основе анализа тройной системы *Fe-Nb-B* с использованием программы *Thermo-Calc Software* (*Thermo-Calc Software Inc.*, Швеция). На рисунке 2.1 показан изотермический срез расчетной диаграммы состояния *Fe-Nb-B*. Поскольку сплав *Fe₇₆Nb₅B₁₉* соответствует эвтектическому составу, можно ожидать проявления склонности данного сплава к аморфизации в условиях быстрого охлаждения. В процессе медленного охлаждения в сплаве кристаллизуется борид *FeNbB*, что объясняет высокую износостойкость сплава *Fe₇₆Nb₅B₁₉* [198]. Увеличение содержания ниобия в сплаве *Fe₇₆Nb₅B₁₉* с 5 ат. % до 12 ат. % приводит к смещению его химического состава относительно эвтектики. Соответственно, стеклообразующая способность сплава *Fe₇₂Nb₁₂B₁₆* будет меньше по сравнению со сплавом *Fe₇₆Nb₅B₁₉*. Для увеличения коррозионной стойкости сплав был легирован хромом. Количество хрома выбрано, исходя из минимального его содержания в не-

ржавеющей стали (10 ат. %) [174]. Таким образом, сплав $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ имеет состав, близкий к эвтектическому, а состав сплава $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ смещен относительно эвтектики. В работе [199] показано, что при электронно-лучевой наплавке порошка сплава $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ в покрытии формируются высокотвердые бориды ($(Fe,Cr)NbB$, Cr_2B и Fe_2B), которые увеличивают износостойкость наплавленного слоя.

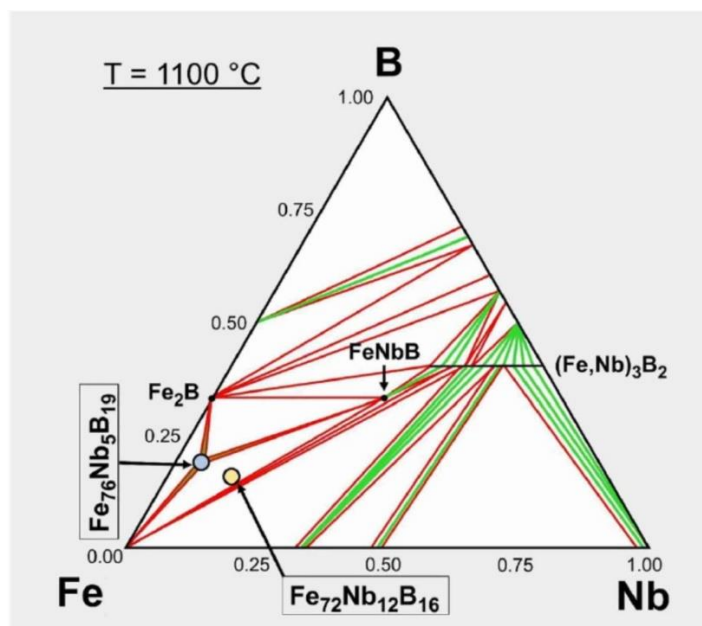


Рисунок 2.1 – Изотермический срез тройной диаграммы состояния системы $Fe-Nb-B$

Порошки сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ получены методом газового распыления на установке *HERMIGA 75/5VI* (*Phoenix Scientific Industries Ltd.*, Великобритания) в Федеральном Университете г. Сан-Карлоса (Бразилия). Данный метод является одним из наиболее производительных методов получения порошков сферической формы. Газовое распыление струей газа позволяет изменять гранулометрический состав и микроструктуру получаемого порошкового материала за счет изменения состава и варьирования давления распыляющего газа [200, 201]. В процессе распыления могут быть достигнуты скорости охлаждения частиц $10^5 \dots 10^6$ К/с, что позволяет формировать наноструктурированные порошки и порошки с аморфной структурой [202–204]. Кроме того, данный процесс характери-

зуется высокой степенью автоматизации, технологичностью и экологичностью при сравнительно малых энергозатратах.

На рисунке 2.2 представлена схема установки для газового распыления. Установка состоит из индукционной печи 1, в тигель 2 которой загружаются исходные металлы и сплавы, используемые для формирования расплава требуемого химического состава, и распылительной колонны 7. После того, как исходные металлы загружены в тигель, плавильная и распылительная камеры вакуумируются и заполняются инертным газом.

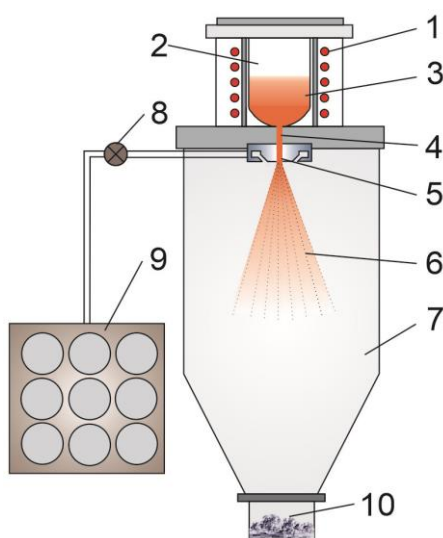


Рисунок 2.2 – Схема установки для газового распыления: 1 – высокочастотная индукционная печь; 2 – керамический огнеупорный тигель; 3 – расплавленный металл; 4 – металловыпускная трубка; 5 – распылительная форсунка; 6 – распыляемый струей инертного газа металл; 7 – распылительная колонна; 8 – клапан управления давлением газа; 9 – баллоны с распылительным газом; 10 – полученный порошок [206]

В качестве инертного газа может использоваться аргон, гелий, азот, а также смеси этих газов. Температура нагрева тигля должна быть выбрана таким образом, чтобы все исходные металлы расплавились, а сформировавшийся расплав имел достаточно низкую вязкость [205]. После плавления заготовок расплав 3 подается через металловыпускную трубку 4 на дне тигля в распылительную форсунку 5, в которой расплав 6 разбивается на мелкие капли струей инертного газа

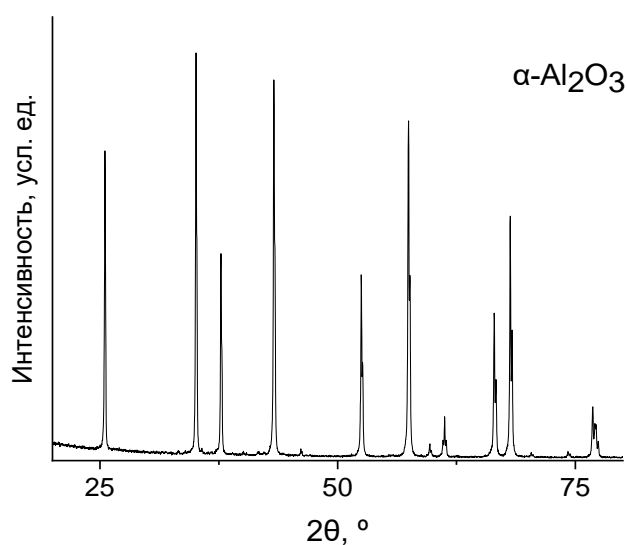
под высоким давлением. Капли расплава, проходя через распылительную колонну 7, охлаждаются, затвердевают и собираются в приемном бункере (контейнере) в нижней части колонны. Полученный порошок 10 далее рассеивается на вибрационных ситах для разделения на фракции.

Для выплавки сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ в качестве исходных материалов использовались металлы и сплавы промышленной чистоты: сплав $Fe-B$ (содержание B 16,54 масс. %, *ACL Metais, Araçariguama*, Бразилия), сплав $Fe-Nb$ (содержание Nb 66,4 масс. %, *ACL Metais, Araçariguama*, Бразилия), металлический хром (содержание $Cr > 99,3$ масс. %, *ACL Metais, Araçariguama*, Бразилия) и металлическое железо (содержание $Fe > 99,5$ масс. %, *Höganäs, Mogi das Cruzes*, Бразилия). Нагрев исходных материалов производился до температуры 1700 °С. Давление распыляющего газа, в качестве которого использовался аргон, составляло 35 бар. Результаты исследования морфологии, микроструктуры и фазового состава порошков сплавов $Fe-Cr-Nb-B$ представлены в главе 3.

Порошки сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 20...40 мкм и 45...75 мкм и порошок сплава $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм использовали для детонационного напыления на пластины из нержавеющей 12X18H10T (ГОСТ 5582-75) и углеродистой стали Ст3 (ГОСТ 380-2005) размером 75×25×2 мм³ [207, 208]. Также фракция 20...40 мкм порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ использовалась для получения порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, из которых формировались композиционные покрытия методом детонационного напыления. Размер частиц порошка оксида алюминия составлял 20...45 мкм (содержание $Al_2O_3 > 99,5$ масс. %, *GTV*, Германия). На рисунке 2.3 представлены микрофотография и рентгенограмма порошка оксида алюминия. Частицы порошка Al_2O_3 имеют осколочную форму (рисунке 2.3, а). Основной фазой порошка является $\alpha-Al_2O_3$ (рисунке 2.3, б). Порошковые смеси $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, содержащие 20...60 масс. % оксида алюминия, готовили путем смешивания в ступке в течение 15 мин. Из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц менее 45 мкм формировали объемные материалы методом электроискрового спекания.



а



б

Рисунок 2.3 – Характеристики порошка оксида алюминия фракции 20...45 мкм производства *GTV* (Германия): а – морфология; б – фазовый состав

Распределение частиц порошков сплавов *Fe-Cr-Nb-B* фракций, используемых в работе, по размерам оценивали с помощью прибора *CAMSIZER X2* (*Retsch Technology GmbH*, Германия), в котором частицы проходили перед источниками света, а проекции частиц фиксировались цифровыми камерами.

2.2 Методы и оборудование, используемые для формирования покрытий и объемных материалов

Напыление покрытий осуществляли на современном детонационном комплексе, разработанном и сконструированном в Институте гидродинамики им.

М.А. Лаврентьева СО РАН. Компьютерное управление детонационным комплексом позволяет гибко варьировать объем и состав взрывчатой смеси, тем самым позволяя контролировать степень термического, динамического и химического воздействия продуктов детонации на частицы порошка в процессе напыления. При детонационном напылении формирование покрытий, содержащих аморфную фазу, происходит за счет осаждения на подложку частиц, нагретых до температуры плавления, и их быстрого охлаждения за счет теплоотвода в объем материала подложки и ранее сформированных слоев покрытия.

Для выполнения одной из задач диссертационного исследования получены компакты из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции менее 45 мкм методом электроискрового спекания. Возможность сохранения аморфной фазы исходного порошкового материала за счет значительного сокращения времени теплового воздействия является преимуществом метода электроискрового спекания при формировании объемных материалов с метастабильной структурой.

2.2.1 Оборудование и режимы детонационного напыления покрытий

Современный детонационный комплекс *CCDS2000 (Computer-Controlled Detonation Spraying – CCDS2000)* [128], оснащенный прецизионной газораспределительной системой на базе электромагнитных газовых клапанов, использовали для формирования покрытий из сплавов *Fe-Cr-Nb-B*. Работа данной системы управляется компьютером, что позволяет гибко варьировать объем и состав взрывчатой смеси (соотношение кислород/топливо). Это, в свою очередь, позволяет изменять степень химического, термического и динамического воздействия продуктов детонации на частицы напыляемого порошка.

Схема установки для детонационного напыления представлена на рисунке 2.4. Напыление покрытий осуществляли с дополнительным охлаждением струей сжатого воздуха необрабатываемой поверхности подложки. Качество покрытий, полученных методом детонационного напыления, в основном определяется скоростью и температурой метаемых частиц [209]. Для напыления использовали со-

ставной ствол переменного сечения. Общая длина ствола составляла 1000 мм, диаметр камеры сгорания и дульной (разгонной) секции – 20 мм и 16 мм, соответственно. Использование профилированных стволов позволяет увеличить скорость частиц в процессе детонационного напыления с использованием ацетиленокислородной взрывчатой смеси по сравнению с прямыми стволами длиной 1...2 м за счет пережатия детонационной волны при прохождении в конической патрубке [210]. Ввод порошка осуществлялся на расстоянии 300 мм от дульного среза ствола. В качестве горючего газа использовали ацетилен, который наиболее часто используется при детонационном напылении. Объем/заряд взрывчатой смеси – это доля объема ствола, заполненная ацетиленокислородной газовой смесью (в работе обозначается в процентах от общего объема ствола установки).

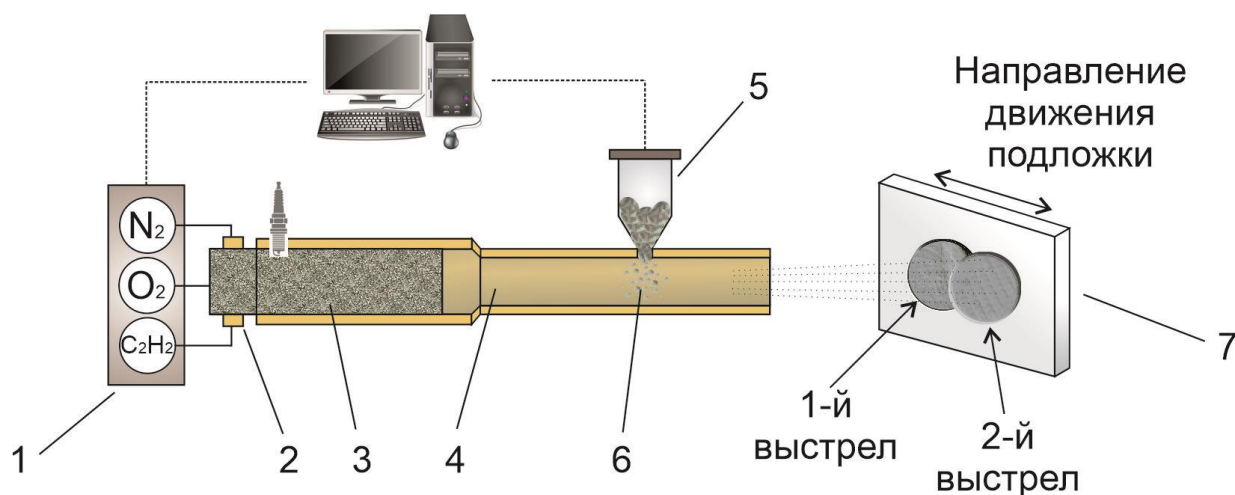


Рисунок 2.4 – Схема установки *CCDS2000*: 1 – газораспределитель; 2 – ствольный клапан; 3 – заряд взрывчатой смеси; 4 – ствол установки; 5 – порошковый дозатор; 6 – порошковое облако; 7 – подложка

Пластины из низкоуглеродистой и нержавеющей стали, на которых формировались покрытия, находились на расстоянии 200 мм (дистанция напыления) от дульного среза ствола установки. В качестве газа-носителя использовали азот. Материалы и режимы детонационного напыления, которые применяли для формирования покрытий, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Режимы детонационного напыления порошков $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ и $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$

Состав порошка и размер частиц	Мольное соотношение компонентов O_2/C_2H_2	Объем смеси O_2/C_2H_2 , % от объема ствола
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 45...75 МКМ	≈ 1	35
		40
		45
		50
		55
		60
		65
		70
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 45...75 МКМ	≈ 1	55
	1,5	
	2,0	
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 20...40 МКМ	≈ 1	40
		50
		60
$Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ 20...40 МКМ	≈ 1	40
		50
		60
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-20$ масс. % Al_2O_3	≈ 1	50
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-40$ масс. % Al_2O_3		
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-60$ масс. % Al_2O_3		

2.2.2 Теоретический анализ процесса детонационного напыления с использованием программ *DETON* и *LIN*

Процесс детонационного напыления характеризуется набором параметров, в числе которых состав и объем взрывчатой газовой смеси (от объема ствола), глубина загрузки порошкового материала (место ввода порошка в ствол установки), дистанция напыления. Теоретический подбор параметров детонационного напыления осуществлялся в несколько этапов:

1) определение характеристик (скорость детонационной волны, температура продуктов детонации, скорость и динамический напор продуктов детонации) и

состава продуктов детонации газовых смесей различного состава осуществлялось с использованием программы *DETON*, разработанной в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН [211];

2) расчет скорости и температуры частиц при варьировании объема взрывчатой газовой смеси, выбранной на первом этапе, и подбор глубины загрузки порошкового материала проводили с помощью программы *ЛИН*, разработанной в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН [212, 213].

Авторами работы [128] проведены расчеты параметров детонации газовых смесей, наиболее часто используемых для детонационного напыления. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ацетиленокислородная газовая смесь эквимолярного состава ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) имеет наибольшие значения скорости детонационной волны, температуры и массовой скорости продуктов детонации среди рассмотренных газовых смесей (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Параметры детонации некоторых газовых смесей [128]

Газовая смесь	Скорость детонационной волны, м/с	Температура продуктов детонации, К	Скорость продуктов детонации, м/с	Динамический напор, МПа
CH_4+2O_2	2391	3726	1102	1,22
$C_2H_6+2O_2$	2606	3673	1194	1,66
$C_3H_8+2,7O_2$	2603	3657	1190	1,86
$C_3H_6+2,2O_2$	2640	3762	1202	1,88
$C_2H_2+2,5O_2$	2424	4215	1108	1,40
$C_2H_2+O_2$	2934	4516	1311	1,82
$2H_2+O_2$	2837	3682	1294	0,76

Использование взрывчатой смеси данного состава позволяет создать условия для формирования покрытий с аморфной структурой: быстрый нагрев частиц порошка *Fe-Cr-Nb-B* продуктами детонации до температуры плавления и их разгон до высоких скоростей. При детонационном напылении с использованием ацетиленокислородной газовой смеси при осаждении на подложку частицы дефор-

мируются и формируют тонкие сплеты, которые быстро затвердевают без кристаллизации за счет теплоотвода в материал охлаждаемой пластины или сформированные слои покрытия.

В работе [214] представлены результаты расчета состава продуктов детонации ацетиленокислородной взрывчатой смеси при варьировании молярного соотношения компонентов O_2/C_2H_2 от ≈ 1 до 2,0 с использованием программы *DETON* (таблица 2.3). При увеличении молярного соотношения O_2/C_2H_2 наблюдается увеличение содержания атомарного кислорода в составе продуктов детонации, который может способствовать окислению поверхности частиц в процессе напыления. Как обсуждалось в литературном обзоре, окисление частиц в процессе газотермического напыления негативно сказывается на фазовом составе, микроструктуре и коррозионной стойкости покрытий с аморфной структурой [114, 123, 176].

Таблица 2.3 – Молярные доли основных компонентов продуктов детонации ацетиленокислородных смесей различной стехиометрии [214]

Компонент	Молярная доля компонента		
	$O_2/C_2H_2 \approx 1$	$O_2/C_2H_2 = 1,5$	$O_2/C_2H_2 = 2,0$
<i>O</i>	0,009	0,064	0,112
O_2	-	0,015	0,065
<i>H</i>	0,215	0,160	0,102
H_2	0,165	0,094	0,053
<i>OH</i>	0,013	0,070	0,106
H_2O	0,014	0,060	0,083
<i>CO</i>	0,579	0,503	0,411
CO_2	0,005	0,033	0,069

С учетом параметров ствола установки, объема и состава взрывчатой смеси, плотности сплавов и температуры их плавления проведены расчеты температур и скоростей частиц сплавов *Fe-Cr-Nb-B* с использованием программы *LIN*. Результаты расчета представлены в главе 3.

2.2.3 Оборудование и режимы электроискрового спекания

Электроискровое спекание представляет собой метод консолидации порошков с приложением одноосной нагрузки и пропусканием через образец импульсов постоянного электрического тока. При использовании традиционных методов консолидации, таких как горячее прессование, тепло подводится к образцу извне и требуется некоторое время, чтобы образец полностью нагрелся до нужной температуры (зависит от размера образца) по всему объему. При электроискровом спекании тепло генерируется в объеме образца за счет джоулева нагрева при протекании тока, благодаря чему достигаются высокие скорости нагрева. Схема установки для электроискрового спекания представлена на рисунке 2.5.

Диски, пресс-форма и пуансоны изготовлены из графита

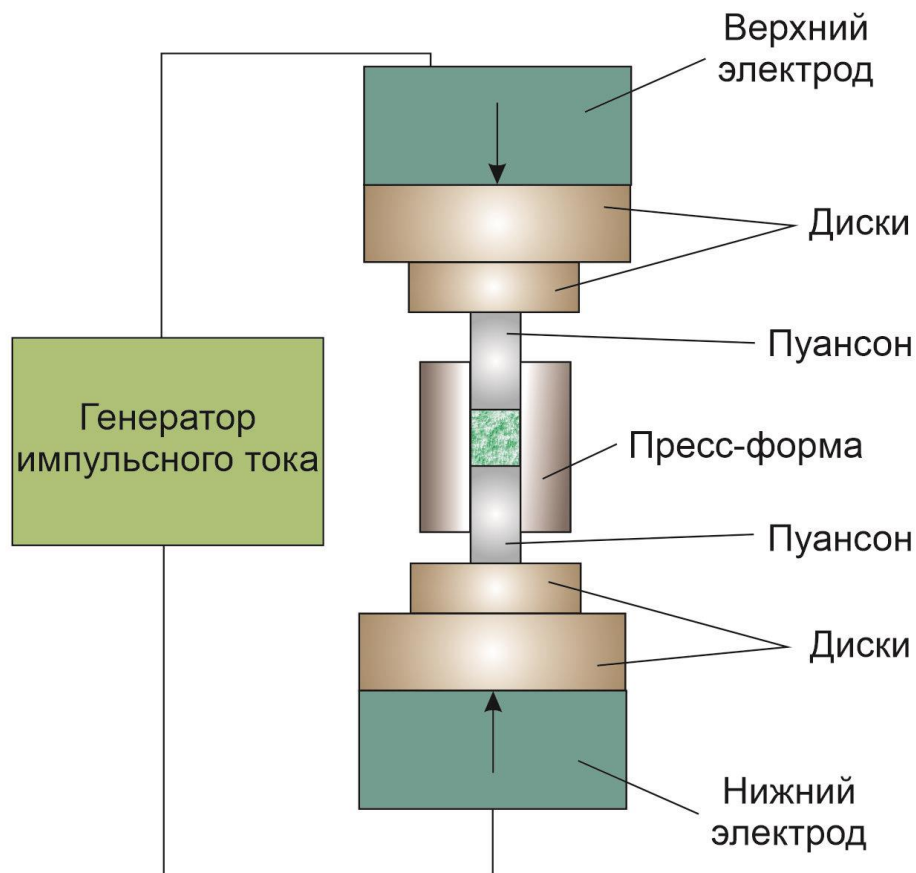


Рисунок 2.5 – Схема установки электроискрового спекания [216]

Одним из главных преимуществ получения объемных изделий с аморфной структурой методом электроискрового спекания по сравнению с закалкой из расплава является возможность устранения ограничений по габаритным размерам готовых изделий. Высокая скорость нагрева (50...200 °C/мин) позволяет сохранить аморфную структуру спекаемого порошка [215]. Для формирования объемных материалов с аморфной структурой спекание проводят при температуре, соответствующей области переохлажденной жидкости ($\Delta T = T_x \dots T_g$). В данной температурной области резко уменьшается вязкость сплава, что позволяет формировать компакты с малой остаточной пористостью. Подбор параметров электроискрового спекания порошков сплавов с высокой стеклообразующей способностью с целью получения объемных материалов с аморфной структурой является достаточно сложной задачей. В работе представлены результаты исследования структуры и свойств компактов, сформированных методом электроискрового спекания порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, которые сравнивались с покрытиями из данного сплава, полученными детонационным напылением.

Для формирования объемных компактов диаметром 10 мм из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции менее 45 мкм использовали установку *Spark Plasma Sintering Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония)*. Консолидацию порошка проводили при скорости нагрева 100 °C/мин и давлении 40 МПа. Температура нагрева составляла 500 °C и 600 °C. Время выдержки при максимальной температуре составляло 3 мин.

2.3 Методы исследования структуры и фазового состава материалов

Для выполнения поставленных задач особое внимание уделялось исследованию фазового состава и структуры материалов, полученных методами детонационного напыления и электроискрового спекания. Структуру покрытий и объемных материалов из сплавов *Fe-Cr-Nb-B* исследовали на различных масштабных уровнях с применением оптической и электронной микроскопии.

2.3.1 Оптическая металлография, оценка пористости и содержания частиц оксида алюминия

Оценку пористости покрытий и объемных материалов, а также определение содержания частиц оксида алюминия в композиционных покрытиях, проводили по микрофотографиям поперечных сечений, полученным с использованием оптического микроскопа *OLYMPUS GX-51* (*Olympus*, Япония) с помощью программного обеспечения для анализа изображений *Stream Essentials 1.9.1* (*Olympus*, Япония). Диапазон увеличений составил от $\times 200$ до $\times 1000$ крат. Образцы покрытий вместе с подложкой отрезали на станке *Brillant 221* (*ATM Qness GmbH*, Германия). Их запрессовка в полимерную смолу осуществлялась на установке *Opal 450* (*ATM Qness GmbH*, Германия). Запрессованные образцы поперечных сечений покрытий и спеченных компактов подготавливали по стандартной методике, включающей шлифование на алмазных бакелитосвязанных дисках, полирование на тканевых дисках с использованием алмазных суспензий (с размером абразивных частиц 9 мкм, 6 мкм, 3 мкм) и финишное полирование с применением коллоидной суспензией диоксида кремния (размер абразива 0,03 мкм). Образцы не подвергали дополнительному травлению. Значения пористости и содержания частиц оксида алюминия в композиционных покрытиях представлены с доверительным интервалом (при доверительной вероятности 95 %).

2.3.2 Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ

Исследование структуры и морфологии поверхности исходных порошков, выявление особенностей строения покрытий и спеченных материалов, а также анализ топографии поверхности образцов после трибологических и коррозионных испытаний методом растровой электронной микроскопии проводили с использованием микроскопа *EVO50 XVP* (*CARL ZEISS*, Германия) в режиме детектирования вторичных электронов и микроскопа *TM-1000* (*Hitachi*, Япония) в режиме де-

тектирования обратно отраженных электронов. Химический состав материалов определяли с помощью энергодисперсионного анализатора *INCA X-Act (Oxford instruments, Великобритания)*. Структурные особенности покрытий и спеченных материалов изучали на микрошлифах поперечных сечений, подготовленных для металлографических исследований. Для удаления загрязнений с поверхности исследуемых образцов после коррозионных испытаний их промывали в спирте с использованием ультразвукового воздействия.

2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование тонкой структуры покрытий проводили на просвечивающем электронном микроскопе *EM-002B (TOPCON, Япония)*, работающем при ускоряющем напряжении 200 кВ. Объектами исследования для просвечивающей электронной микроскопии являлись тонкие фольги диаметром 3 мм, которые подготавливали в несколько этапов [217], включающих операции механического шлифования и последующего ионного утонения. На первом этапе на электроэрозионной установке *Sodick LP20WH (Sodick Co. Ltd., Япония)* из образцов вырезали цилиндры диаметром 3 мм. Затем цилиндры вручную шлифовались до толщины 100 мкм на шлифовальных шкурках. После этого с применением установки *Dimple Grinder Model 656 (Gatan Inc., США)* в центральной части образца мелкодисперсными алмазными пастами вышлифовывали сферическое углубление. Толщина центральной части образца после шлифования составляла ~ 20 мкм. На последнем этапе фольги подвергались ионному утонению в течение 20...30 мин на установке *PIPS Model 691 (Gatan Inc., США)*. При бомбардировке ионами аргона снижается шероховатость, удаляется наклепанный слой, оставшийся от предыдущих этапов подготовки, и формируется отверстие в центральной части образца. Тонкая структура материала кромок, полученного отверстия, просвечивалась электронным лучом на толщине 50...100 нм. В данной работе представлены изображения тонкой структуры покрытий, электронограммы и изображения, полученные с высоким разрешением.

2.3.4 Рентгенофазовый анализ и оценка содержания кристаллической фазы

Фазовый анализ исходных порошковых материалов, покрытий и спеченных образцов осуществляли с использованием порошкового дифрактометра *D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия)* с применением *Cu K α* излучения. Перед исследованиями поверхность образцов покрытий и спеченного материала размером $15 \times 15 \times 3$ мм³ шлифовали на абразивной бумаге. Съемку рентгенограмм проводили в диапазоне $2\theta = 10 \dots 90^\circ$. С использованием базы данных *ICDD PDF-4+* идентифицировали фазы. Содержание кристаллической фазы в исследуемых образцах определяли методом Ритвельда с использованием программного обеспечения *Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия)*. Приведенные в работе значения содержания кристаллической фазы в материалах представлены с соответствующими значениями стандартного отклонения.

2.3.5 Термический анализ

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) исходных порошковых материалов и покрытий проводили с помощью термического анализатора *STA 449 F/1/1 JUPITER (NETZSCH Corp., Германия)* в атмосфере аргона при скорости нагрева 10 C°/мин.

2.4 Методы исследования коррозионных, механических и триботехнических свойств материалов

Структура и фазовый состав материалов *Fe-Cr-Nb-B* определяют их механические, коррозионные и триботехнические свойства. В связи с этим особое внимание в работе уделялось определению твердости, коррозионной стойкости и износостойкости полученных материалов. Важной характеристикой покрытий также является их прочность соединения с подложкой, которая определялась штифтовым методом, описанным в разделе 2.4.4.

2.4.1 Исследование электрохимического поведения покрытий

Исследования электрохимического поведения покрытий, нержавеющей стали (12X18H10T, ГОСТ 5582-75) и низкоуглеродистой стали (Ст3, ГОСТ 380-2005), используемых в качестве материалов сравнения, проводили с помощью потенциостата-гальваностата ПИ-50-*Pro* (ООО «Элинс», Россия). Поверхность образцов размером $7 \times 7 \times 3$ мм³ перед испытаниями была подвергнута шлифовке и полировке. По боковым поверхностям и со стороны подложки образцы покрывали эпоксидной смолой так, чтобы воздействию электролита подвергалась только поверхность покрытия площадью $\sim 0,4$ см². Для потенциодинамических измерений использовали трёхэлектродную стеклянную ячейку. Платиновый электрод использовали в качестве вспомогательного, а хлорид-серебряный электрод выступал в качестве электрода сравнения. Исследования проводили при комнатной температуре в условиях естественной аэрации ячейки. Образцы покрытий испытывали в следующих электролитах: 3,5 масс. % $NaCl + HCl$ при pH 3,0 и pH 5,5 и 3,5 масс. % $NaCl + NaOH$ при pH 10,0. Для приготовления электролитов использовали $NaCl$, HCl и $NaOH$ марки «х.ч.» и дистиллированную воду. Перед измерениями образцы выдерживали в электролите в течение 30 мин для установления стационарного состояния и затем поляризовали в анодном направлении при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Плотность тока коррозии (i_{corr}) определяли посредством экстраполяции катодных участков на поляризационных кривых, демонстрирующих тафельское поведение.

2.4.2 Испытания покрытий на стойкость к атмосферной коррозии (в моделируемых условиях)

Исследование стойкости покрытий к атмосферной коррозии проводили с использованием камеры соляного тумана *ASCOTT S120iS* (*Ascott Analytical Equipment Ltd.*, Великобритания) в течение 150 ч в среде распыляемого нейтрального соляного тумана (распыляемого 5 масс. % раствора $NaCl$ в дистиллирован-

ной воде) при температуре 35 °С согласно *ASTM B117*. Испытания в нейтральном соляном тумане проводят преимущественно для ускоренной сравнительной оценки коррозионной стойкости однотипных образцов и для качественной оценки пористости покрытий. Мельчайший соляной туман конденсируется на тестируемых образцах, вызывая их коррозионное разрушение. Согласно данному стандарту, ограничения на максимальное время испытаний не накладываются, при этом их длительность должна быть не менее 16 ч. Скорость распыления соляного раствора в камеру установки через форсунку составляла 1,0...2,0 мл/мин. Камера соляного тумана оснащена ультразвуковым генератором тумана и гидрозатвором, исключая сообщение рабочего объема камеры с окружающей средой. Автоматический терморегулятор обеспечивает бесступенчатое регулирование температуры и поддержание ее с погрешностью $\pm 0,5$ °С. Испытаниям на стойкость к атмосферной коррозии подвергали полированные образцы покрытий, сформированные на подложках из стали 12Х18Н10Т. В качестве материалов сравнения использовали образцы из стали 12Х18Н10Т (ГОСТ 5582-75) и Ст3 (ГОСТ 380-2005). Дополнительно проведена оценка изменения массы образцов до и после испытаний с использованием аналитических весов (ЛВ 210-А, ООО «Сартогосм», Россия).

2.4.3 ДюрOMETрический анализ

Измерение твердости по Виккерсу образцов покрытий и спеченных компактов проводили в соответствии с требованиями *ISO 6507-1:2007* на твердомере *DuraScan 50 (EMCO-TEST Prüfmaschinen GmbH, Австрия)*. Данный метод измерения твердости заключается во внедрении алмазной пирамиды с квадратным основанием (индентор) в испытуемый образец под действием нагрузки и измерении диагоналей полученного отпечатка. Значение твердости автоматически определяется по формуле 2.1:

$$HV = 1,85 \frac{P}{d_{cp}^2} \quad (2.1)$$

где P – нагрузка, Н; d_{cp} – среднее значение двух диагоналей одного отпечатка, мм.

Испытаниям подвергали нетравленные микрошлифы поперечных сечений образцов, подготовленных для металлографических исследований. Нагрузка на индентор составляла 0,1 кг (0,981 Н) и 0,3 кг (2,941 Н). По результатам десяти измерений рассчитывали доверительные интервалы (при доверительной вероятности 95 %).

Дополнительно проведены испытания методом инструментального индентирования алмазным наконечником Берковича с использованием сканирующего нанотвердомера «НаноСкан 4D+» (ФГБНУ ТИСНУМ, Россия) с целью определения нанотвердости покрытий из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$. Испытания проводили при нагрузке – 100 мН, скорости нагружения – 10 мН/с, времени выдержки – 2 с и скорости разгрузки – 10 мН/с. Средние значения нанотвердости покрытий представлены с доверительным интервалом (при доверительной вероятности 95 %).

2.4.4 Штифтовой метод оценки адгезионной прочности покрытий

Наиболее распространенным количественным методом определения прочности соединения покрытий, полученных методом детонационного напыления, с подложкой является штифтовой метод. Схема образца для адгезионных испытаний штифтовым методом представлена на рисунке 2.6.

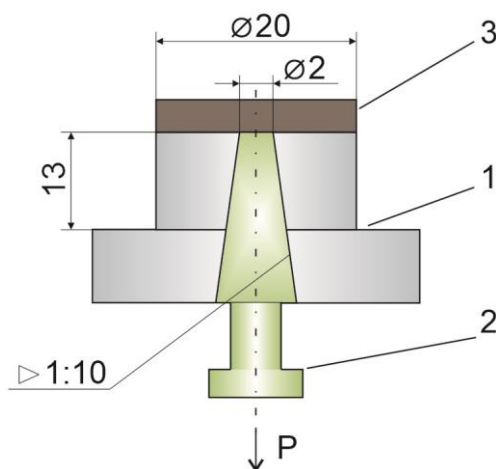


Рисунок 2.6 – Схема образца для определения адгезии покрытия штифтовым методом: 1 – шайба; 2 – штифт; 3 – покрытие

Образцом служит шайба с отверстием *1*, в которое устанавливается конический штифт *2* таким образом, чтобы его торцевая поверхность находилась заподлицо с плоскостью основания шайбы. На общую поверхность торца шайбы и штифта наносится покрытие *3*. Измерение адгезии происходит при вытягивании штифта из шайбы при определенной нагрузке, которая фиксируется. Прочность соединения покрытия с подложкой определяется как отношение нагрузки к площади торца шлифа. Полученные в результате испытаний пяти образцов значения представлены с доверительным интервалом (при доверительной вероятности 95 %).

2.4.5 Испытания покрытий на трение о нежестко закрепленные абразивные частицы

Испытания покрытий в условиях трения о нежестко закрепленные частицы абразива проводили на установке, спроектированной и изготовленной в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. Данная установка обеспечивает параметры испытаний в соответствии со стандартом ASTM G65. В качестве абразива использовали порошок электрокорунда марки 13А (ГОСТ 28818–19) с размером частиц 200...250 мкм. Схема установки представлена на рисунке 2.7. Захватываемые обрезиненным диском *1* абразивные частицы *2* перемещались по поверхности тестируемого образца *3*, что приводило к его изнашиванию. Параметры проводимых испытаний: усилие прижатия образца к обрезиненному диску – 45 Н, скорость вращения диска – 200 об/мин, диаметр диска – 229 мм, расход абразива – 265 г/мин.

В качестве материала сравнения использовали образец из стали 12Х18Н10Т (ГОСТ 5582-75). Предварительно испытываемую поверхность образцов шлифовали на шлифовальной шкурке с зернистостью P2500. По окончании испытаний измеряли потерю массы образцов путем их взвешивания на аналитических весах ЛВ 210-А (ООО «Сартогосм») с точностью измерения 0,1 мг.

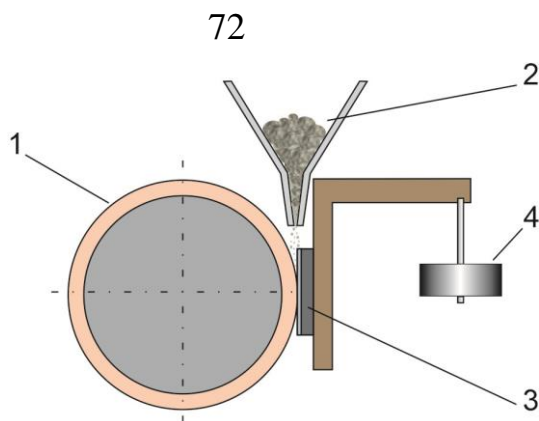


Рисунок 2.7 – Схема испытаний покрытий на износостойкость в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы: 1 – обрешиненный диск; 2 – емкость с абразивом; 3 – образец; 4 – груз

Относительную износостойкость образцов рассчитывали по формуле 2.2:

$$I_{\text{отн}} = \frac{g_{\text{э}} \rho_{\text{п}}}{g_{\text{п}} \rho_{\text{э}}} \quad (2.2)$$

где $g_{\text{э}}$ и $g_{\text{п}}$ – значения потери массы материала сравнения и образцов покрытий, г; $\rho_{\text{э}}$ и $\rho_{\text{п}}$ – плотность материала сравнения и покрытий, г/см³. Значения относительной износостойкости испытываемых материалов представлены с доверительным интервалом (при доверительной вероятности 95 %) по результатам испытаний пяти образцов.

2.4.6 Испытания покрытий на царапание алмазным индентором Берковича (скретч тест)

Проведены испытания царапанием (англ. *scratch testing*) посредством алмазного наконечника Берковича с использованием сканирующего нанотвердомера «НаноСкан 4D+» (ФГБНУ ТИСНУМ, Россия) покрытий из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ при комнатной температуре. На полированную поверхность покрытий наносили пять царапин длиной 100 мкм. Испытания проводили при возрастающей нагрузке от 10 мН до 100 мН при скорости нагружения 10 мН/с. Время выдержки при максимальной нагрузке составляло 1 с. Перемещение индентора (угол при вершине 65,3°, радиус закругления около 200 нм) происходило со скоростью 5 мкм/с. Исследование морфологии лунки изнашивания проводили с помощью 3D-системы

оптического профилометра *Contour GT-K1* (*Bruker Nano GmbH*, Германия), что позволило оценить объем изношенного материала. Средние значения объема изношенного материала представлены с доверительным интервалом (при доверительной вероятности 95 %).

2.4.7 Испытания материалов в условиях сухого трения скольжения

Испытания на сухое трение скольжения с возвратно-поступательным движением проводили на универсальной машине трения *UMT-2* (*Bruker Nano GmbH*, Германия) согласно *ASTM G133A* при комнатной температуре (298 К) с использованием схемы «шар - плоскость» с не вращающимся шариком (рисунок 2.8).

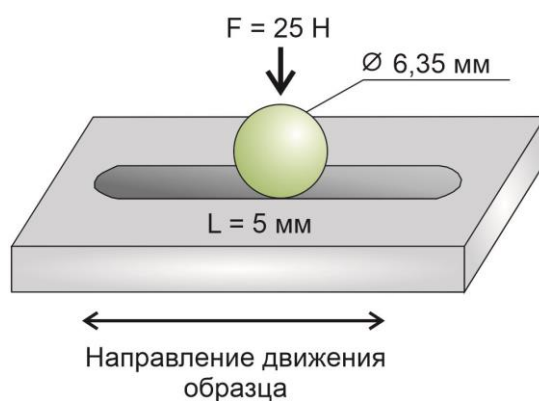


Рисунок 2.8 – Схема процесса испытания образцов на сухое трение с возвратно-поступательным движением

В качестве контртела и материала сравнения использовали твердосплавные шарики (ВК6) диаметром 6,35 мм и нержавеющей сталь (12Х18Н10Т, ГОСТ 5582-75), соответственно. Испытаниям подвергали поверхность образцов после шлифования на алмазных кругах и полирования с использованием коллоидной суспензии оксида кремния (размер абразива 0,03 мкм). Использовали следующие параметры испытаний: длина перемещения – 5 мм, скорость скольжения – 5 мм/с, прилагаемая нагрузка на контртелo – 25 Н, общее расстояние скольжения – 100 м. Исследование поверхности трения проводили с помощью оптической 3D-системы *Contour GT-K1* (*Bruker Nano GmbH*, Германия) для определения объема изношен-

ного материала. Значения объема изношенного материала испытываемых образцов представлены с доверительным интервалом (при доверительной вероятности 95 %) по результатам испытаний пяти образцов.

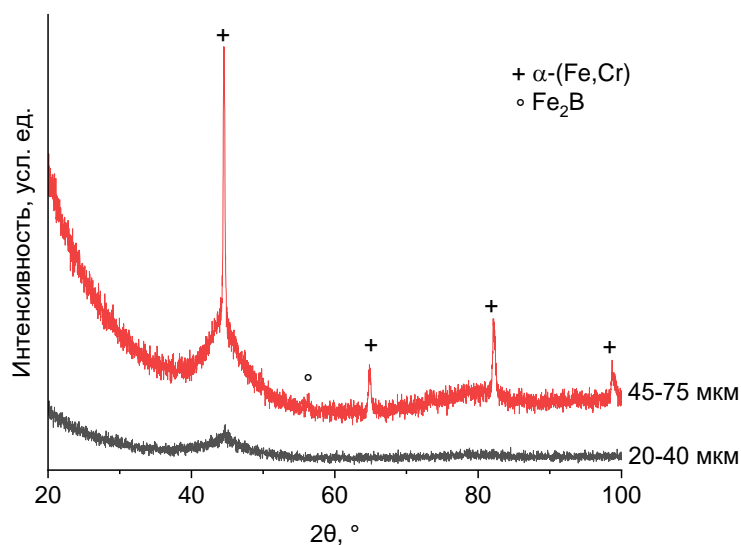
ГЛАВА 3 СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ ПОРОШКОВ

Fe-Cr-Nb-B

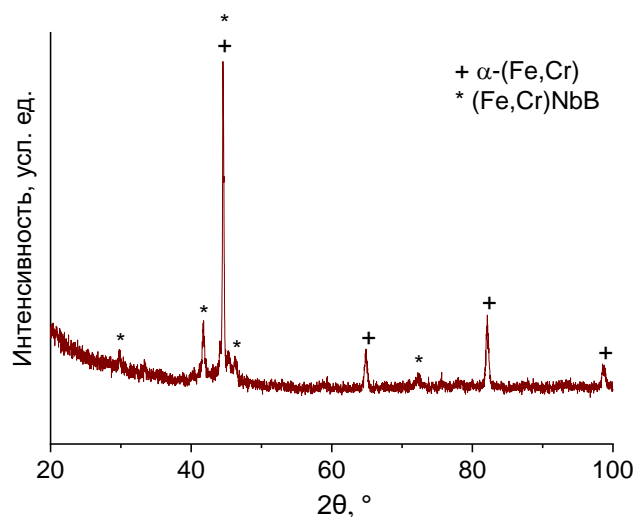
Одна из основных задач исследования заключалась в подборе технологических параметров детонационного напыления, позволяющих формировать покрытия с аморфной фазой. При выполнении работы реализованы две серии экспериментов. В первой серии варьируемым параметром являлся объем ацетиленокислородной взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 35 % до 70 % от объема ствола детонационной установки. Во второй серии варьировали молярное соотношение компонентов взрывчатой смеси O_2/C_2H_2 от ≈ 1 до 2,0. По результатам исследования покрытий, полученных в двух сериях экспериментов, определены параметры детонационного напыления, позволяющие формировать покрытия с аморфной фазой. В рамках диссертационной работы также проводили эксперименты по электроискровому спеканию порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с высоким содержанием аморфной фазы при варьировании температуры спекания 500 °C и 600 °C.

3.1 Характеристики порошковых материалов

Рентгенограммы порошков сплавов представлены на рисунке 3.1. Широкое дифракционное гало на рентгенограммах ($2\theta = 40...50^\circ$) порошков сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ указывает на наличие аморфной фазы (рисунок 3.1, а). Содержание кристаллической фазы, определенное методом Ритвельда, в исходных порошках сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции менее 45 мкм, 20...40 мкм и 45...75 мкм составляет менее 5 масс. %, ~ 5 масс. % и ~ 31 масс. %, соответственно. Установлено, что содержащиеся в данных порошках нанокристаллы, распределенные в аморфной матрице, соответствуют по фазовому составу α -Fe(Cr) (и Fe_2B для фракции 45...75 мкм). Порошок сплава $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм имеет кристаллическую структуру и состоит из нанокристаллов α -Fe(Cr) и $(FeCr)NbB$ (рисунок 3.1, б) [218, 219].



а



б

Рисунок 3.1 – Рентгенограммы исходных порошков сплавов: а – $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм и 20...40 мкм; б – $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм

Микрофотографии поверхности и поперечного сечения частиц порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ представлены на рисунке 3.2. Частицы имеют сферическую форму и гладкую поверхность, что характерно для порошковых материалов, полученных методом газового распыления. Некоторые частицы имеют прикрепленные частицы-сателлиты меньших размеров (рисунок 3.2, а) [220]. Дендритная структура у поверхности частиц порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм свидетельствует о частичной кристаллизации порошка в

процессе газового распыления (рисунок 3.2, б). С уменьшением размера частиц сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ скорость их охлаждения увеличивается, что приводит к формированию порошка с меньшим содержанием кристаллической фазы (рисунок 3.2, в) [82]. В объеме частиц $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм видны границы зерен, что указывает на полную кристаллизацию сплава в процессе получения порошка (рисунок 3.2, г).

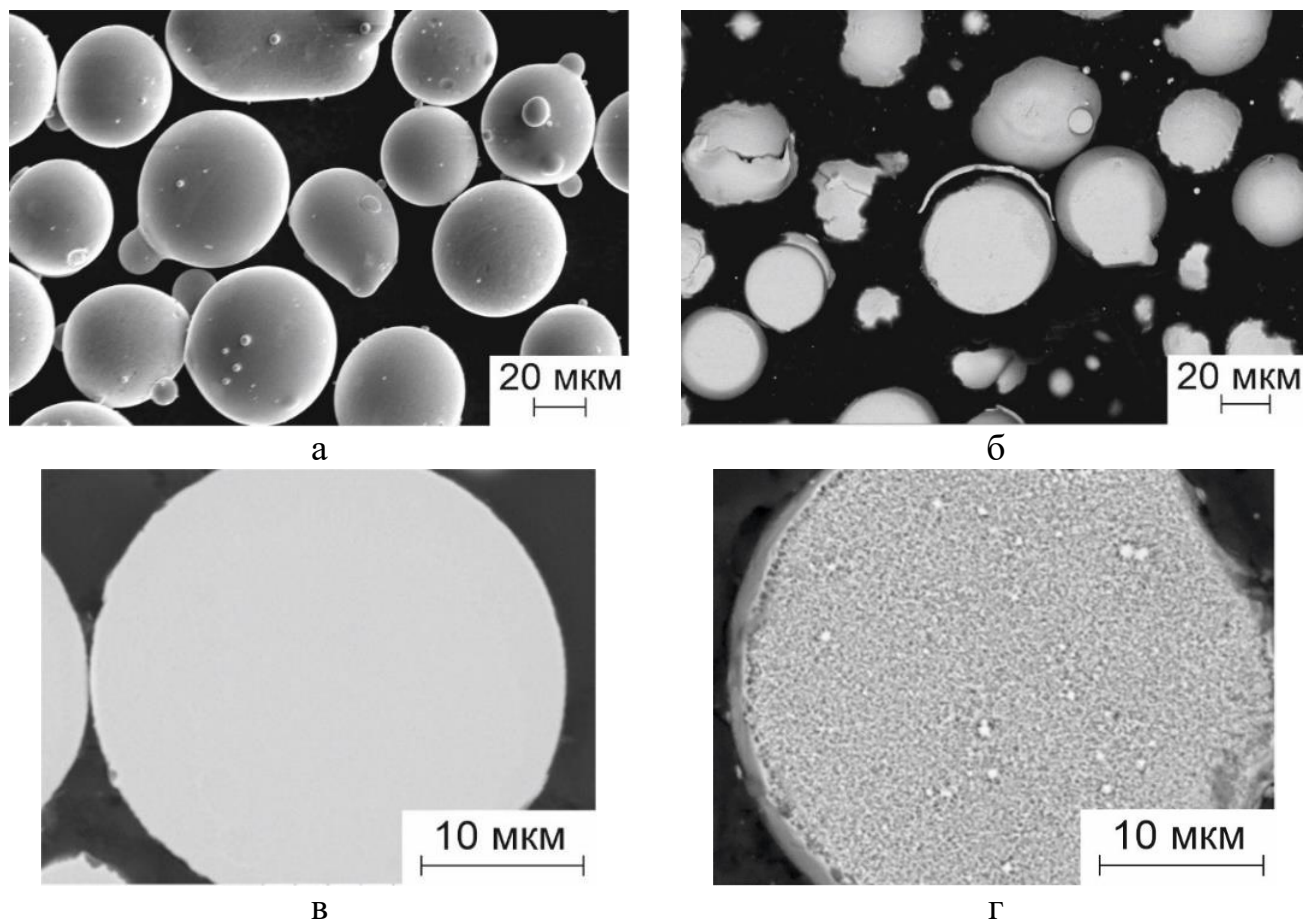


Рисунок 3.2 – Результаты исследования морфологии и микроструктуры исходных порошков сплавов на основе железа: а, б – морфология и микроструктура порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм; в – микроструктура порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 20...40 мкм; г – микроструктура порошка сплава $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм

Результаты исследования фазового состава и микроструктуры порошков свидетельствуют о низкой стеклообразующей способности сплава $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$,

что связано со снижением количества бора. Бор относится к химическим элементам, которые увеличивают стеклообразующую способность сплавов [221–223].

Анализ кривых, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, позволил выявить процессы стеклования и кристаллизации сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (рисунок 3.3). Установлено, что стеклование и кристаллизация сплава протекают при температурах $T_g = 521$ °C и $T_x = 573$ °C, соответственно (таблица 3.1). Стоит отметить, что методом ДСК фактически определяется не температура стеклования сплава при высоких скоростях охлаждения, а температура его «расстеклования» при малой скорости нагрева. Четверной сплав $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ имеет высокую стеклообразующую способность с широкой областью «переохлажденной жидкости» ($\Delta T = T_x \dots T_g$), равной 52 °C. Например, сплавы $Fe_{81}Si_{1,9}B_{5,7}P_{11,4}$, $Fe_{67}Nb_4Si_5B_{14}$ и $Fe_{48}Mo_{14}Cr_{15}Y_2C_{15}B_6$ имеют ΔT равную 32 °C, 45 °C и 69 °C, соответственно [86, 224, 225]. Плавление сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (T_s) наблюдается при 1169 °C. Вследствие кристаллической природы порошка сплава $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ процессы стеклования и кристаллизации на ДСК кривых не наблюдались. Сплав начинает плавиться (T_s) при температуре 1188 °C. Пикнометрическая плотность сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ составляет 7,58 г/см³ и 7,62 г/см³, соответственно [218, 219].

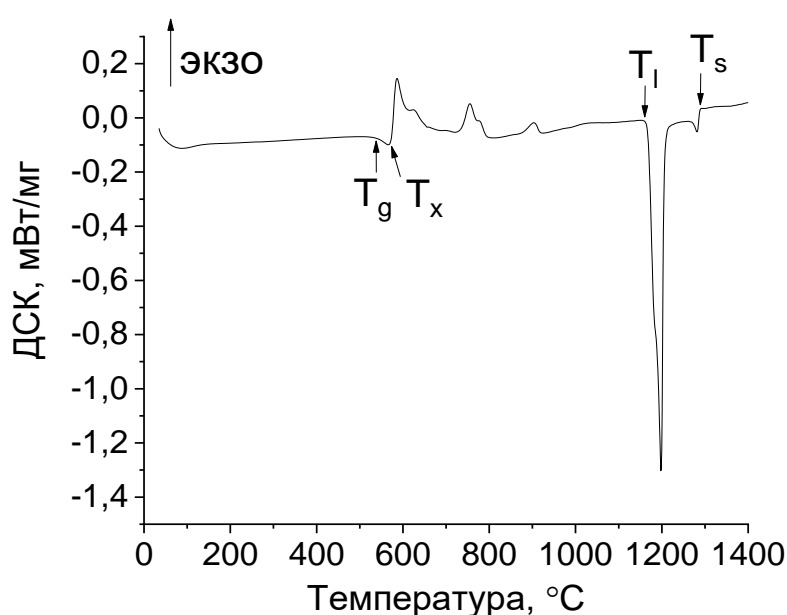


Рисунок 3.3 – Кривая ДСК порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции <45 мкм

Таблица 3.1 – Результаты исследования термических характеристик порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ с размером частиц менее 45 мкм методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Химический состав сплава	$T_g, ^\circ C$	$T_x, ^\circ C$	$T_s, ^\circ C$
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$	521	573	1169
$Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$	–	–	1188

На рисунке 3.4 представлены диаграммы распределения частиц порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции менее 45 мкм, 20...40 мкм и 45...75 мкм по размерам.

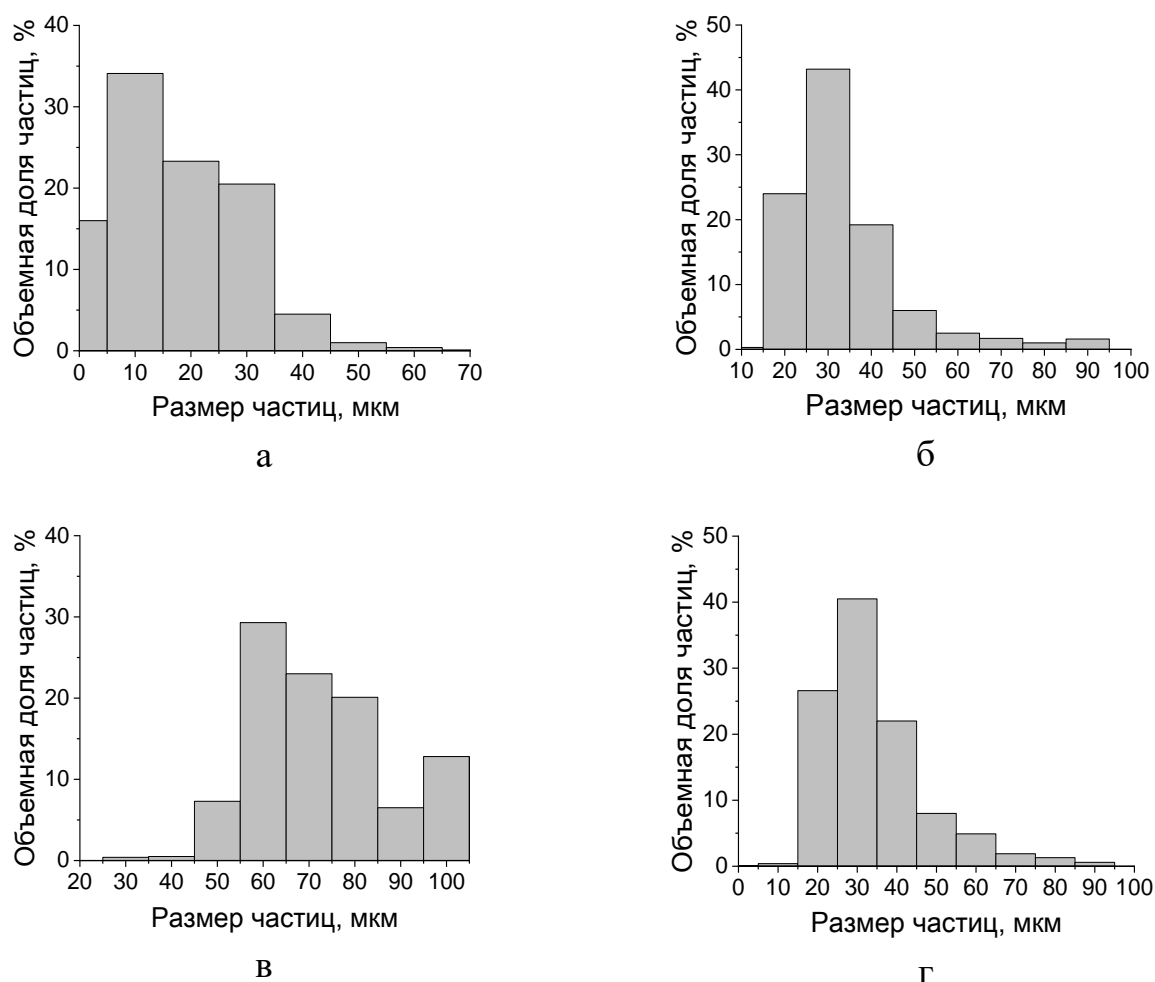


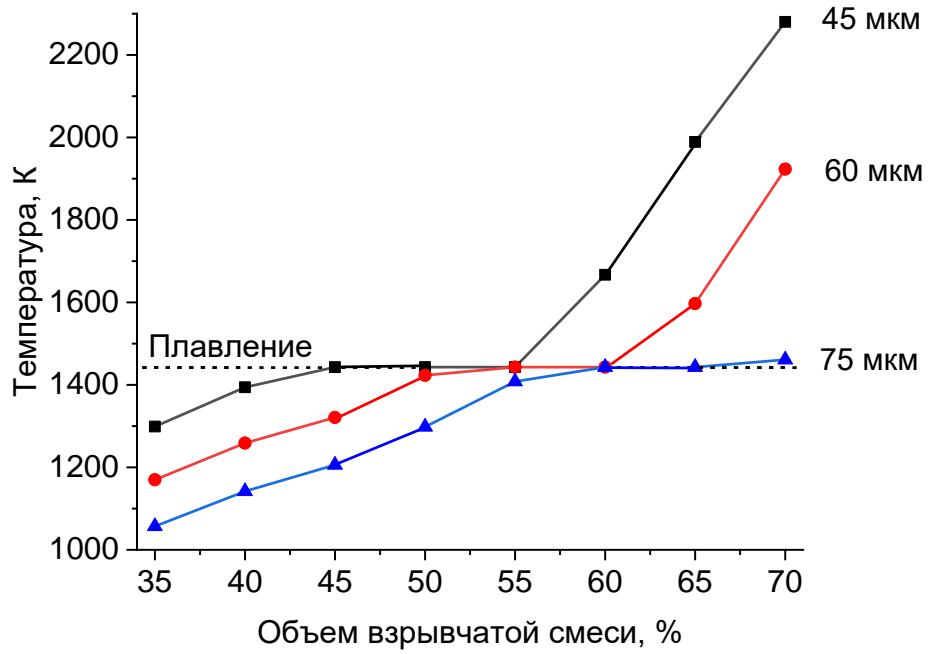
Рисунок 3.4 – Диаграммы распределения частиц порошков сплавов системы

$Fe-Cr-Nb-B$ по размерам: а – $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции менее 45 мкм;
б – $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 20...40 мкм; в – $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм;
г – $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм

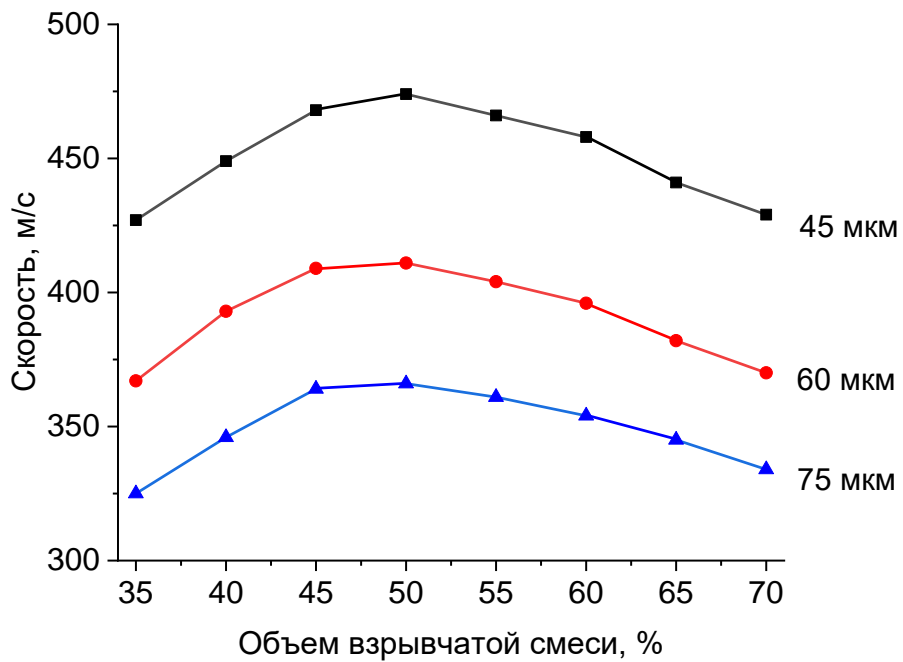
3.2 Обоснование выбора параметров детонационного напыления покрытий.

Расчет температур и скоростей частиц в процессе напыления

Для выбора режимов детонационного напыления покрытий *Fe-Cr-Nb-B* проведен теоретический анализ процесса напыления порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм с помощью программы *LIN* при варьировании объема взрывчатой смеси и молярного соотношения компонентов ацетиленокислородной газовой смеси [218]. Результаты расчета температур и скоростей частиц размером 45 мкм, 60 мкм и 75 мкм при варьировании объема ацетиленокислородной взрывчатой смеси эквимольного состава ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 35 % до 70 % с шагом в 5 % представлены на рисунке 3.5. Пунктирной линией на рисунке 3.5, а обозначена температура солидуса сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (1442 К), которая принята за температуру плавления в расчетах. Результаты расчетов показывают, что при заполнении ствола газовой смесью на 35 % от ствола установки частицы находятся в нагретом состоянии и их скорость мала для формирования качественных покрытий. При использовании объема взрывчатой смеси, равного 45 % от объема ствола, только частицы размером 45 мкм достигают температуры плавления, а скорости всех частиц данной фракции приближаются к максимуму. Увеличение объема взрывчатой смеси до 50 % приводит к проплавлению частиц размером 45 мкм и 60 мкм. Данный объем взрывчатой смеси соответствует максимуму скорости на кривых зависимости «скорость частиц - объем взрывчатой смеси» для частиц 45 мкм, 60 мкм и 75 мкм (рисунке 3.5, б). Все частицы достигают температуры плавления при использовании объема взрывчатой смеси, равного 55 %. Применение 60...70 % заряда взрывчатой смеси способствует нагреву частиц до температур, значительно превышающих температуру плавления сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$. Соударение перегретых частиц с подложкой способствует их разбрызгиванию, что приводит к увеличению пористости покрытий [226]. Снижения скорости частиц при увеличении объема взрывчатой смеси от 50 % до 70 % связано с особенностями детонации газовой смеси в стволе, используемого для напыления покрытий.



а

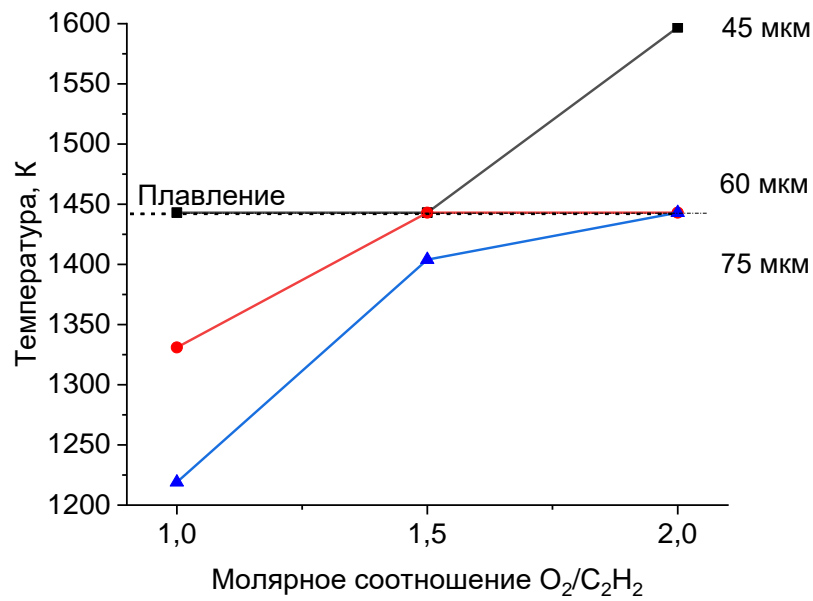


б

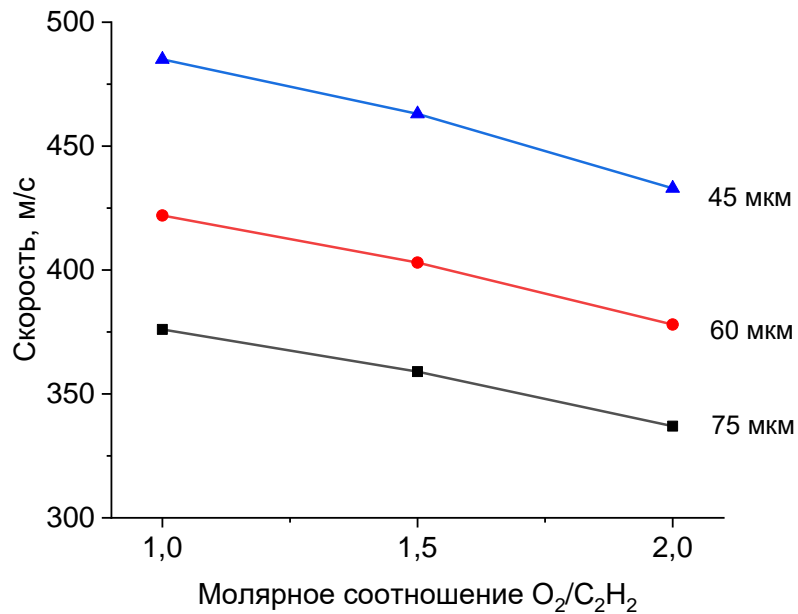
Рисунок 3.5 – Результаты расчета температур и скоростей частиц сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм в процессе детонационного напыления на выходе из ствола установки при варьировании объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$): а – температура частиц; б – скорость частиц; расчеты проводили с учетом плавления сплава при температуре 1442 К (горизонтальная кривая на (а))

С учетом представленных выше результатов проведен теоретический анализ процесса напыления порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при постоянном заряде взрывчатой смеси, равном 55 % (от объема ствола установки), и варьировании молярного соотношения компонентов ацетиленокислородной взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 = \approx 1; 1,5$ и $2,0$) [227]. Результаты расчетов температур частиц (рисунок 3.6, а) показывают, что частицы размером 45 мкм достигают температуры плавления при молярном соотношении $O_2/C_2H_2 \approx 1$. Частицы размером 60 мкм и 75 мкм достигают температуры плавления при $O_2/C_2H_2 = 1,5$ и при $O_2/C_2H_2 = 2,0$, соответственно. Наибольшая скорость частиц фракции 45...75 мкм наблюдается при соотношении $O_2/C_2H_2 \approx 1$ (рисунке 3.6, б). Стоит так же учесть, что при увеличении молярного соотношения O_2/C_2H_2 в продуктах детонации увеличивается количество атомарного кислорода, который может способствовать окислению частиц в процессе напыления [214]. На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что для формирования качественных покрытий с низким содержанием кристаллической фазы из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм, следует использовать соотношение $O_2/C_2H_2 \approx 1$. Как показано в работе [228], покрытия, формируемые из деформированных расплавленных частиц, по качеству выше, чем полученные из частиц, нагретых ниже или значительно выше температуры плавления, с точки зрения когезионной прочности сплетов друг с другом, прочности соединения покрытий с подложкой и пористости [229]. Из представленного анализа можно сделать предварительный вывод о том, что применение зарядов 50...60 % ацетиленокислородной взрывчатой смеси эквимольного состава позволит сформировать качественные покрытия с аморфной структурой из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 45...75 мкм.

Для проверки параметров детонационного напыления, подобранных в рамках теоретического анализа, проведены эксперименты по напылению порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при варьировании заряда взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) в диапазоне 40...70 % от объема ствола [230]. В процессе напыления в ствол инжесктировалась одна «порция» порошка (≈ 28 мг).



а



б

Рисунок 3.6 – Результаты расчета температур и скоростей частиц сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм в процессе детонационного напыления на выходе из ствола установки при варьировании молярного соотношения компонентов O_2/C_2H_2 от ≈ 1 до 2,0: а – температура частиц; б – скорость частиц; расчеты проводили с учетом плавления сплава при температуре 1442 К (горизонтальная кривая на (а))

На рисунке 3.7 представлена морфология поверхности монослоя, формируемого за один выстрел. Для данной серии покрытий определяли коэффициент использования порошка (КИП), который играет важную роль при выборе режима детонационного напыления. Данный коэффициент является косвенной характеристикой степени проплавления напыляемого материала и определяется (в %) как отношение массы покрытия к массе порошка, инжектируемого в ствол за один выстрел.

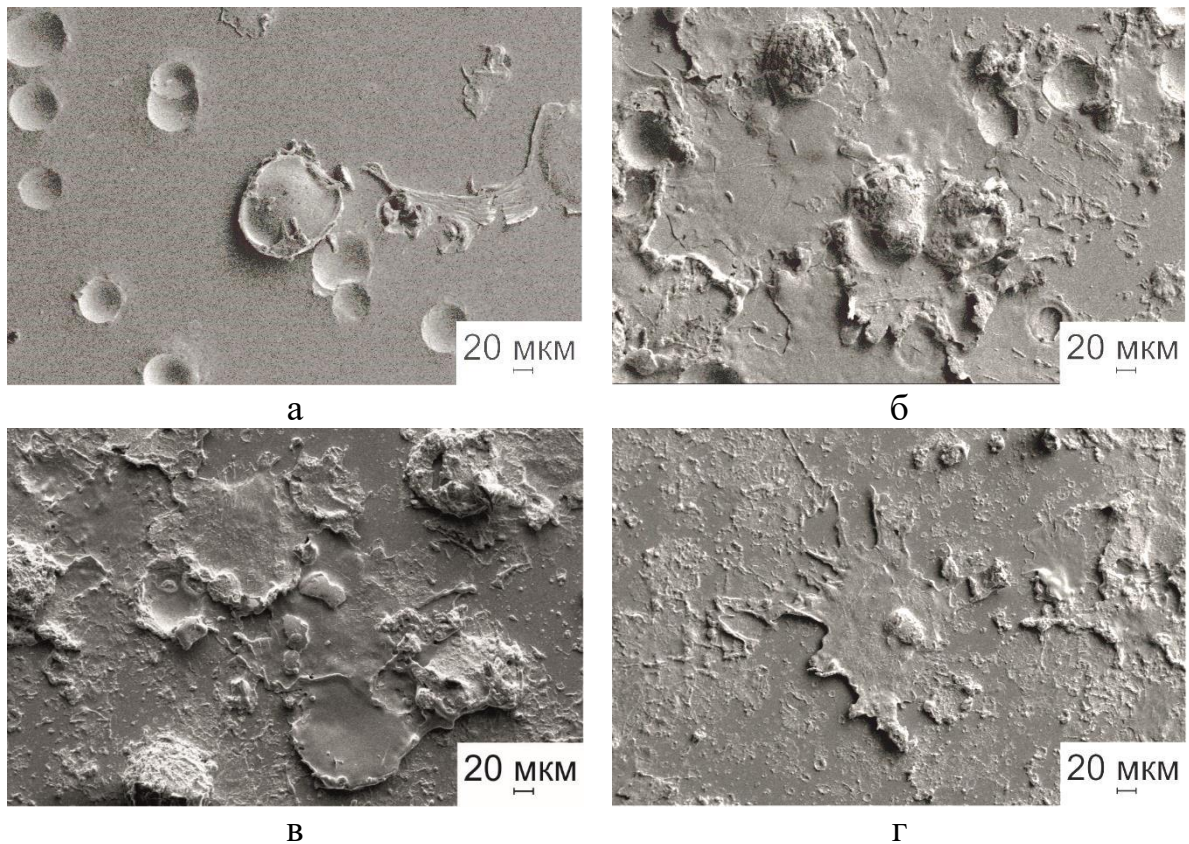
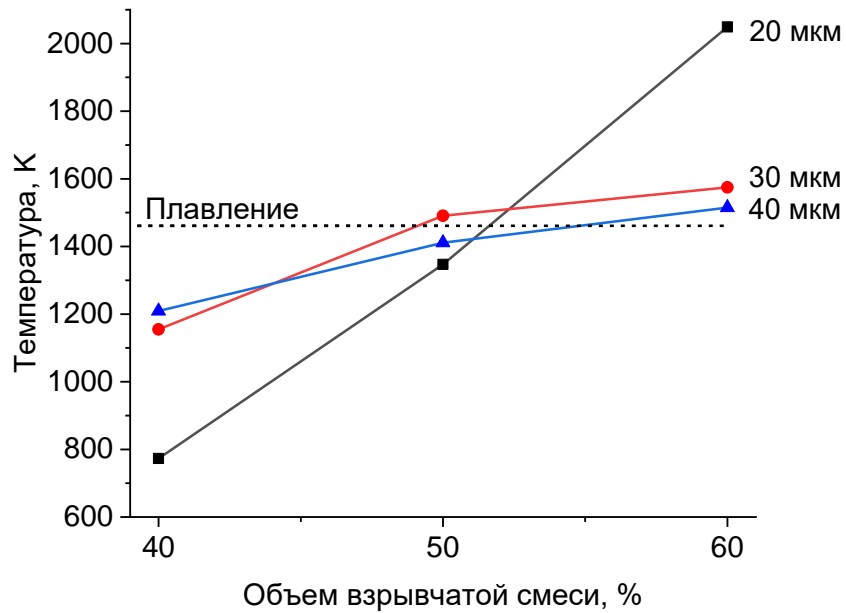


Рисунок 3.7 – Морфология поверхности монослоев, формируемых за один выстрел порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$; покрытия получены при варьировании заряда взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$): а – 40 %; б – 50 %; в – 60 %; г – 70 %

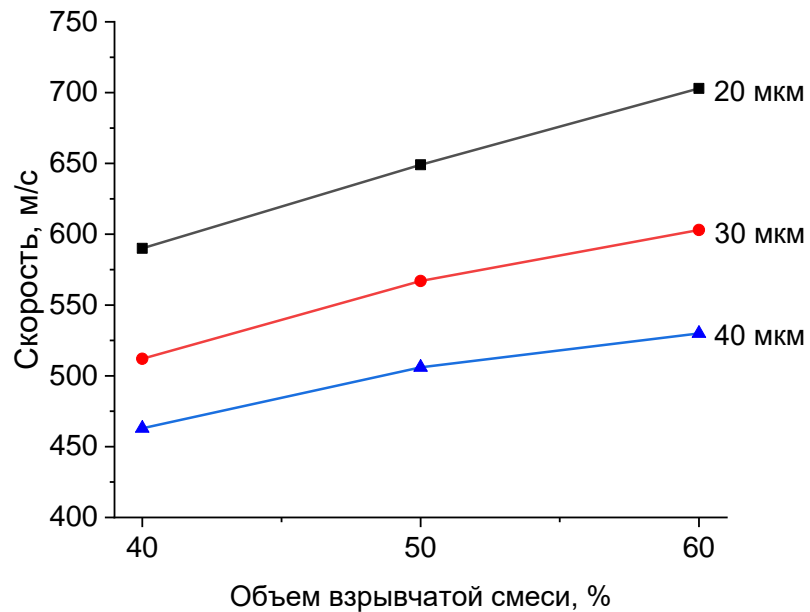
При использовании заряда взрывчатой смеси, равного 40 %, монослой формируется за счет осаждения на подложку нагретых деформированных частиц, имеющих температуру ниже температуры плавления (рисунок 3.7, а). На поверхности подложки видны вмятины – следы деформации, образовавшиеся в результате рикошетирования крупных частиц, которые имели температуру значительно

меньше температуры плавления сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$. Данное покрытие имеет КИП около 43 %. Наличие большого числа сплетов, полученных в результате соударения с подложкой частично и полностью расплавленных частиц, свидетельствует о том, что объема взрывчатой смеси, равного 50 % и 60 % (от объема ствола установки), достаточно для нагрева основного объема порошка фракции 45...75 мкм до температур, близких к температуре плавления сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (рисунок 3.7, б–в). Это также подтверждается повышением значения КИП от 43 % при заряде 40 % до 64 % и 58 % при зарядах 50 % и 60 %, соответственно. Снижение КИП до 37 % у покрытий, напыляемых с использованием объема взрывчатой смеси, равного 70 %, происходит из-за потери напыляемого материала при разбрызгивании в момент соударения частиц с подложкой, что связано со значительным их нагревом (рисунок 3.7, г). Результаты исследования морфологии поверхности полученных монослоев из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 45...75 мкм согласуются с результатами расчета температур и скоростей частиц сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с использованием программы *LIN*, представленных на рисунке 3.5 [230].

В рамках диссертационной работы проведен анализ процесса детонационного напыления порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм (рисунок 3.8–3.9) и порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$ при использовании ацетиленокислородной газовой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$). В расчетах учитывались плотности и температуры плавления сплавов *Fe-Cr-Nb-B* и оксида алюминия [219, 231]. Температуры и скорости частиц сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ размером 20 мкм, 30 мкм и 40 мкм в точке выхода из ствола установки рассчитаны для зарядов взрывчатой смеси 40...60 % от объема ствола. Стоит отметить, что, вследствие близких значений плотности и температуры солидуса сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$, расчетные значения скоростей и температур частиц также имеют близкие значения. Расчеты показывают, что при заряде взрывчатой смеси 40 % от объема ствола установки частицы фракции 20...40 мкм не достигают температуры плавления (рисунок 3.8–3.9, а).

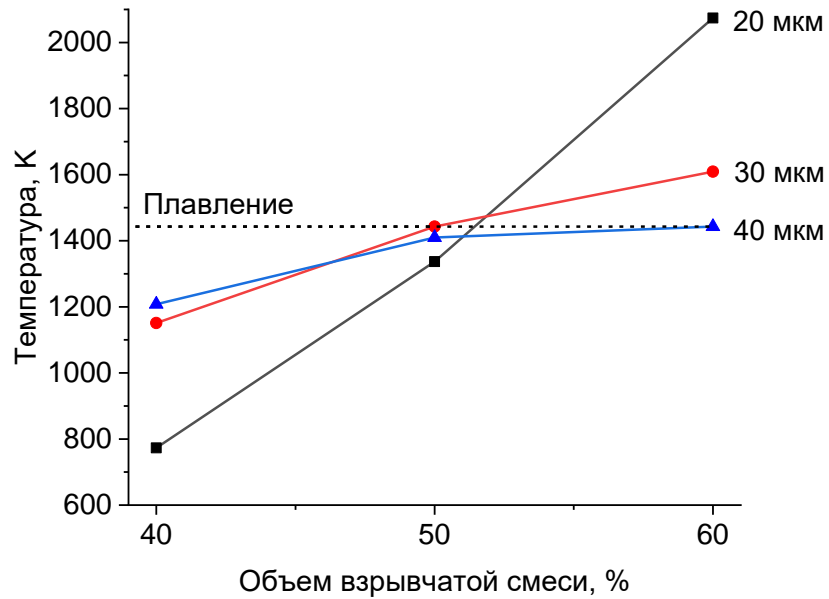


а

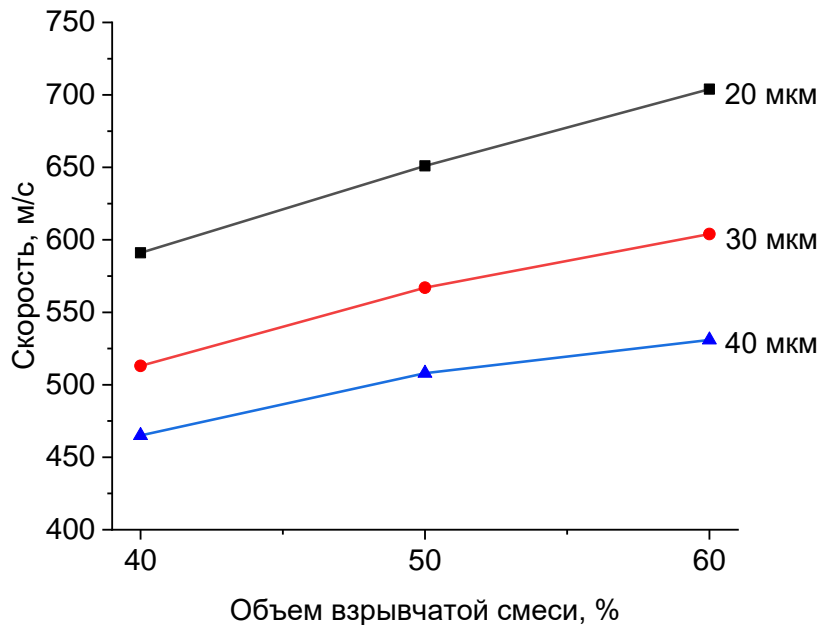


б

Рисунок 3.8 – Результаты расчета температур и скоростей частиц сплава $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм в процессе детонационного напыления на выходе из ствола установки при варьировании объема взрывчатой смеси от 40 % до 60 %: а – температура частиц; б – скорость частиц; расчеты проводили с учетом плавления сплава при температуре 1461 К (горизонтальная кривая на (а))



а



б

Рисунок 3.9 – Результаты расчета температур и скоростей частиц сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 20...40 мкм в процессе детонационного напыления на выходе из ствола установки при варьировании объема взрывчатой смеси от 40 % до 60 %: а – температура частиц; б – скорость частиц; расчеты проводили с учетом плавления сплава при температуре 1442 К (горизонтальная кривая на (а))

При использовании заряда взрывчатой смеси 50 % все частицы имеют температуру близкую к температуре плавления сплавов *Fe-Cr-Nb-B*. При заряде взрывчатой смеси 60 % от ствола детонационной установки частицы размером 30 мкм и 40 мкм находятся в расплавленном состоянии, а частицы размером 20 мкм в перегретом до температур, значительно превышающих температуру плавления сплавов *Fe-Cr-Nb-B*. Из рисунков 3.8–3.9, б видно, что скорости частиц увеличиваются с увеличением заряда взрывчатой смеси. Частицы, ударяющиеся о подложку с высокими скоростями, образуют более тонкие сплеты, что создает условия для более высокой скорости их охлаждения и формирования покрытий с бóльшим содержанием аморфной фазы [219].

Для детонационного напыления порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$ проведены расчеты температур и скоростей частиц оксида алюминия и аморфного сплава при постоянном объеме (50 % от объема ствола установки) ацетиленокислородной газовой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$), так как именно при данном заполнении ствола все частицы сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 20...40 мкм имеют температуру, близкую к температуре плавления. Результаты расчета температур и скоростей частиц сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и оксида алюминия представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Расчетные значения температур и скоростей частиц сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и Al_2O_3 на выходе из ствола при использовании 50 % заряда взрывчатой смеси $O_2/C_2H_2 \approx 1$ для частиц размером 20 мкм, 30 мкм и 40 мкм; температуры плавления Al_2O_3 и $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, принятые для расчетов, составляли 2319 К и 1442 К, соответственно; плотности сплава на основе железа и оксида алюминия равны 7,58 г/см³ и 3,95 г/см³, соответственно

Размер частиц, мкм	Al_2O_3		$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$	
	Температура, К	Скорость, м/с	Температура, К	Скорость, м/с
20	786	771	1337	651
30	681	717	1443	567
40	917	631	1362	483

При напылении порошковых смесей частицы оксида алюминия имеют значительно более высокую скорость по сравнению с частицами аморфного сплава, что связано с меньшей плотностью Al_2O_3 . Частицы керамического порошка размером 20 мкм, 30 мкм и 40 мкм имеют скорость 771 м/с, 717 м/с и 631 м/с, соответственно. Расчетные значения скоростей частиц Al_2O_3 на ~ 100 м/с превышают расчетные скорости частиц $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ тех же размеров. При выбранных режимах напыления композиционных покрытий частицы сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ расплавляются, а частицы Al_2O_3 того же размера плавлению не подвергаются. Твердое состояние и высокая скорость частиц оксида алюминия в процессе напыления могут способствовать их рикошетированию и дроблению при соударении с подложкой, что может сопровождаться снижением количества и размера частиц Al_2O_3 в готовых покрытиях по сравнению с исходной порошковой смесью [231].

3.3 Особенности структуры покрытий, сформированных методом детонационного напыления, и объемных материалов, полученных методом электроискрового спекания, из порошков сплавов $Fe-Cr-Nb-B$

Результаты исследований методами оптической металлографии и растровой электронной микроскопии, а также данные рентгенофазового анализа позволили выявить влияние параметров детонационного напыления на структуру и фазовый состав покрытий $Fe-Cr-Nb-B$.

Общей особенностью покрытий системы $Fe-Cr-Nb-B$, полученных из порошков различных фракций, является слоистая (ламеллярная) структура, характерная для газотермически напыленных слоев. Данная структура образуется из нагретых вплоть до расплавления и деформированных частиц порошка (сплетов). Ламеллярная структура формируется за счет последовательного осаждения на подложку большого количества частиц. В процессе напыления порошков различного химического состава в покрытиях могут *in-situ* формироваться оксиды, нитриды, интерметаллиды [232, 233] и другие химические соединения, образующиеся в ходе реакции нагретых частиц и продуктов детонации.

3.3.1 Фазовый состав и структура покрытий из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученных методом детонационного напыления при варьировании заряда взрывчатой смеси и соотношения компонентов ацетиленокислородной смеси

Покрытия толщиной 100...250 мкм из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм сформированы на подложках из стали марки 12X18Н10Т. Микрофотографии поперечного сечения и рентгенограммы покрытий, полученных детонационным напылением при варьировании объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 35 % до 70 % от объема ствола установки, представлены на рисунке 3.10 и рисунке 3.11, соответственно [218]. При увеличении заряда взрывчатой смеси происходит уменьшение толщины покрытий, что связано с большей степенью проплавления частиц порошка вследствие увеличения их температуры. Характерной особенностью рентгенограмм покрытий, полученных в широком диапазоне зарядов взрывчатой смеси (35...70 % от объема ствола), является наличие широкого дифракционного гало на углах $2\theta = 40...50^\circ$, которое указывает на наличие аморфной фазы (рисунок 3.11). Помимо результатов рентгенофазового анализа наличие аморфной фазы в покрытиях $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ подтверждается результатами исследования термических характеристик покрытия, полученного при заряде взрывчатой смеси 70 % (рисунок 3.12) [234]. Для проведения анализа покрытие отделяли от подложки. При нагреве выше $573^\circ C$ на кривой ДСК появляется несколько экзотермических пиков, свидетельствующих о многостадийном процессе кристаллизации, который характерен для аморфных сплавов [235]. Значения температуры стеклования и характер кривой ДСК покрытия согласуются с результатами исследования термических характеристик исходного порошка данного сплава (рисунок 3.3).

Высокая скорость охлаждения является одним из основных условий для аморфизации сплава из жидкого состояния. Порошок сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции менее 45 мкм содержит менее 5 масс. % кристаллической фазы, что связано с высокой скоростью его охлаждения в процессе газового распыления (рисунок 3.3).

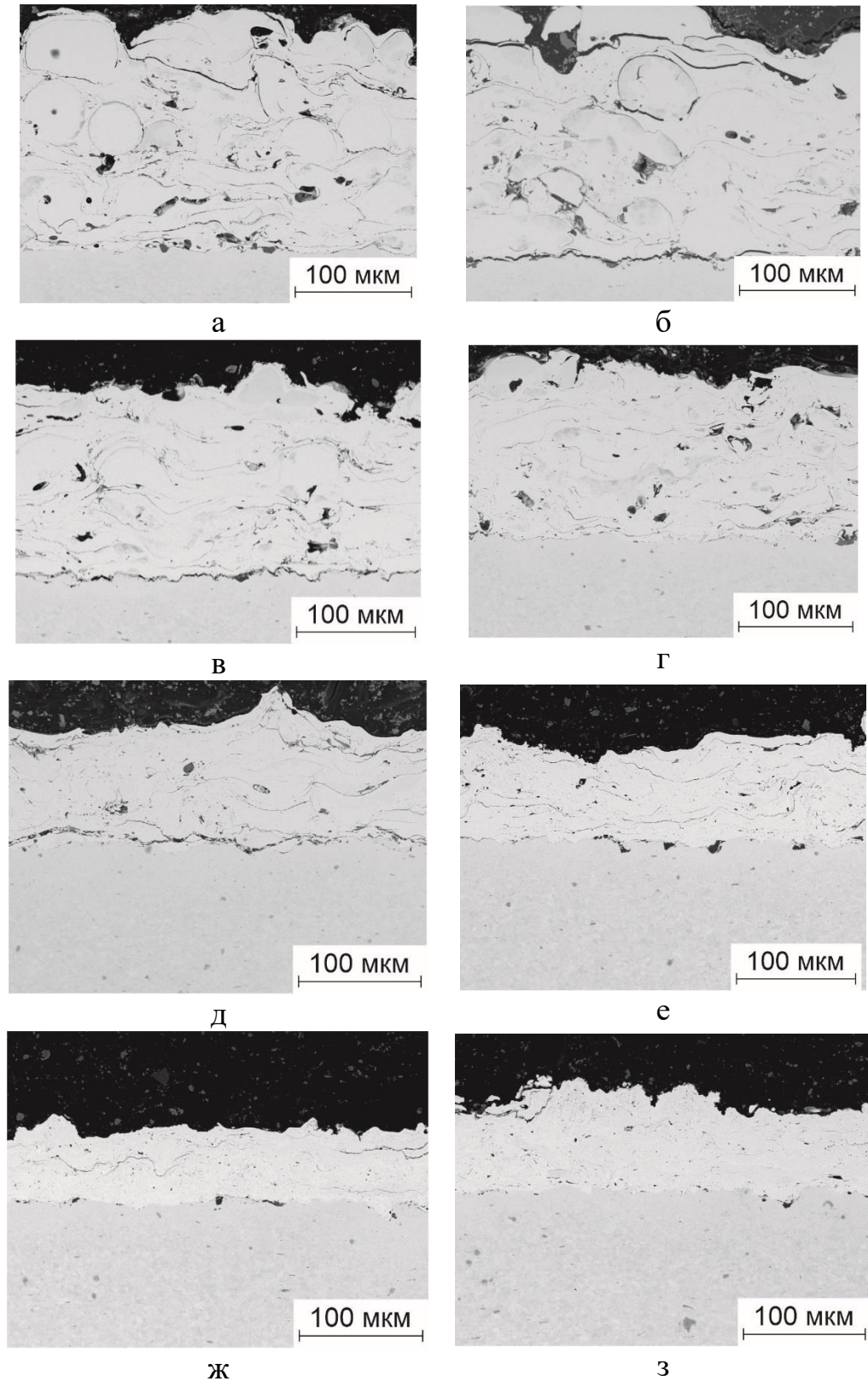


Рисунок 3.10 – Изображения поперечных сечений покрытий толщиной 100...250 мкм, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при варьировании заряда от 35 % до 70 % ($O_2/C_2H_2 \approx 1$): а – 35 %; б – 40 %; в – 45 %; г – 50 %; д – 55 %; е – 60 %; ж – 65 %; з – 70 %

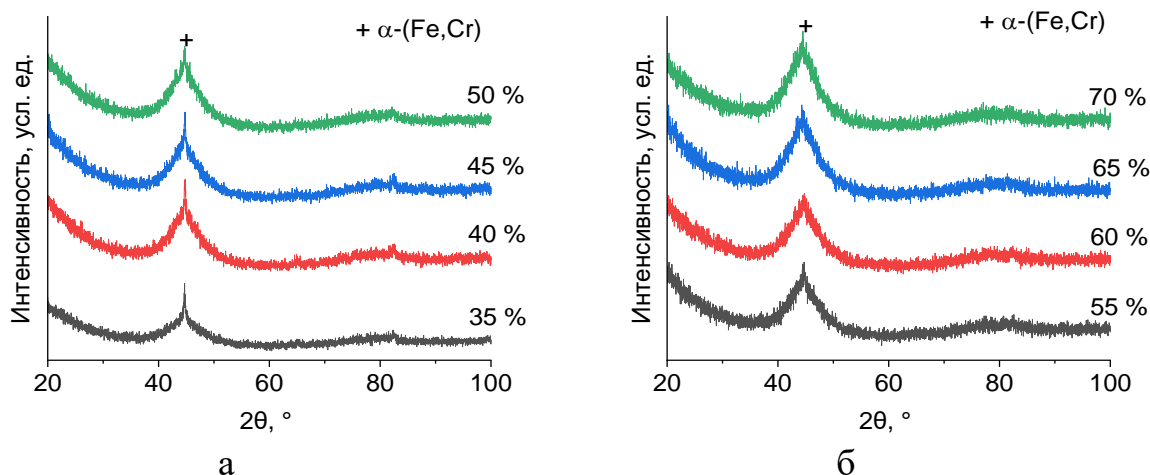


Рисунок 3.11 – Рентгенограммы покрытий толщиной 100...250 мкм, полученных из порошка справа $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при варьировании заряда ацетиленокислородной смеси эквимольного состава от 35 % до 70 % от объема ствола

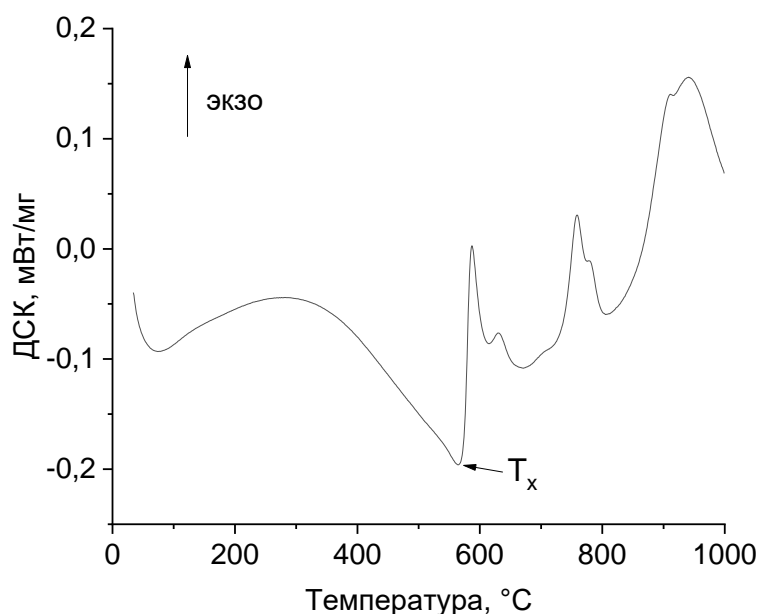


Рисунок 3.12 – Кривая ДСК покрытия, полученного из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм с использованием заряда взрывчатой смеси, равного 70 % от объема ствола

В работе [236] представлены результаты расчета скорости охлаждения частиц сплава на основе железа в процессе газового распыления в струе аргона под высоким давлением. Результаты расчета показали, что частицы размером 50 мкм

охлаждаются со скоростью 10^5 К/с. Для формирования покрытий со структурой металлического стекла скорости охлаждения в процессе детонационного напыления должны быть выше, чем 10^5 К/с. Скорость охлаждения сплетов может быть оценена с использованием характерного времени охлаждения (t), определяемого по формуле:

$$t = h^2 / a, \quad (3.1)$$

где h – толщина сплета (может быть принята равной 15 мкм для частиц диаметром 45 мкм); a – температуропроводность материала, рассчитываемая по формуле:

$$a = k / \rho \cdot c_p, \quad (3.2)$$

где k – теплопроводность, Вт/м·К; ρ – плотность, кг/м³; c_p – теплоемкость, кДж/кг·К [237].

Для расчетов использованы следующие значения теплофизических величин: $k = 10$ Вт/м·К и $c_p = 1$ кДж/кг·К. Плотность сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ составляет 7580 кг/м³. Если в течение характерного времени охлаждения предполагается падение температуры от температуры ликвидуса 1560 К до 760 К, то расчетная скорость охлаждения составляет порядка 10^6 К/с. Полученное значение скорости охлаждения сплетов достаточно для формирования покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с аморфной структурой. Более тонкие сплеты охлаждаются с большей скоростью [218].

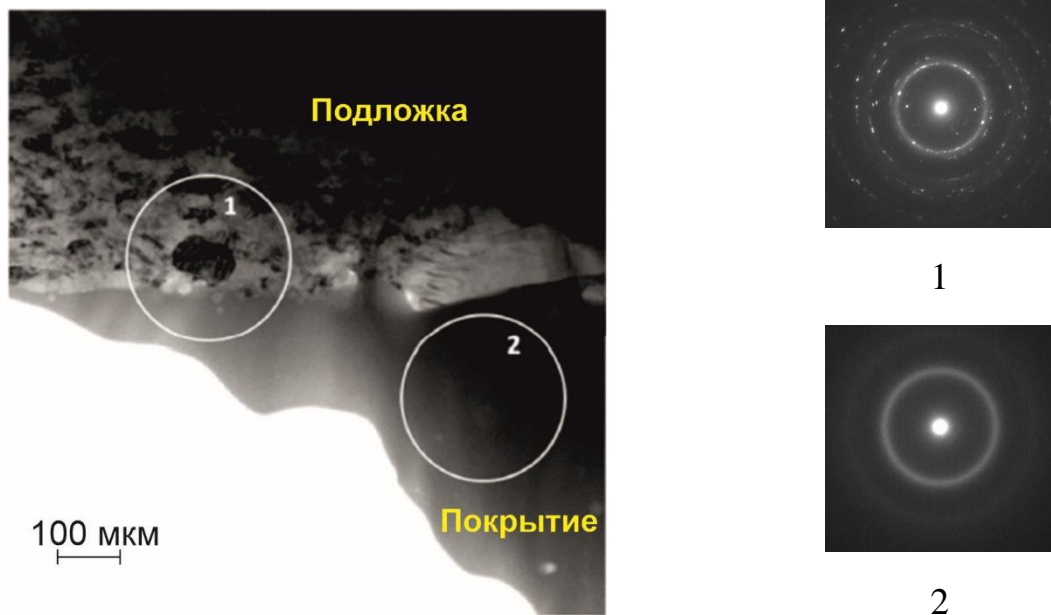
В таблице 3.3 представлены результаты измерения пористости и количественного анализа содержания кристаллической фазы в покрытиях $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$. С увеличением заряда взрывчатой смеси от 35 % до 55 % наблюдается снижение пористости и доли кристаллической фазы (до 1 масс. %) в покрытиях, что связано с увеличением степени термического и динамического воздействия продуктов детонации на напыляемые частицы. Покрытия, полученные при зарядах взрывчатой смеси 55 % и 60 %, имеют наименьшую пористость (1...2 %). Повышение объема взрывчатой смеси от 60 % до 70 % приводит к нагреву напыляемого порошка до температур, значительно превышающих температуру плавления сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$. Это приводит к разбрызгиванию частиц при соударении с подложкой и увеличению пористости покрытий. Результаты оценки скоростей и темпера-

тур частиц сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм согласуются с результатами структурных исследований покрытий из данного порошка [218].

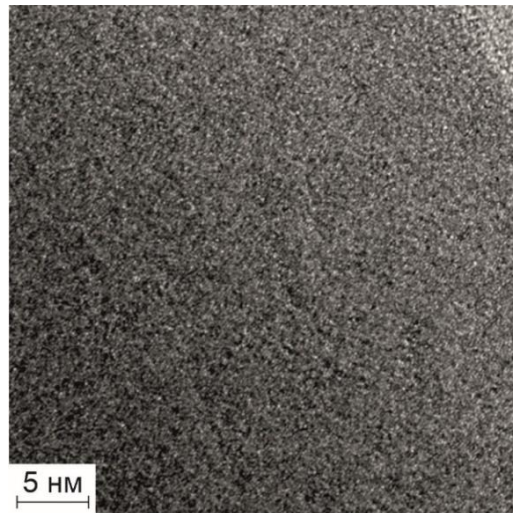
Таблица 3.3 – Результаты оценки пористости и количества кристаллической фазы в покрытиях толщиной 100...250 мкм, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при варьировании заряда ацетиленокислородной смеси эквимольного состава от 35 % до 70 %; результаты измерения пористости представлены с доверительным интервалом; содержание кристаллической фазы представлено со стандартным отклонением

Параметры	Степень заполнения взрывчатой смесью, %							
	35	40	45	50	55	60	65	70
Пористость, %	4,0 ±1,0	3,0 ±0,8	2,5 ±1,0	2,5 ±0,5	1,0 ±0,5	2,0 ±0,5	2,2 ±0,5	2,5 ±0,5
Содержание кристаллической фазы, масс. %	5±0,2	4±0,2	3±0,2	2±0,2	1±0,2	1±0,2	1±0,2	2±0,2

Исследование образца покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного с использованием заряда 60 % взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от объема ствола методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 3.13) подтверждает результаты рентгенофазового анализа. На рисунке 3.13, а представлено изображение тонкой структуры границы раздела «подложка - покрытие» и результаты электронографического анализа выбранных областей (области отмечены окружностями). Электронограммы, полученные с отмеченных зон, подтверждают кристаллическую природу подложки и аморфную структуру покрытия. Покрытие имеет хорошо различимую границу раздела с подложкой. Изображение материала покрытия, полученное с высоким разрешением (рисунок 3.13, б), является убедительным доказательством наличия аморфной фазы в покрытиях. Кристаллизация частиц в процессе напыления происходит только в межсплетовых областях, химический состав которых соответствует сплаву $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (рисунок 3.14) [218].

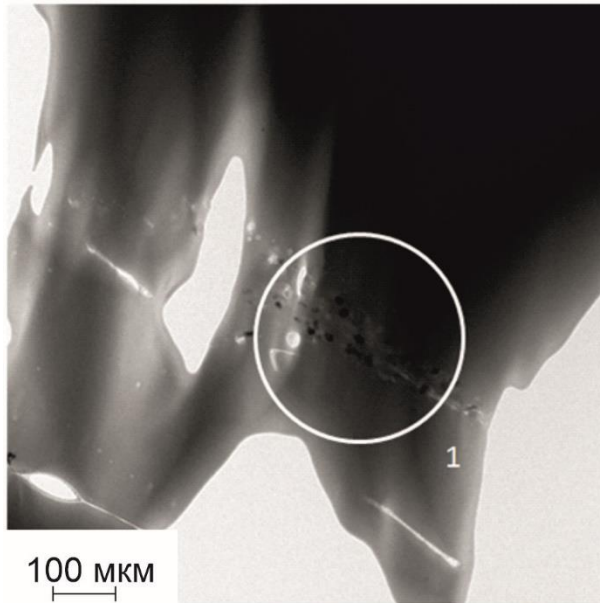


а

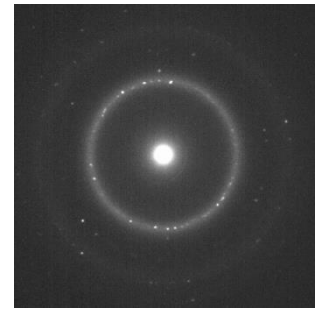


б

Рисунок 3.13 – Светлопольное изображение области «подложка–покрытие» $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и картины дифракции электронов, полученных с выбранных участков 1 и 2 (а) и изображение структуры покрытия, полученное с высоким разрешением (б); покрытие сформировано при заряде 60 % ацетиленокислородной смеси эквимольного состава

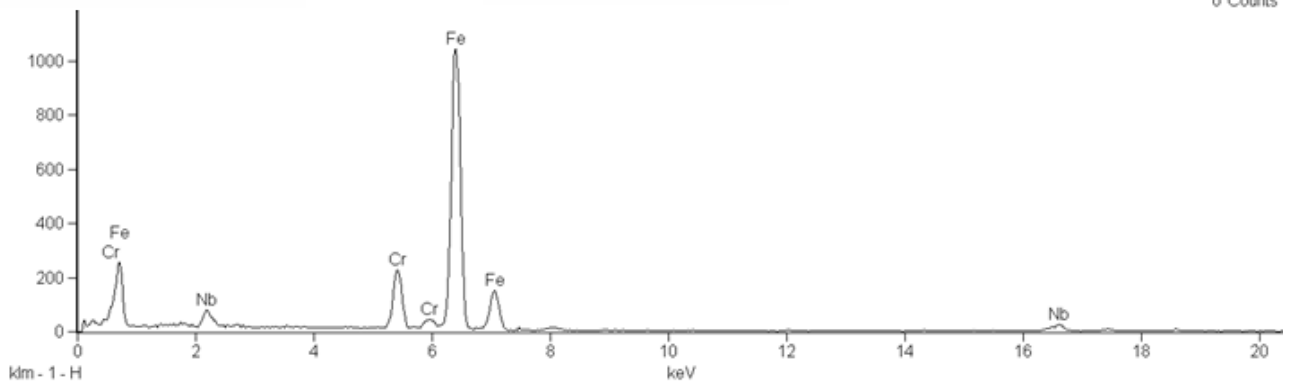


а



1

Full scale counts: 1044

Cursor: 0.000 keV
0 Counts

б

Рисунок 3.14 – Изображение тонкой структуры межсплетовых границ в покрытии, полученном из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм, при заряде 60 % ацетиленокислородной взрывчатой смеси эквимольного состава:
а – нанокристаллическая структура межсплетовых границ; б – результаты элементного анализа межсплетовых границ

На основании результатов расчетов скоростей и температур частиц сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм проведена оценка влияния состава продуктов детонации на структуру и свойства покрытий при варьировании молярного соотношения компонентов ацетиленокислородной взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 = \approx 1$; 1,5 и 2,0) и постоянном ее заряде, равном 55 % от объема ствола. На рентгенограмме покрытия, полученного при $O_2/C_2H_2 \approx 1$ (рисунок 3.15), имеется широкое дифракционное гало (в диапазоне $2\theta = 40...50^\circ$), что свидетельствует о большом количестве аморфной фазы в покрытии.

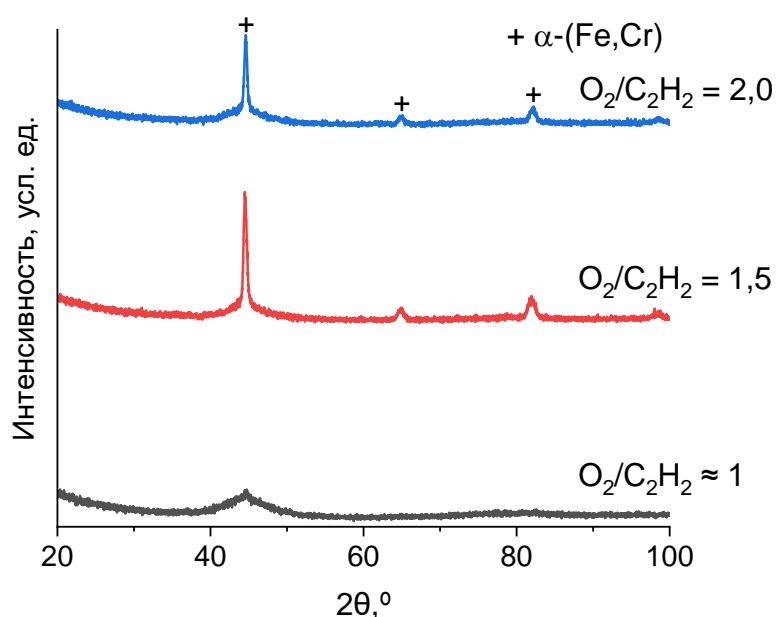


Рисунок 3.15 – Рентгенограммы покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученных при варьировании молярного соотношения O_2/C_2H_2 от ≈ 1 до 2,0 и постоянном заряде взрывчатой смеси, равном 55 % (от объема ствола установки)

При использовании соотношений $O_2/C_2H_2 = 1,5$ и 2,0 формируются покрытия с бóльшим содержанием кристаллической фазы (таблица 3.4). Предполагается, что именно формирование оксидных пленок на поверхности частиц в процессе напыления способствует кристаллизации аморфного сплава [176, 177]. Покрытия, полученные при O_2/C_2H_2 равном ≈ 1 , характеризуются плотной слоистой структурой (рисунок 3.16, а). Сплеты имеют высокую когезионную прочность, поскольку на изображениях поперечных сечений отсутствуют следы расслоения покрытия.

При увеличении молярного соотношения O_2/C_2H_2 растет количество дефектов в покрытиях, что связано с перегревом частиц. Покрытие, полученное при $O_2/C_2H_2 = 2,0$, имеет низкую адгезионную прочность с подложкой (рисунок 3.16, в), о чем свидетельствует отслоение по границе раздела «покрытие - подложка» [227].

Таблица 3.4 – Результаты оценки пористости и содержания кристаллической фазы в покрытиях, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при варьировании молярного соотношения O_2/C_2H_2 от ≈ 1 до 2,0 и постоянном заряде взрывчатой смеси, равном 55 %; результаты измерения пористости представлены с доверительным интервалом; содержание кристаллической фазы представлено со стандартным отклонением

Параметры	Молярное соотношение компонентов взрывчатой смеси		
	≈ 1	1,5	2,0
Пористость, %	$1,0 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,6$	$2,8 \pm 0,7$
Содержание кристаллической фазы, масс. %	$1,0 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$

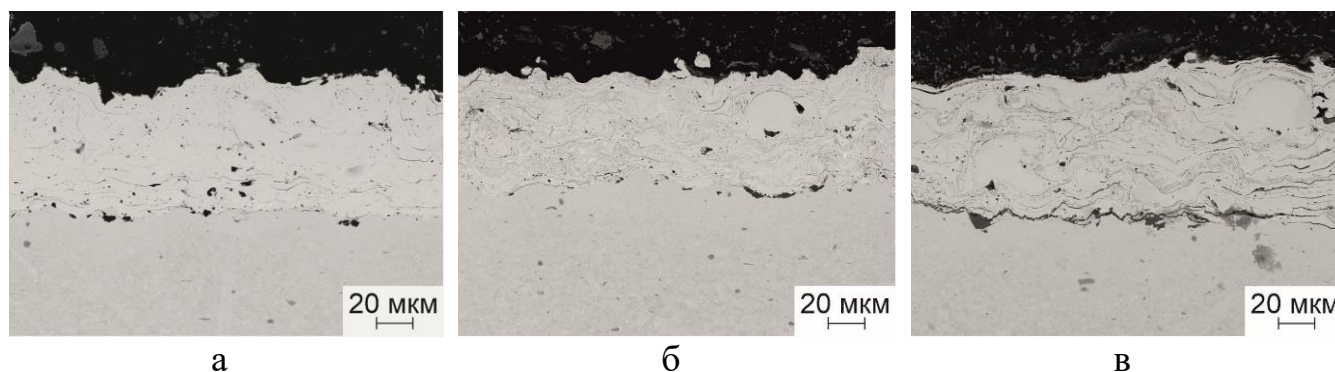


Рисунок 3.16 – Поперечные сечения покрытий, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при варьировании молярного соотношения O_2/C_2H_2 от ≈ 1 до 2,0 и постоянном заряде взрывчатой смеси, равном 55 %: а – ≈ 1 ; б – 1,5; в – 2,0

Для дальнейших исследований износостойкости и коррозионной стойкости использовали покрытия толщиной 400...500 мкм, сформированные из порошка

сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 45...75 мкм на подложках из стали Ст3. Покрытия получены при варьировании заряда взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 70 % от объема ствола [230]. Рентгенограммы и микрофотографии поперечных сечений покрытий представлены на рисунках 3.17 и 3.18, соответственно. Покрытия толщиной 400...500 мкм, полученные при зарядах взрывчатой смеси 40...70 %, имеют более плотную структуру, по сравнению с покрытиями толщиной 100...250 мкм, что, вероятнее всего, связано с эффектом горячего ударного прессования, о котором упоминалось ранее. На микрофотографиях поперечных сечений покрытий (рисунок 3.18) можно увидеть, как уменьшается количество неоплавленных частиц с увеличением заряда взрывчатой смеси. Результаты оценки пористости и содержания кристаллической фазы в покрытиях толщиной 400...500 мкм представлены в таблице 3.5. При увеличении заряда взрывчатой смеси от 40 % до 70 % значительных изменений фазового состава покрытий не наблюдалось (содержание кристаллической фазы 1...2,5 масс. %). Пористость покрытий, полученных при заряде взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 70 % от объема ствола, составляет менее 1 %.

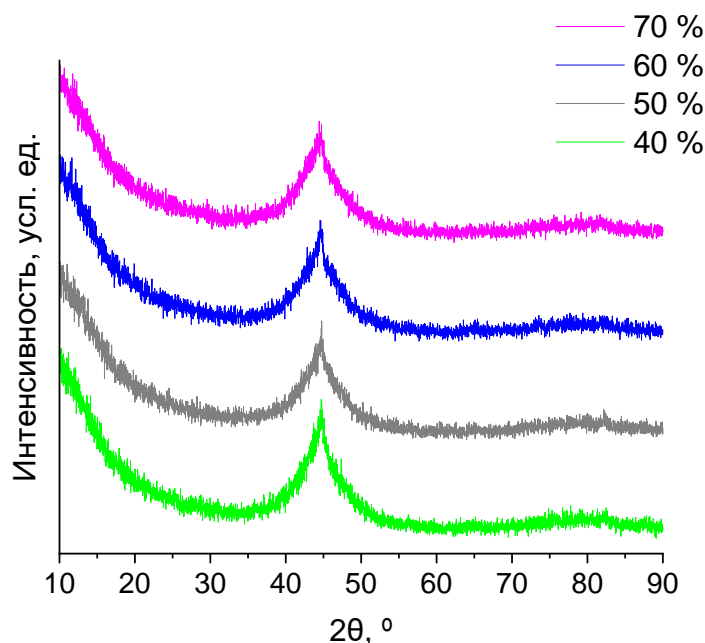


Рисунок 3.17 – Рентгенограммы покрытий состава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ толщиной 400...500 мкм, полученных при варьировании заряда взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 70 % (от объема ствола установки)

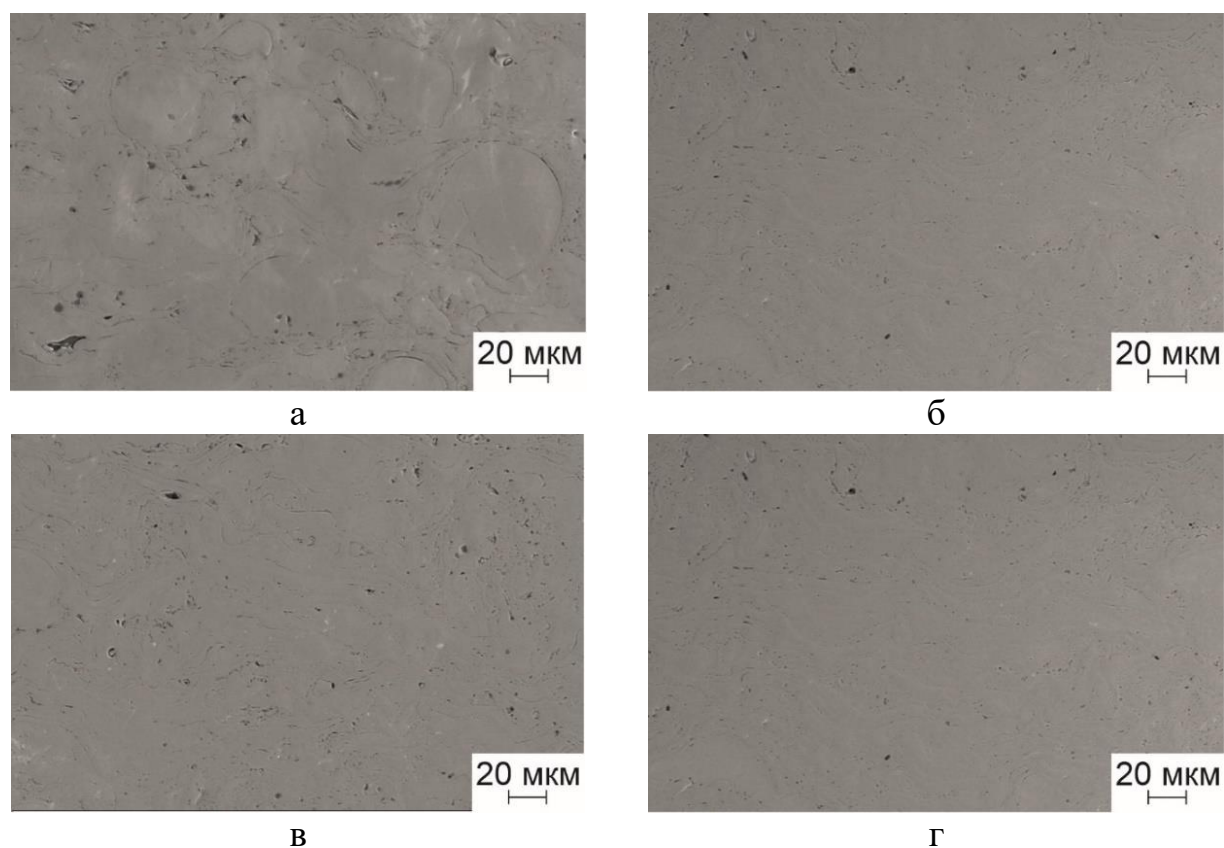


Рисунок 3.18 – Изображения поперечных сечений покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученных при различных зарядах ацетиленоxygenной взрывчатой смеси эквимольного состава (толщина покрытий 400...500 мкм): а – 40 %; б – 50 %; в – 60 %; г – 70 %

Таблица 3.5 – Результаты оценки пористости и содержания кристаллической фазы в покрытиях $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ толщиной 400...500 мкм, полученных при варьировании заряда взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 70 % от объема ствола установки; содержание кристаллической фазы представлено со стандартным отклонением

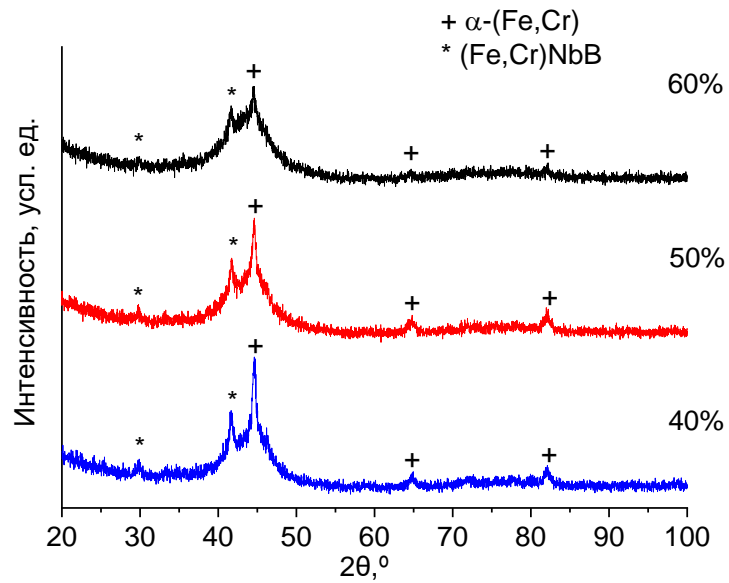
Объем взрывчатой смеси, %	Пористость, %	Содержание кристаллической фазы, масс. %
40	~ 1	$2,5 \pm 0,2$
50	~ 1	$2 \pm 0,2$
60	< 1	$1,5 \pm 0,2$
70	< 1	$1 \pm 0,2$

3.3.2 Фазовый состав и структура покрытий, полученных из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$: сравнительный анализ. Фазовый состав и структура спеченного сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$

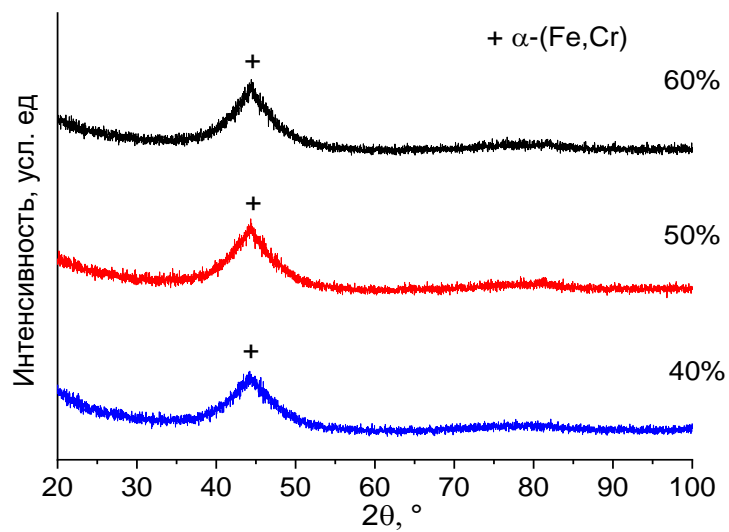
Исходные порошки сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм имели частично аморфную (содержание кристаллической фазы ~ 5 масс. %) и кристаллическую структуру, соответственно (рисунок 3.1). В данном разделе приведены результаты сравнительных исследований фазового состава, структуры и свойств покрытий, сформированных методом детонационного напыления из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ (при варьировании объема ацетиленокислородной взрывчатой смеси эквимольного состава от 40 % до 60 %). Также рассматривается возможность формирования объемных материалов, содержащих аморфную фазу, из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц менее 45 мкм (содержание кристаллической фазы менее 5 масс. %) методом электроискрового спекания при температуре спекания 500 °C и 600 °C [219].

Рентгенофазовый анализ показал, что покрытия из сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ и объемные компакты состава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ имеют аморфную или частично аморфную структуру (рисунок 3.19–3.20). Характерной особенностью рентгенограмм является наличие широкого дифракционного гало на углах $2\theta = 40...50^\circ$. На рентгенограммах покрытий $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ также имеется несколько дифракционных пиков, соответствующих фазам $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$ и $(\text{FeCr})\text{NbB}$ (рисунок 3.19, б). Покрытия из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм содержат 2...3 масс. % и 6...14 масс. % кристаллической фазы, соответственно (таблица 3.6). Следует отметить, что методом детонационного напыления получены покрытия с частично аморфной структурой из порошка сплава $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ с кристаллической структурой (рисунок 3.1, б) [219].

Консолидация объемного компакта при 500 °C происходит в области переохлажденной жидкости сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (ΔT), так как температура в центре спекаемого образца обычно на 20...50 °C выше, чем температура, измеренная термопарой, прикрепленной к графитовой пресс-форме [100].



а



б

Рисунок 3.19 – Рентгенограммы образцов покрытий из порошков сплавов системы $Fe-Cr-Nb-B$ фракции 20...40 мкм, полученных при варьировании объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 60 %: а – $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$;
б – $Fe_{66}Cr_{10}Nb_{5}B_{19}$

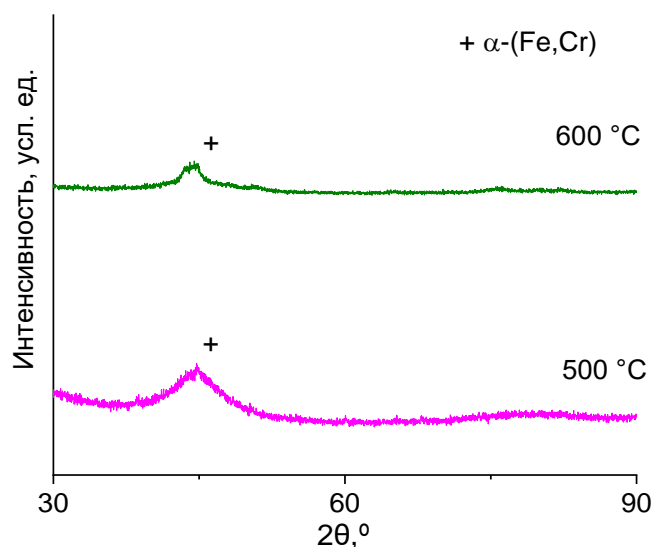


Рисунок 3.20 – Рентгенограммы объемных материалов из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции менее 45 мкм, полученных методом электроискрового спекания при температуре 500 °C и 600 °C

Таблица 3.6 – Содержание кристаллической фазы и пористость покрытий и объемных материалов, полученных из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$; содержание кристаллической фазы и пористость представлены со стандартным отклонением и доверительным интервалом, соответственно

Режимы детонационного напыления (ДН) и электроискрового спекания (ЭС)	Состав и содержание кристаллических фаз, масс. %		Пористость, %
	Фазы	Содержание	
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 20...40 мкм, 40 %	$\alpha-(Fe,Cr)$	2±0,2	< 1
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 20...40 мкм, 50 %	$\alpha-(Fe,Cr)$	2±0,2	< 1
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 20...40 мкм, 60 %	$\alpha-(Fe,Cr)$	3±0,2	< 1
ДН $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ 20...40 мкм, 40 %	$\alpha-(Fe,Cr)$	11±0,2	< 1
	$(Fe,Cr)NbB$	3±0,2	
ДН $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ 20...40 мкм, 50 %	$\alpha-(Fe,Cr)$	10±0,2	< 1
	$(Fe,Cr)NbB$	4±0,2	
ДН $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ 20...40 мкм, 60 %	$\alpha-(Fe,Cr)$	4±0,2	< 1
	$(Fe,Cr)NbB$	2±0,2	
ЭС $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ < 45 мкм, 500 °C	$\alpha-(Fe,Cr)$	1±0,2	14±3
ЭС $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ < 45 мкм, 600 °C	$\alpha-(Fe,Cr)$	13±0,2	< 1

Спекание при 500 °С позволяет формировать материал с низким содержанием кристаллической фазы за счет сохранения аморфной структуры исходного порошка. Увеличение температуры спекания до 600 °С (+ 20...50 °С) способствует повышению содержания кристаллической фазы в объемных компактах (таблица 3.6) вследствие частичной кристаллизации сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ ($T_x = 573$ °С). Образцы, спеченные при 500 °С и 600 °С, содержат 1 масс. % и 13 масс. % кристаллической фазы, соответственно. Частицы порошка в образце, спеченном при 500 °С, слабо деформированы (рисунок 3.21, а). В сплаве, спеченном при 600 °С, частицы деформировались значительно (рисунок 3.21, в). Объемные материалы, полученные электроискровым спеканием при температуре 500 °С и 600 °С, имеют пористость, равную 14 % и 1 %, соответственно (таблица 3.6). Покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ имеют ламеллярную структуру, сформированную путем осаждения расплавленных и деформированных частиц (рисунок 3.22–23). Пористость покрытий составляет менее 1 % (таблица 3.6) [219].

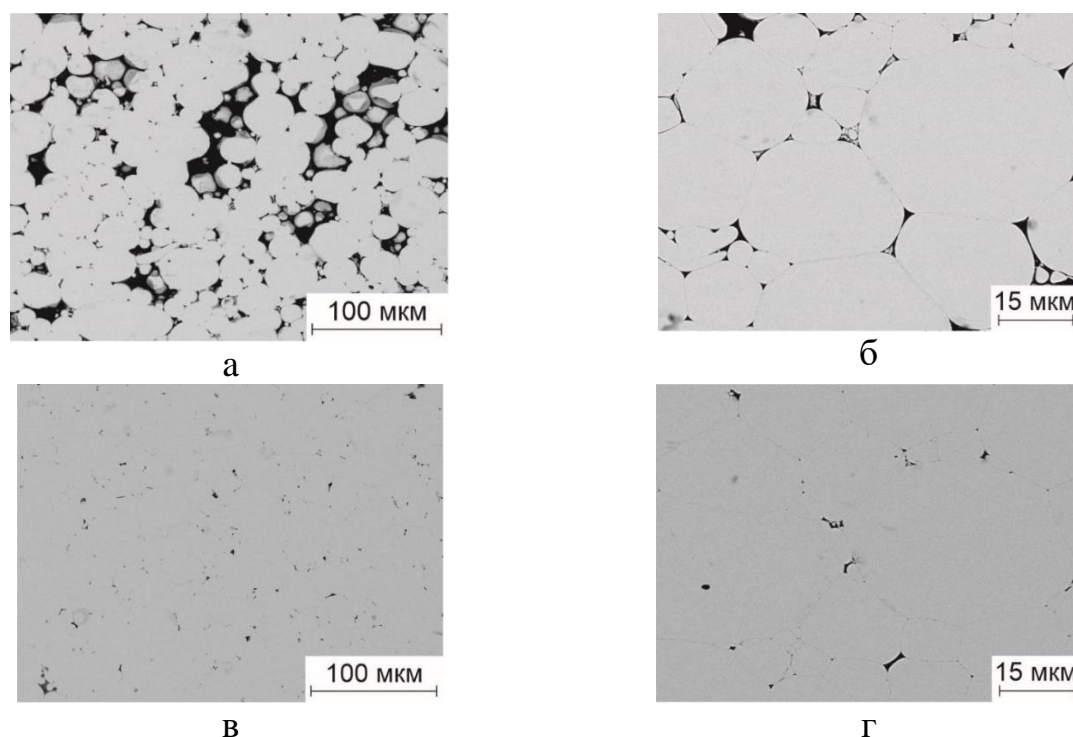


Рисунок 3.21 – Микрофотографии поперечных сечений объемных материалов, полученных электроискровым спеканием порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции менее 45 мкм при различной температуре: а, б – 500 °С; в, г – 600 °С

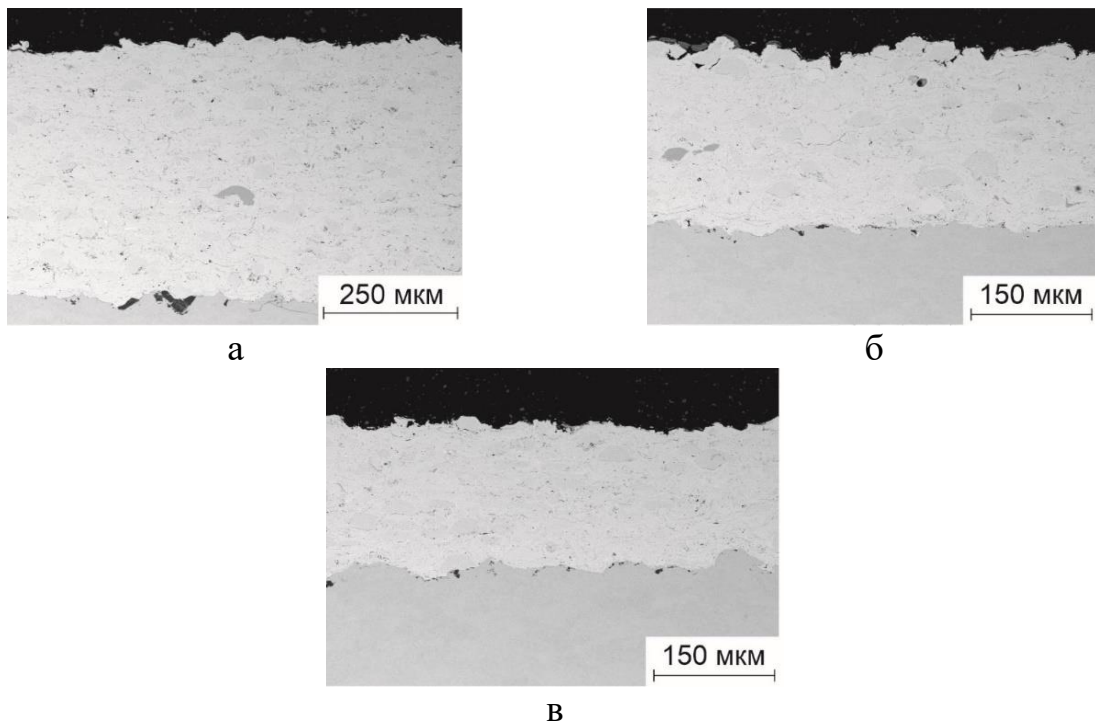


Рисунок 3.22 – Изображения поперечных сечений покрытий, полученных из порошка справа $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм при варьировании заряда ацетиленоxygenной смеси эквимолярного состава: а – 40 %; б – 50 %; в – 60 %

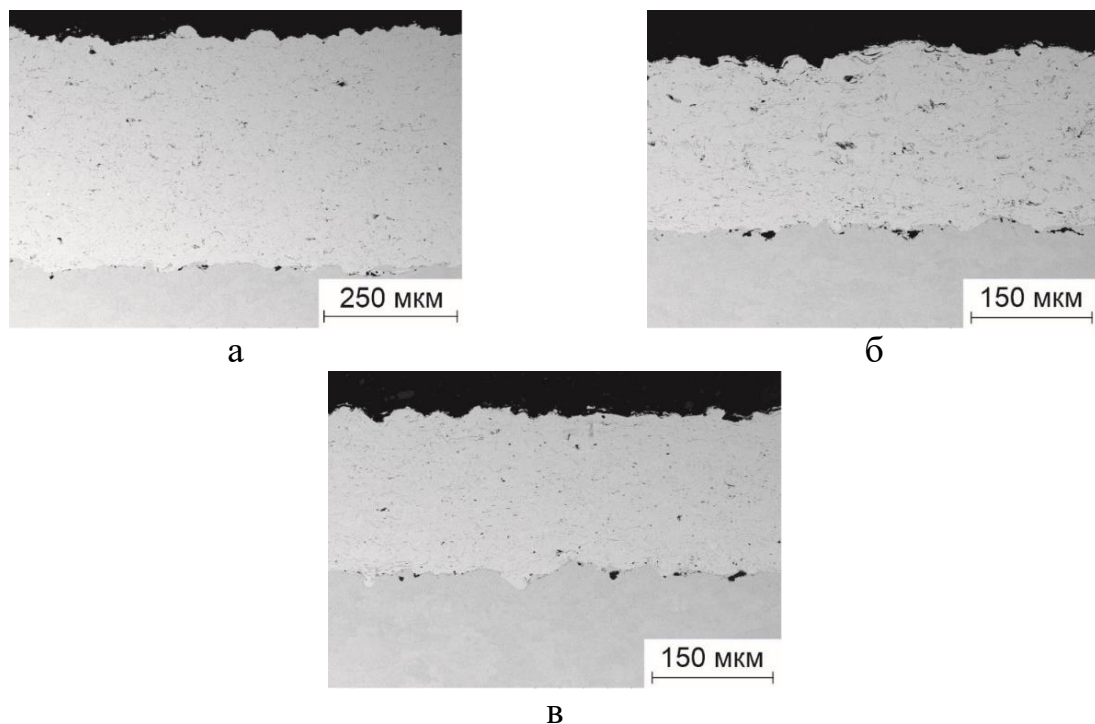
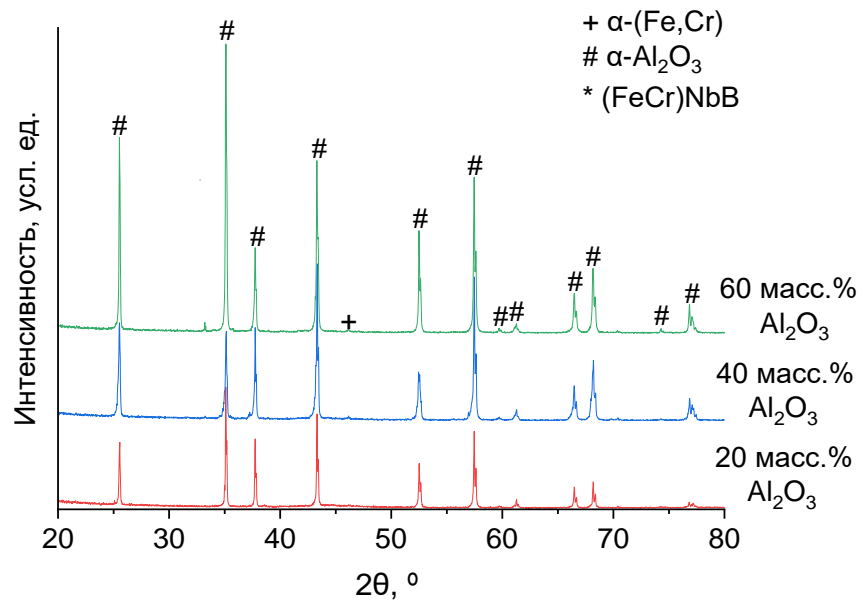


Рисунок 3.23 – Микрофотографии поперечных сечений покрытий, полученных из порошка справа $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 20...40 мкм при варьировании заряда ацетиленоxygenной смеси эквимолярного состава: а – 40 %; б – 50 %; в – 60 %

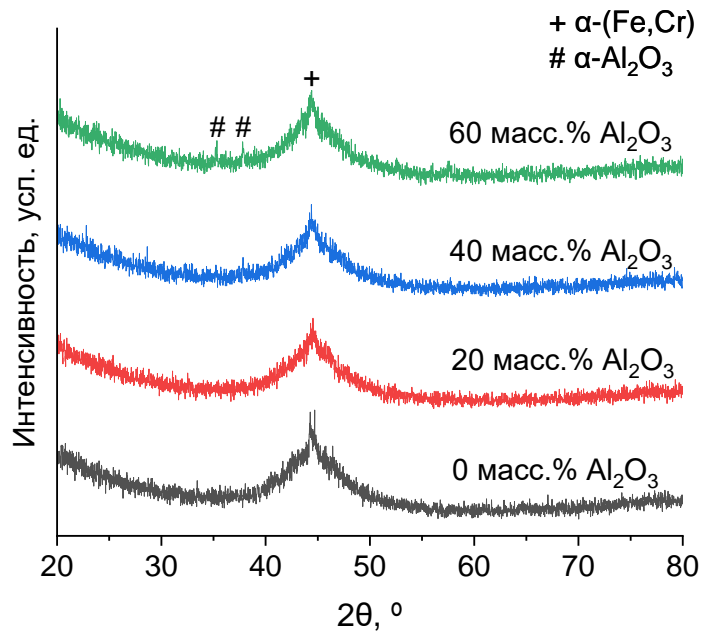
3.3.3 Фазовый состав и структура композиционных покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, полученных методом детонационного напыления

В рамках диссертационной работы оценивали влияние добавок порошка оксида алюминия в покрытия на основе сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ на их структуру, фазовый состав и свойства. Композиционные покрытия формировали с использованием ацетиленокислородной смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) на подложках из стали Ст3. Объем взрывчатой смеси для напыления всех покрытий составлял 50 % от объема ствола установки. Для напыления применялись порошковые смеси $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, содержащие 20...60 масс. % порошка оксида алюминия.

Результаты исследования фазового состава исходных порошковых смесей представлены на рисунке 3.24, а. На рентгенограммах присутствует фаза $\alpha-Al_2O_3$, соответствующая исходному порошку оксида алюминия. Широкое дифракционное гало на рентгенограммах полученных покрытий на углах $2\theta = 40...50^\circ$ указывает на присутствие аморфной фазы (рисунок 3.24, б). Содержание частиц оксида алюминия в композиционных покрытиях оценивалось по снимкам поперечных сечений, полученных методом оптической и растровой электронной микроскопии. В слоях, сформированных путем напыления порошковых смесей с добавкой 20 масс. % Al_2O_3 , 40 масс. % Al_2O_3 и 60 масс. % Al_2O_3 , зафиксировано 1,5 об. % Al_2O_3 , 4 об. % Al_2O_3 и 12 об. % Al_2O_3 , соответственно. На рентгенограммах покрытий, содержащих 1,5 об. % и 4 об. % Al_2O_3 , дифракционные пики $\alpha-Al_2O_3$ отсутствуют вследствие низкой концентрации керамических частиц в сформированных слоях. В то же время несколько дифракционных пиков фазы $\alpha-Al_2O_3$, характеризующихся низкой интенсивностью, определены на рентгенограмме покрытия, полученного из порошковой смеси, содержащей 60 масс. % Al_2O_3 (рисунок 3.24, б) [231]. Значительное снижение содержания частиц оксида алюминия в напыленных покрытиях, по сравнению с исходными порошковыми смесями связано, как предполагалось ранее, со значительными различиями в температурах и скоростях частиц Al_2O_3 и $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (таблица 3.2).



a



б

Рисунок 3.24 – Рентгенограммы порошковых смесей с различной концентрацией оксида алюминия (а) и полученных композиционных покрытий $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б); на (б) указаны составы исходных порошковых смесей

Предположение о рикошетировании основной доли керамических частиц вследствие их высокой скорости и низкой температуры (частицы Al_2O_3 не достигают температуры плавления) подтверждают результаты исследования поперечных сечений композиционных покрытий (рисунок 3.25) и оценки содержания частиц Al_2O_3 в покрытиях (таблица 3.7). Полученные покрытия состоят из слоев сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с аморфной структурой и распределенных между ними частиц оксида алюминия. С увеличением концентрации Al_2O_3 в исходной порошковой смеси увеличивается количество пор и микротрещин в покрытиях (таблица 3.7).

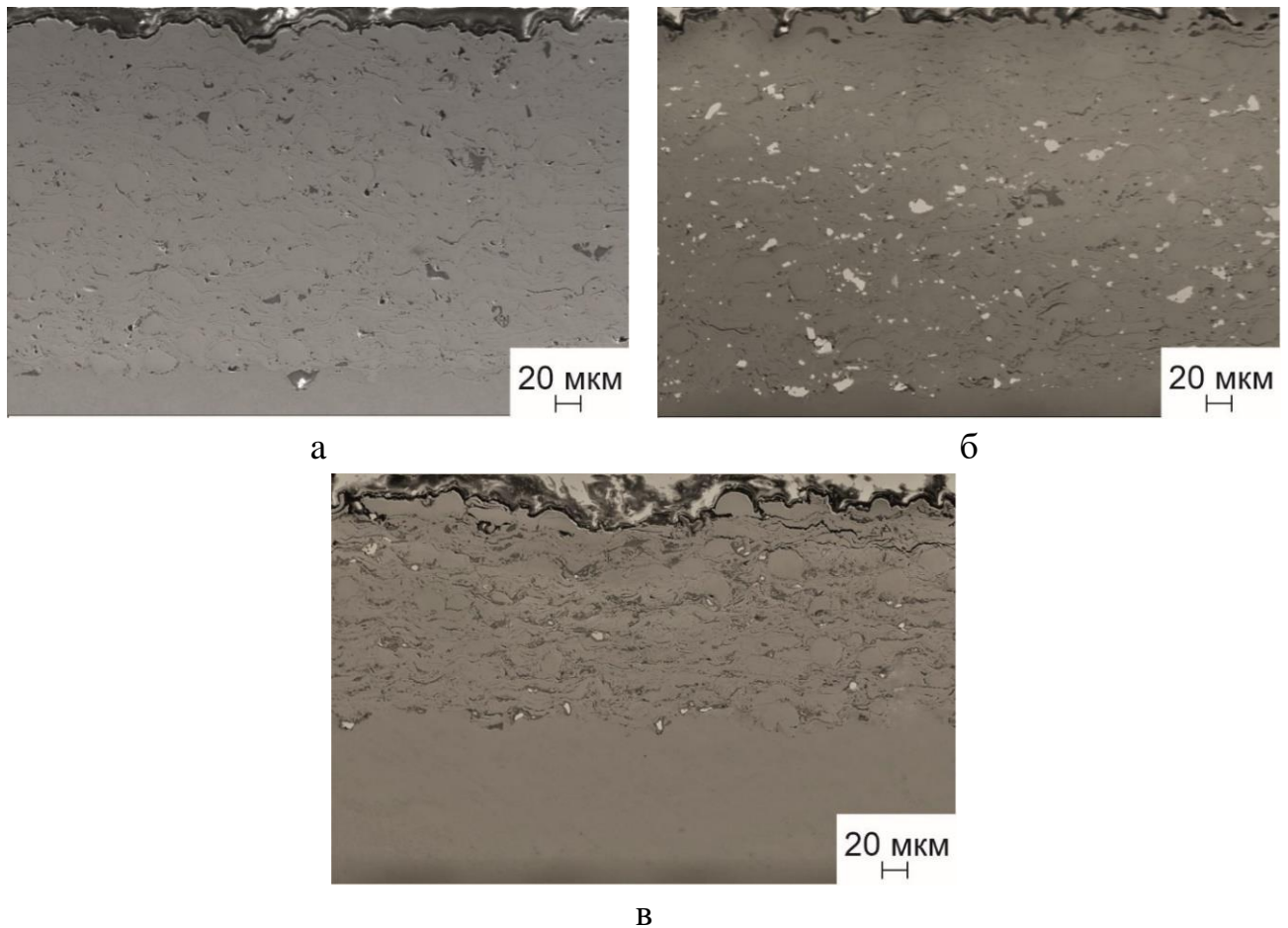


Рисунок 3.25 – Микрофотографии поперечных сечений композиционных покрытий, сформированных при напылении порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$ с различным содержанием оксида алюминия: а – 20 масс. % Al_2O_3 ;
б – 40 масс. % Al_2O_3 ; в – 60 масс. % Al_2O_3

Таблица 3.7 – Пористость и содержание Al_2O_3 в покрытиях, полученных из порошковых смесей, содержащих 20 масс. % Al_2O_3 , 40 масс. % Al_2O_3 и 60 масс. % Al_2O_3 ; результаты оценки содержания частиц оксида алюминия в покрытиях представлены с доверительным интервалом

Исходная порошковая смесь	Пористость, %	Содержание Al_2O_3 в покрытиях, об. %
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ -20 масс. % Al_2O_3 (33 об. %)	≤ 2	$1,5 \pm 0,5$
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ -40 масс. % Al_2O_3 (56 об. %)	≤ 2	$4 \pm 1,5$
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ -60 масс. % Al_2O_3 (74 об. %)	~ 3	$12 \pm 1,0$

Формирование качественных покрытий в процессе детонационного напыления происходит при осаждении на подложку частиц, нагретых до температуры, близкой к температуре плавления [228]. По этой причине матричный материал ($Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$) равномерно распределен по поверхности стальной подложки. В процессе напыления частицы оксида алюминия достигали подложки в твердом состоянии, так как температура плавления Al_2O_3 значительно выше, чем сплава на основе железа. Если бы состав покрытий полностью соответствовал составу исходных порошковых смесей, то покрытия содержали бы 33 об. % (20 масс. % Al_2O_3), 56 об. % (40 масс. % Al_2O_3) и 74 об. % (60 масс. % Al_2O_3) оксида алюминия. Порошковая смесь, содержащая 74 об. % Al_2O_3 , имеет в своем составе только 26 об. % порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, что является недостаточным для формирования качественных покрытий «аморфная матрица - оксид алюминия». Детонационное напыление порошковой смеси, содержащей 33 об. % Al_2O_3 , позволяет формировать покрытия с пористостью менее 2 % (таблица 3.7) вследствие более высокого содержания порошка аморфного сплава в исходной порошковой смеси.

Карты распределения элементов для железа и алюминия, полученные методом микрорентгеноспектрального анализа поперечных сечений композиционных покрытий, представлены на рисунке 3.26. По мере увеличения концентрации частиц оксида алюминия в исходных порошковых смесях их содержание в покры-

тиях также увеличивалось. При напылении порошковых смесей, содержащих 40 масс. % Al_2O_3 и 60 масс. % Al_2O_3 , достигнуто относительно равномерное распределение керамических частиц в аморфной матрице (рисунок 3.26, б–в).

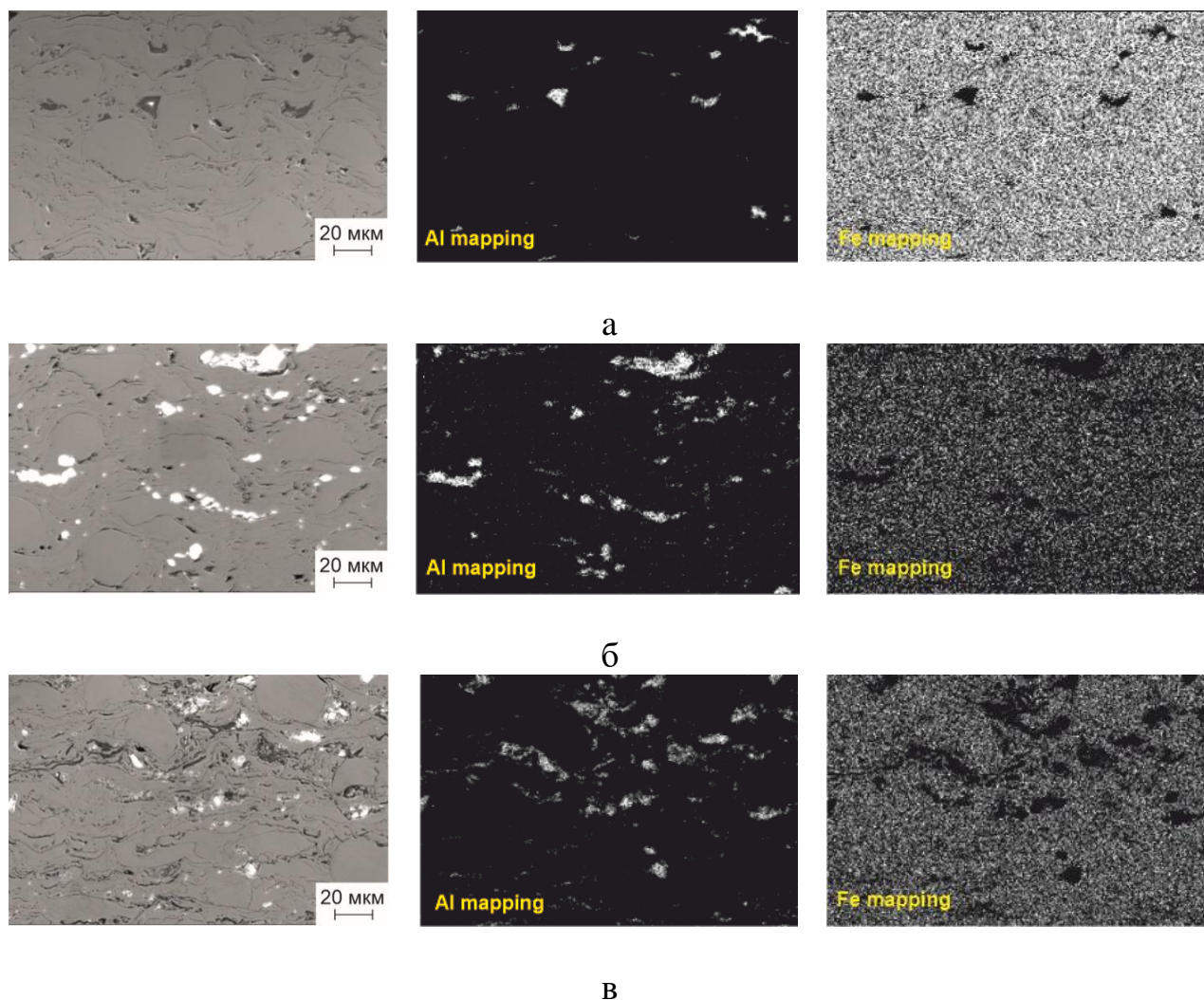


Рисунок 3.26 – Микрофотографии и карты распределения элементов (алюминия и железа) в отдельных зонах поперечных сечений композиционных покрытий, полученных из порошковых смесей, содержащих 20 масс. % Al_2O_3 (а), 40 масс. % Al_2O_3 (б) и 60 масс. % Al_2O_3 (в)

Высокая скорость хрупких частиц Al_2O_3 способствует их дроблению при осаждении на подложку, в результате чего частицы оксида алюминия в композиционных покрытиях, сформированных из порошковых смесей, содержащих 40 масс. % и 60 масс. % Al_2O_3 , имеют меньший размер по сравнению с частицами в исходных порошковых смесях (см. рисунок 2.3, а). Таким образом, раздробленные

частицы оксида алюминия формируют тонкие прослойки (толщиной около 5...10 мкм) между слоями аморфной матрицы (рисунок 3.26, б–в). Вследствие низкой температуры частиц Al_2O_3 в процессе детонационного напыления химического взаимодействия между аморфной матрицей и частицами оксида алюминия не происходит, что подтверждается результатами элементного сканирования по линии области «аморфная матрица - частица Al_2O_3 » (рисунок 3.27). Фрактограмма покрытия, полученного из порошковой смеси, содержащей 20 масс. % Al_2O_3 , представлена на рисунке 3.28.

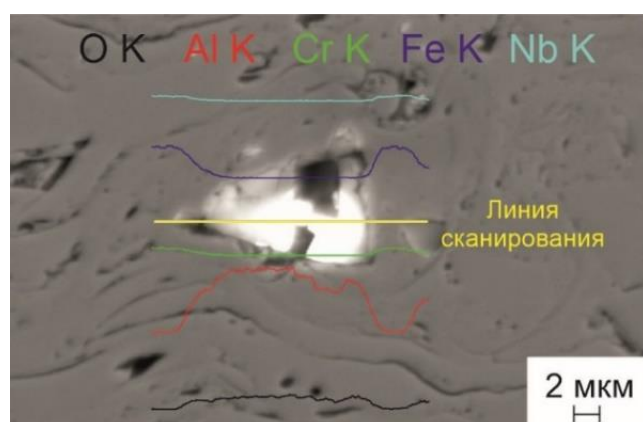


Рисунок 3.27 – Результаты элементного сканирования по линии (EDS) в области «аморфная матрица - частица оксида алюминия»; покрытие получено напылением порошковой смеси $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, содержащей 20 масс. % Al_2O_3

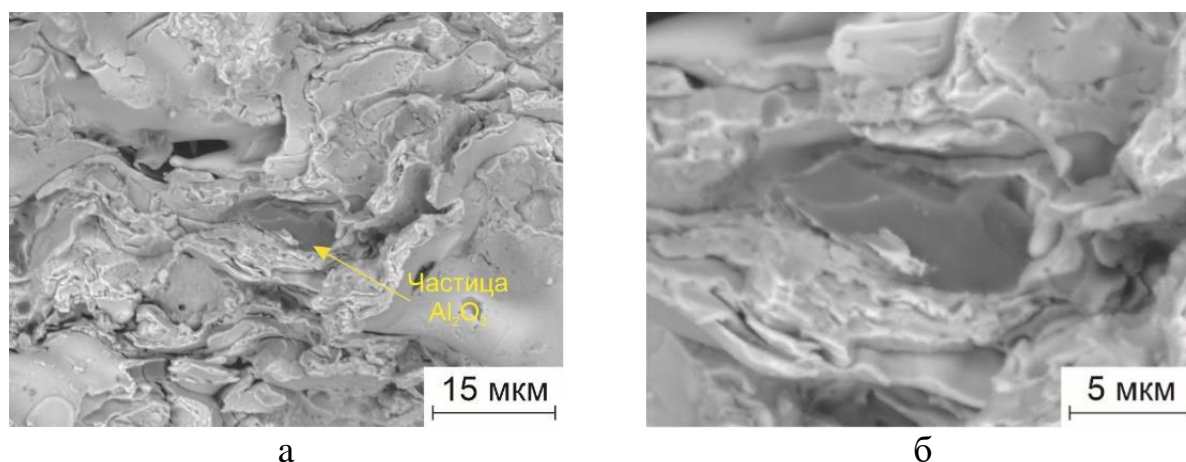


Рисунок 3.28 – Фрактограмма покрытия, полученного при напылении смеси $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$ с добавкой 20 масс. % порошка оксида алюминия

Покрытие имеет достаточно плотную структуру с распределенными между слоями аморфной матрицы керамическими частицами (частица указана стрелкой). Сплеты аморфного сплава имеют высокую когезию. В результате структурного анализа не обнаружены свидетельства кристаллизации или окисления аморфной матрицы в композиционных покрытиях [231].

Выводы по главе 3

1. Методом газового распыления получены порошки сферической формы широкого гранулометрического состава из сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$. Порошки из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, химический состав которого близок к эвтектическому, имеют частично аморфную структуру. В порошках с размерами частиц менее 45 мкм, 20...40 мкм и 45...75 мкм содержание кристаллической фазы составляет менее 5 масс. %, ~ 5 масс. % и ~ 31 масс. %, соответственно. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что температура стеклования сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ составляет 521 °С, а кристаллизации – 573 °С. Порошок из сплава $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ с размером частиц 20...40 мкм находится в кристаллическом состоянии.

2. Результаты исследования структуры и фазового состава покрытий, сформированных из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ различных фракций, в том числе из порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, методом детонационного напыления, согласуются с результатами теоретического анализа процесса напыления, проведенного с использованием программы *LIH*. Полученные в работе результаты указывают на возможность использования расчетов, выполненных с применением программы *LIH*, для предсказания поведения порошков сплавов $Fe-Cr-Nb-B$ в процессе детонационного напыления и определения условий формирования поверхностных слоев с аморфной структурой. Согласно проведенной оценке, скорость охлаждения сплетов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ толщиной 15 мкм составляет ~ 10^6 К/с и является достаточной для формирования покрытий с аморфной структурой.

3. Детонационное напыление порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм с использованием ацетиленокислородной взрывчатой смеси эквимольного состава ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) позволяет формировать низкопористые (менее 1 %) покрытия толщиной 400...500 мкм с содержанием более 97,5 масс. % аморфной фазы. Увеличение молярного соотношения O_2/C_2H_2 от ≈ 1 до 2,0 (при постоянном заряде взрывчатой смеси, равном 55 %) приводит к дефектности формируемых покрытий и повышению в них доли кристаллической фазы (до 5 масс. %). Результаты исследования покрытий методами просвечивающей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что заполнение ствола установки взрывчатой смесью ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) на 40...70 % позволяет формировать низкопористые покрытия из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (45...75 мкм) с высоким содержанием аморфной фазы.

4. Проведен сравнительный анализ фазового состава и структуры покрытий, полученных из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ различающихся стеклообразующей способностью при варьировании заряда взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 60 % от объема ствола (для размера частиц 20...40 мкм). Из порошков сплавов сформированы покрытия, содержащие более 86 масс. % аморфной фазы.

5. Спекание порошка $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц менее 45 мкм при температуре 500 °C позволяет формировать компакты с сохранением аморфной структуры исходного порошка. Высокая пористость компакта (14 %) связана с низкой пластичностью сплава при данной температуре спекания. Увеличение температуры спекания до 600 °C, превышающей температуру кристаллизации сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ ($T_x = 573$ °C), сопровождается снижением пористости компактов до 1 % и увеличением содержания кристаллической фазы в материале (13 масс. %)

6. Методом детонационного напыления порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$ сформированы покрытия, состоящие из аморфной матрицы с распределенными в ней частицами порошка оксида алюминия. Значительное снижение доли

частиц Al_2O_3 в покрытиях (по сравнению с исходными порошковыми смесями) обусловлено их рикошетом в процессе детонационного напыления. При напылении порошковых смесей, содержащих 33, 56 и 74 об. % Al_2O_3 , в покрытиях зафиксировано 1,5, 4, и 12 об. % Al_2O_3 , соответственно. С увеличением концентрации порошка оксида алюминия в исходной порошковой смеси возрастает количество дефектов в покрытиях.

ГЛАВА 4 СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ И ОБЪЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ *Fe-Cr-Nb-B*, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

В четвертой главе диссертационной работы представлены результаты исследования влияния химического состава сплавов, введения порошка оксида алюминия, параметров детонационного напыления и электроискрового спекания на физико-химические и механические свойства покрытий и объемных материалов из сплавов *Fe-Cr-Nb-B*.

4.1 Исследование электрохимического поведения покрытий

Исследование электрохимического поведения покрытий, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 45...75 мкм при варьировании объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 70 % от объема ствола установки, проводили при комнатной температуре в условиях естественной аэрации ячейки в электролитах 3,5 масс. % $NaCl + HCl$ при pH 3,0 и pH 5,5 и 3,5 масс. % $NaCl + NaOH$ при pH 10,0. В качестве материалов сравнения использовали образцы из 12X18Н10Т и Ст3 [238].

Результаты исследования фазового состава и микроструктуры покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ толщиной 400...500 мкм (см. таблицу 3.5), полученных в широком диапазоне зарядов (40...70 %) взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$), показали, что покрытия имеют близкие значения содержания кристаллической фазы (1...2,5 масс. %) и пористости ~ 1 %. По этой причине потенциодинамические кривые покрытий имели схожий вид. Ниже представлены усредненные данные по покрытиям $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$. Для всех образцов покрытий данной серии характерно наличие широкой области пассивности (рисунок 4.1). Высокое содержание аморфной фазы и низкая пористость покрытий обеспечили формирование плотной пассивирующей пленки, поэтому стабильной питтинговой коррозии у покрытий не наблюда-

ется вплоть до потенциала транспассивного растворения (1100...1300 мВ). Образцы стали 12Х18Н10Т тоже переходят в пассивное состояние, но при потенциалах коррозии 650...1050 мВ наблюдается интенсивное растворение их поверхности, обусловленное питтинговой коррозией во всех используемых электролитах (рисунок 4.1). Стоит отметить, что область пассивности покрытий значительно шире по сравнению с нержавеющей сталью.

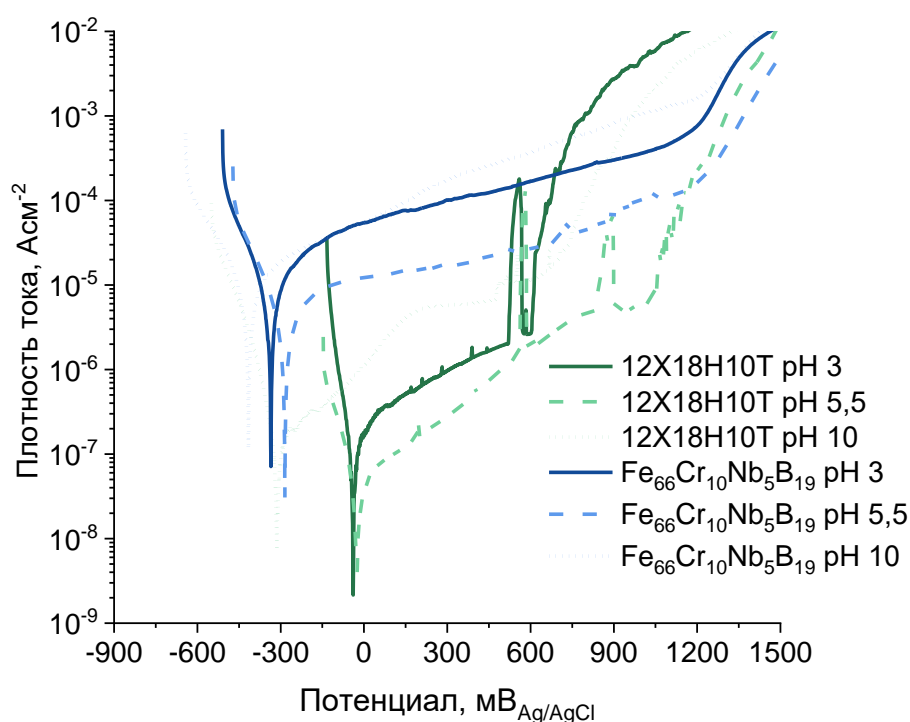


Рисунок 4.1 – Потенциодинамические поляризационные кривые стали 12Х18Н10Т и покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ в растворе 3,5 масс. % $NaCl$ с pH 3,0; 5,5 и 10,0; показаны усредненные потенциодинамические кривые для всех образцов покрытий, полученных при варьировании заряда взрывчатой смеси в диапазоне от 40 % до 70 %, в используемых электролитах

Образец из стали Ст3 активно растворяется и не проявляет пассивирующего поведения в электролитах с pH 3,0; 5,5 и 10,0 (рисунок 4.2). Это свидетельствует о более высокой коррозионной стойкости покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ по сравнению с образцом из Ст3.

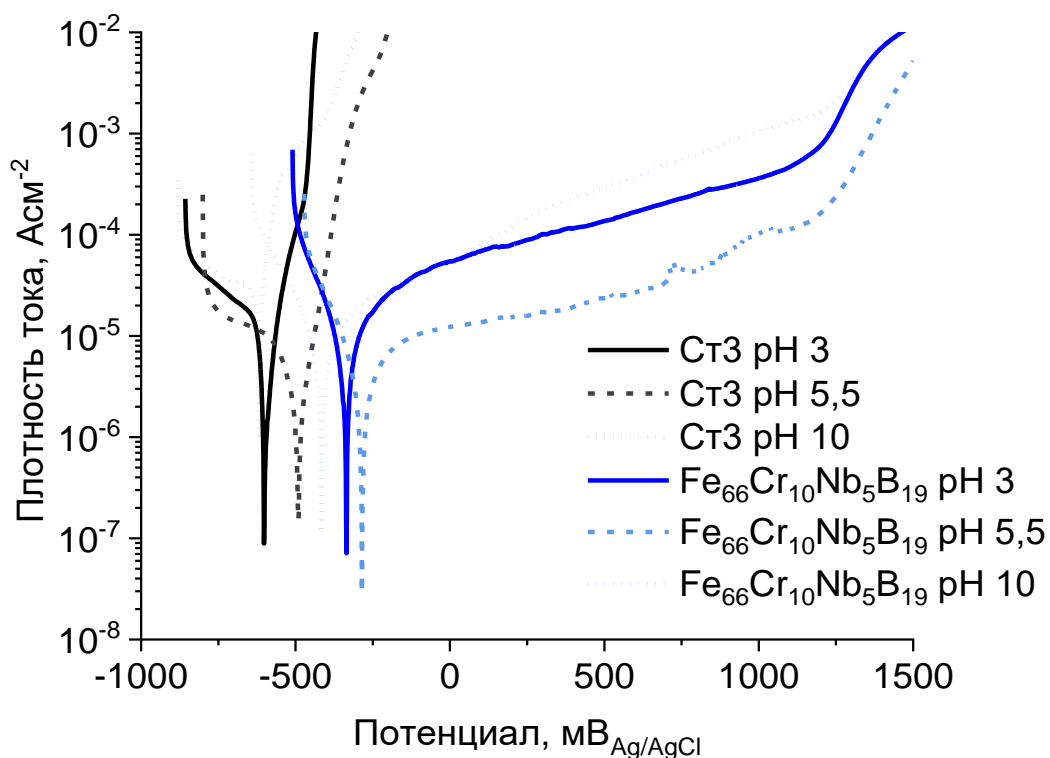


Рисунок 4.2 – Потенциодинамические поляризационные кривые стали Ст3 и покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ в растворе 3,5 масс. % $NaCl$ с pH 3,0; 5,5 и 10,0; показаны усредненные потенциодинамические кривые для всех образцов покрытий, полученных при варьировании заряда взрывчатой смеси в диапазоне от 40 % до 70 %, в используемых электролитах

Потенциалы коррозии и плотности токов коррозии покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ практически не меняются с pH электролита и находятся в диапазоне от -355 до -420 мВ и от 5 до 7×10^{-6} А/см², соответственно (таблица 4.1). Наличие питтингов коррозии зафиксировано на поверхности образцов стали 12Х18Н10Т после испытаний во всех электролитах. Характерное изображение поверхности нержавеющей стали и увеличенное изображение питтинга коррозии представлено на рисунке 4.3. Также в процессе испытаний нержавеющей стали в электролите с pH 10,0 происходило распространение межкристаллитной коррозии (рисунке 4.3, в). Наиболее обоснованной причиной возникновения межкристаллитной коррозии нержавеющей сталей является обеднение границ зерен хромом или образованием на границах примесей (карбидов хрома).

Таблица 4.1 – Потенциалы коррозии (E_{corr}) и плотности токов коррозии (i_{corr}) углеродистой стали, нержавеющей стали и усредненных значений по покрытиям, полученным при варьировании объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 70 % от объема ствола, в электролитических растворах 3,5 масс. % $NaCl$ с различным pH

Образец	pH	E_{corr} , мВ _{Ag/AgCl}	i_{corr} , 10^{-6} А/см ²
Ст3	3,0	-600±20	13±6
	5,5	-490±15	8±2
	10,0	-615±20	34±9
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$	3,0	-420±80	6±3
	5,5	-355±60	7±3
	10,0	-415±70	5±2
12X18H10T	3,0	-40±5	0,1±0,02
	5,5	-25±5	0,55±0,1
	10,0	-315±50	0,09±0,02

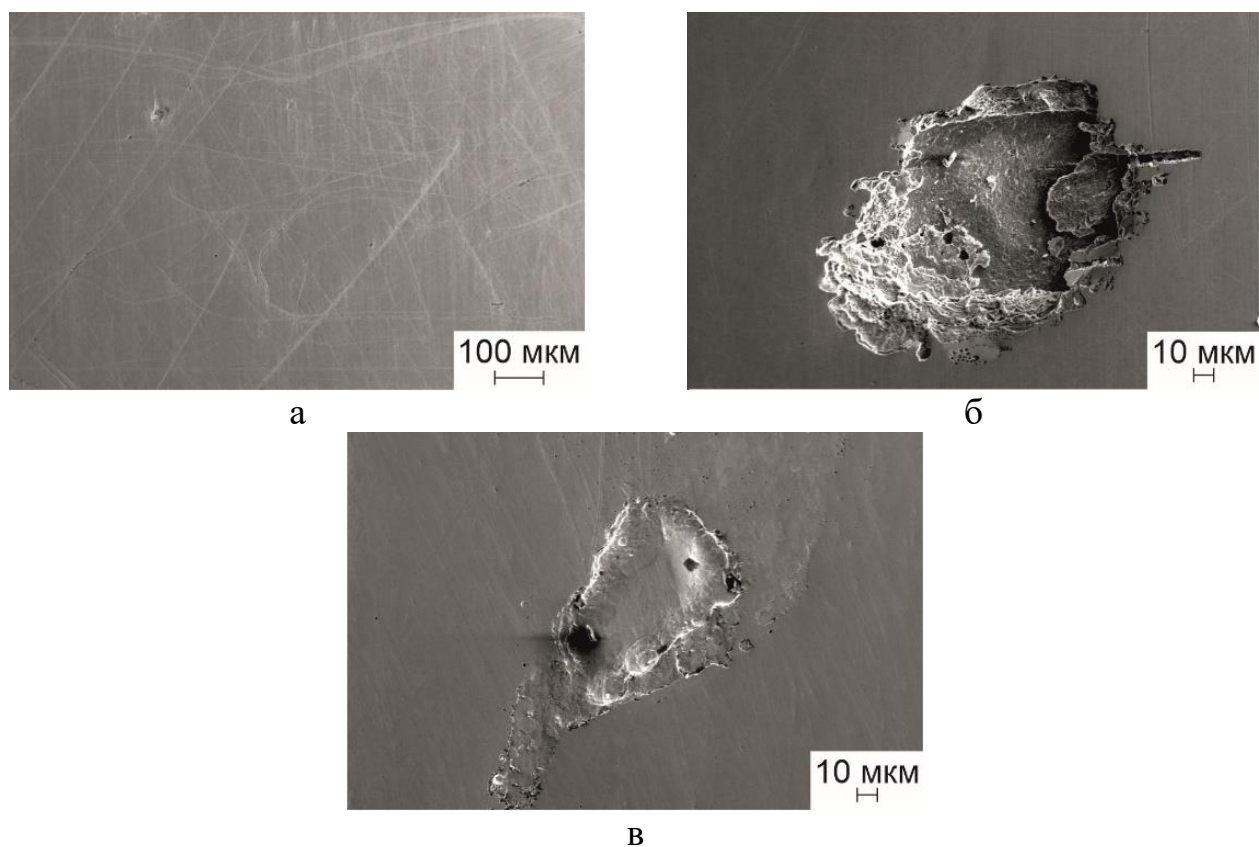


Рисунок 4.3 – Изображения поверхности образцов из 12X18H10T после электрохимических испытаний в электролитах с различным pH :

а – pH 3,0; б – pH 3,0; в – pH 10,0

Питтинговая и межкристаллитная коррозия являются более опасными механизмами разрушения материалов в условиях воздействия агрессивных сред по сравнению со сплошной коррозией, при которой поверхность металлов растворяется равномерно. Рост питтингов коррозии может достигать 0,1...2 мм/год, что приводит к формированию сквозных свищей на поверхности тонкостенных изделий из нержавеющей стали (например, трубопроводов) и вынужденному выводу конструкции из эксплуатации [239].

На рисунке 4.4 представлены изображения поверхности покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного при объеме взрывчатой смеси, равном 70 %, после испытаний в электролите с pH 5,5. Данные изображения являются характерными для всех покрытий после электрохимических испытаний. На микрофотографии поверхности покрытия, сделанной при небольшом увеличении, можно увидеть, что областей, подверженных коррозии достаточно мало (рисунок 4.4, а). Коррозии подвержены частицы, которые не достигали температуры плавления в процессе детонационного напыления (рисунок 4.4, б). Области, подверженные коррозии, обогащены ниобием, о чем свидетельствуют результаты элементного анализа области (рисунок 4.4, в), обозначенной прямоугольником на рисунке 4.4, б. Негативное влияние кристаллов, распределенных в аморфной структуре, связано с тем, что фазовая неоднородность и различная ориентация зерен способствуют снижению стабильности пассивирующей пленки, которая защищает поверхность покрытий от коррозии. Кроме того, неравномерное распределение химических элементов на поверхности покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, в частности, ниобия, может являться фактором, снижающим их коррозионную стойкость. Также коррозия может распространяться по стенкам пор (рисунок 4.4, г), которые выступают в качестве каналов для проникновения агрессивных сред к границе раздела «покрытие - подложка». Это может привести к расслоению покрытия или отслоению покрытия от подложки [240]. В то же время, как показывает элементный анализ, повышенной концентрации ниобия в областях, содержащих поры, не наблюдалось (рисунок 4.4, д).

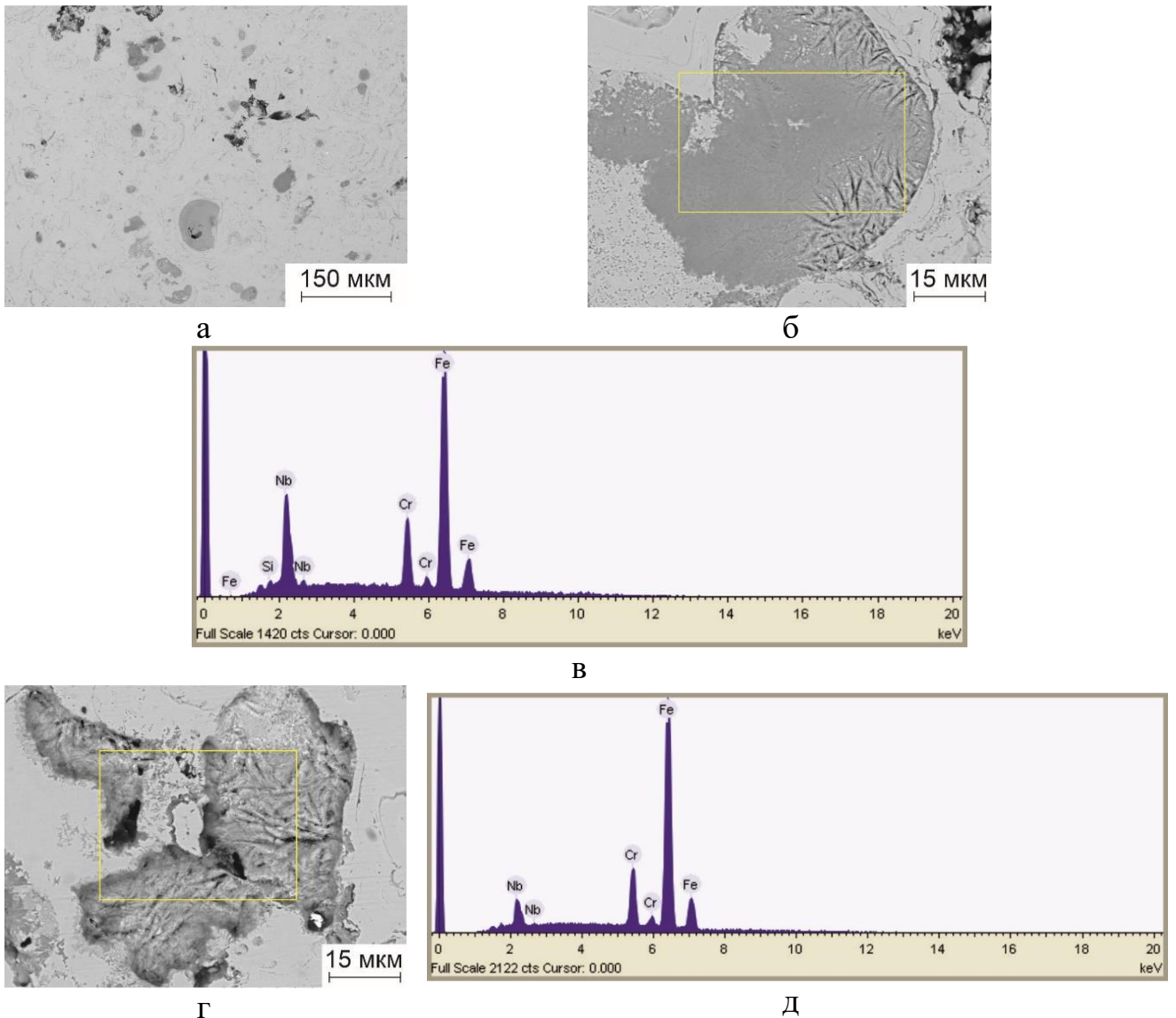


Рисунок 4.4 – Микрофотографии, полученные с поверхности покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, сформированного при заряде 70 %, после электрохимических испытаний в электролите с pH 5,5: а – общий вид поверхности покрытия; б – увеличенное изображение области, подвергшейся коррозии; в – результаты элементного анализа области, отмеченной желтым прямоугольником на (б); г – увеличенное изображение области на поверхности покрытия, содержащей поры; д – результаты элементного анализа области, отмеченной желтым прямоугольником на (г)

Полученные данные [238] согласуются с результатами исследования коррозионной стойкости покрытий из сплава $Fe-Cr-Si-B$ (пористость менее 1,2 %), полученных методом $HVOF$ [241]. Авторы работы предположили, что коррозионная стойкость низкопористых покрытий $Fe-Cr-Si-B$ определяется количеством аморфной фазы в покрытиях. В работе также показано, что наличие пор в покрытиях способствует увеличению плотности тока коррозии, что снижает стабильность пассивирующей пленки, так как в данных областях содержится меньше хрома [241].

Результаты исследования фазового состава покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ после электрохимических испытаний в электролитах с pH 3,0...10,0 (рисунок 4.5) указывают на снижение содержания кристаллической фазы в покрытиях по сравнению с исходными покрытиями. Это согласуется с более низкой коррозионной стойкостью традиционных сплавов на основе железа по сравнению с ОМС. Растворение кристаллов можно наблюдать на поляризационных кривых покрытий из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, на которых видны небольшие скачки плотности тока коррозии (рисунок 4.1).

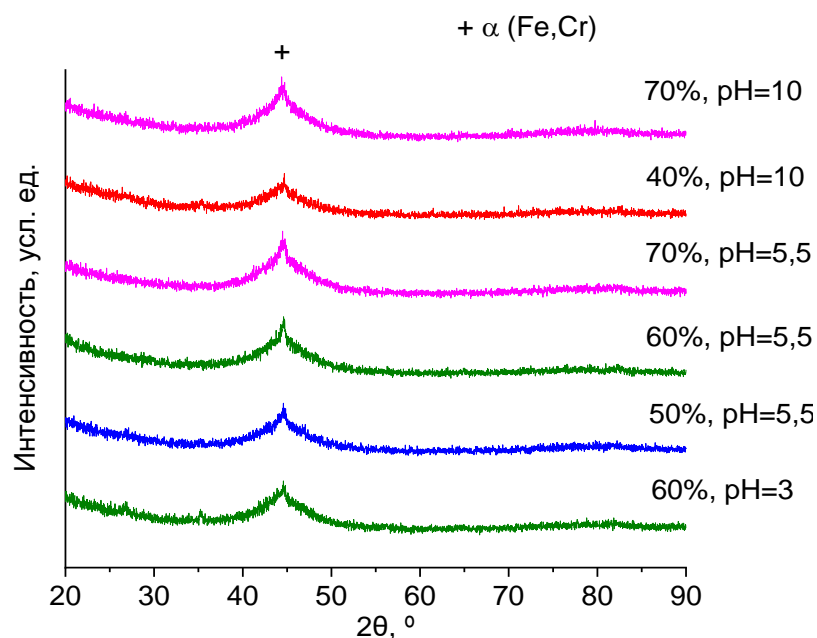


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, после электрохимических испытаний в электролитах с pH от 3,0 до 10,0

Микроструктурные исследования поперечного сечения покрытия, полученного при заряде взрывчатой смеси от объема ствола, равном 70 %, после электрохимических испытаний в электролите с pH 10 (рисунок 4.6) свидетельствуют о том, что коррозия также распространяется по межсплетовым границам в объем покрытия, которые имеют нанокристаллическую структуру (см. рисунок 3.14). Схема с возможными механизмами распространения коррозии в поперечном сечении покрытий из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ представлена на рисунке 4.7.

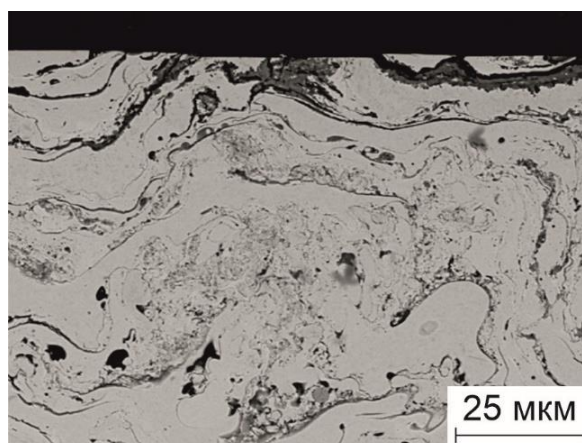


Рисунок 4.6 – Изображение поперечного сечения покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного при объеме взрывчатой смеси 70 %, после испытаний в электролите с pH 10

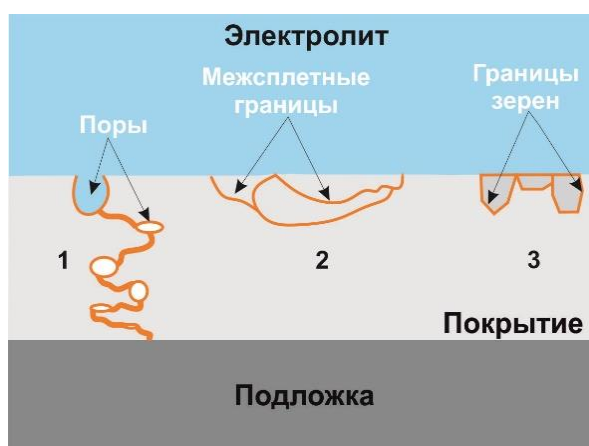


Рисунок 4.7 – Схема распространения коррозии с поверхности вглубь покрытий из $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$: 1 – по сквозным порам; 2 – по межсплетовым границам; 3 – по границам зерен

Разработанные покрытия имеют коррозионную стойкость, близкую к стали 12Х18Н10Т (содержание хрома 17...18 масс. %), несмотря на то, что содержание хрома в сплаве $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (ат. %) меньше (в сплаве содержится 10,66 масс. % хрома). Покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученные методом детонационного напыления в широком диапазоне объемов (40...70 % от объема ствола) ацетиленокислородной взрывчатой смеси эквимольного состава, имеют более высокие показатели коррозионной стойкости по сравнению с покрытиями из сплавов $Fe-Cr-Nb-B$, о которых сообщалось в литературе ранее [242, 243]. Покрытия $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ [242], полученные методом *HVOF*, характеризуются широкой областью пассивности (в растворе 3,5 масс. % $NaCl$ с pH 3,0; 5,5 и 10,0), но более высокими значениями плотности тока коррозии (26...65 мкА/см²) по сравнению нержавеющей сталью (0,26...0,44 мкА/см²) и покрытиями $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (5...7 мкА/см²), разработанными в диссертационной работе [238].

4.2 Коррозионная стойкость покрытий в моделируемых условиях атмосферной коррозии

Создаваемые и исследуемые покрытия предназначены для обеспечения комплекса функциональных свойств, а именно: сопротивления воздействию агрессивных сред и разрушению поверхностного слоя в процессе жестких условий трения скольжения с наличием закрепленных и незакрепленных частиц абразива в контртелах. Для подтверждения результатов исследования стойкости покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ к электрохимическому воздействию дополнительно проведены исследования покрытий в условиях воздействия нейтрального соляного тумана. Испытания в соляном тумане являются стандартизированным методом тестирования покрытий на устойчивость к атмосферной коррозии. Данный метод относят к методам ускоренных коррозионных испытаний. Испытательные камеры соляного тумана предназначены для имитации атмосферы с высокой влажностью и содержащей различные соли. Данный метод испытаний является важным для проведения сравнительных тестов при разработке новых покрытий или способов

обработки поверхности. Для определения стойкости покрытий к воздействию нейтрального соляного тумана образцы помещали в испытательную камеру, в которую через форсунку распылялся раствор 5 масс. % $NaCl$ (ГОСТ 4233-77) в дистиллированной воде при температуре 35 °С. Чем выше коррозионная стойкость, тем дольше может находиться образец в камере с соляным туманом без проявления признаков коррозии. Через равные промежутки времени испытываемые образцы вынимали из камеры с целью инспектирования наличия следов коррозии. Стоит отметить, что данный метод является сравнительным и качественным, но не количественным.

Через 150 часов испытаний на поверхности образцов из стали 12Х18Н10Т (материал сравнения) и покрытий из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм, полученных при варьировании объема от 50 % до 70 % взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от объема ствола, появились следы коррозии. Следы коррозии на поверхности образца из стали Ст3 появились спустя 50 часов. Изображения образцов после испытаний в камере соляного тумана представлены на рисунке 4.8.



Рисунок 4.8 – Поверхность образцов из нержавеющей стали, углеродистой стали и покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученных при различных зарядах взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$), после испытаний в камере соляного тумана в течение 150 часов:

а – 12Х18Н10Т; б – Ст3; в – 50 %; г – 60 %; д – 70 %

На поверхности покрытий и нержавеющей стали можно наблюдать незначительное количество следов коррозии, чего нельзя сказать об образце из низкоуглеродистой стали. Исследование поверхности образцов покрытий свидетельствует о том, что коррозия начинает распространяться по порам, открывшимся на

этапе подготовки образцов перед испытаниями. Нержавеющая сталь и покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученные в широком диапазоне зарядов взрывчатой смеси 50...70 % от ствола установки, показывают наибольшую стойкость к воздействию нейтрального соляного тумана (рисунок 4.8), о чем свидетельствует незначительное количество следов коррозии на поверхности образцов. Среди покрытий из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ наибольшее количество следов коррозии наблюдается на поверхности покрытия, полученного при заряде взрывчатой смеси 50 % (рисунок 4.8, в). Результаты исследования фазового состава покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (рисунок 4.9) после испытаний в камере соляного тумана показали, что воздействие распыляемого нейтрального соляного тумана не влияет на фазовый состав покрытий. Содержание кристаллической фазы в покрытиях, полученных при заряде взрывчатой смеси 50 %, 60 % и 70 %, после испытаний равно $2,2 \pm 0,2$ масс. %; $1,4 \pm 0,2$ масс. %; $0,5 \pm 0,2$ масс. %, соответственно.

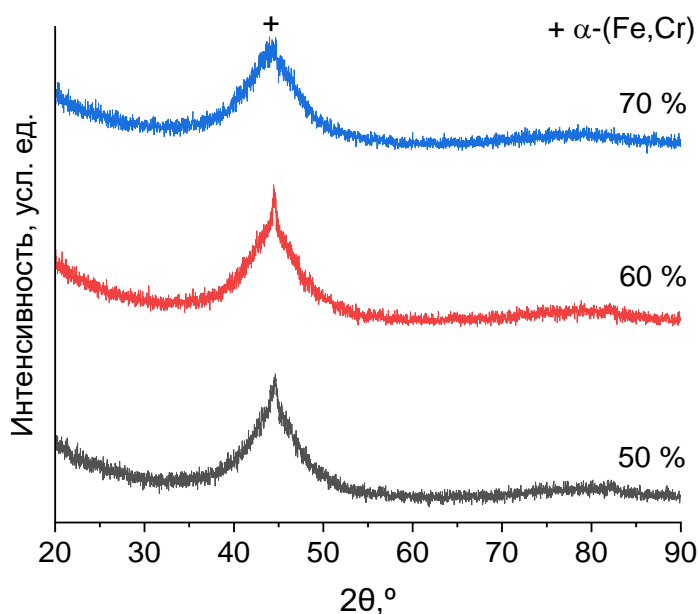


Рисунок 4.9 – Рентгенограммы покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученных при варьировании объема взрывчатой смеси от 50 % до 70 % от ствола установки, после испытаний в камере соляного тумана в среде распыляемого раствора 5 масс. % $NaCl$ в воде в течение 150 часов

Взвешивание образцов до и после испытаний показало, что их масса остается неизменной и находится в пределах допустимой погрешности аналитических весов, которая составляет $\pm 0,5$ мг [234].

Дополнительно проведены металлографические исследования поперечных сечений покрытий после испытаний в камере соляного тумана (рисунок 4.10). Покрытия, полученные при зарядах взрывчатой смеси 50...70 % от объема ствола детонационной установки, имеют плотную структуру. Низкая пористость (менее 1 %) данных покрытий предотвращает распространение коррозии в их объем. В поперечных сечениях всей серии образцов покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ отсутствуют следы коррозии, так называемые «хвосты коррозии» и питтинги, проникающие от поверхности вглубь покрытий, которые являются характерными для покрытий из цинка и церия, полученных методом гальванизации, после испытаний в камере соляного тумана [244, 245].

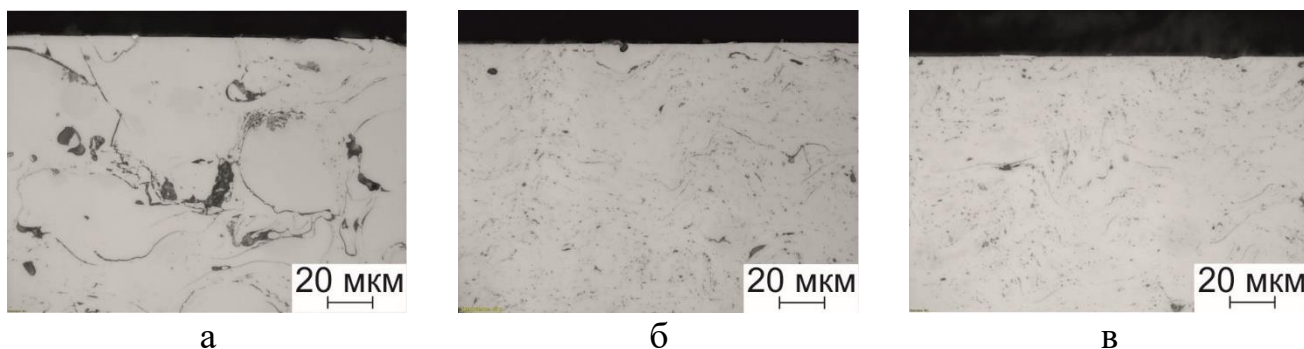


Рисунок 4.10 – Изображения поперечных сечений покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученных при варьировании объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$), после испытаний в камере соляного тумана: а – 50 %; б – 60 %; в – 70 %

Полученные результаты свидетельствуют о высокой стойкости покрытий из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ к воздействию нейтрального соляного тумана. Следы коррозии появляются на поверхности покрытий спустя 150 часов испытаний. Высокое содержание аморфной фазы и низкая пористость покрытий, полученных при варьировании объема взрывчатой смеси от 50 % до 70 % от объема ствола установки, способствует повышению их коррозионной стойкости. Представленные данные свидетельствует о том, что коррозионная стойкость покрытий

$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с аморфной структурой близка к коррозионной стойкости нержавеющей стали и значительно выше, чем у стали Ст3, в условиях распыления нейтрального соляного тумана.

Результаты исследования стойкости покрытий из аморфных сплавов и нержавеющей стали к атмосферной коррозии представлены в работах [140, 246]. Стоит отметить, что стойкость к воздействию соляного тумана покрытий из сплавов *SAM2X5* и *SAM1651*, сформированных методом *HVOF* [140], значительно ниже (50 часов в распыляемом растворе 3,5 масс. % $NaCl$ в воде с добавлением 0,1 масс. % $CaCl_2$ и 0,25 масс. % $NaHCO_3$) по сравнению с разработанными в рамках диссертационной работы покрытиями $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$. На поверхности покрытий из нержавеющей стали, полученных в работе [246], следы коррозии появились спустя 20 часов испытаний в условиях воздействия нейтрального соляного тумана. Коррозия распространялась от поверхности вглубь покрытий из нержавеющей стали по сквозным порам и межсплетовым границам.

4.3 Твердость покрытий и объемных материалов на основе сплавов

***Fe-Cr-Nb-B*. Адгезионная прочность покрытий**

Микротвердость покрытий и спеченных образцов определяли на микрошлифах поперечных сечений по результатам 10 измерений. В таблице 4.2 представлены результаты измерения микротвердости покрытий толщиной 100...250 мкм, полученных при детонационном напылении порошка $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм с варьированием зарядов взрывчатой ацетиленокислородной смеси эквимольного состава от 35 % до 70 % (от объема ствола установки) [218]. С увеличением заряда от 35 % до 55 % наблюдается рост микротвердости покрытий, что связано с увеличением степени проплавления и скорости частиц порошка данной фракции в процессе напыления, что, в свою очередь, приводит к снижению количества дефектов в покрытиях (пор, неоплавленных частиц, микротрещин). Микротвердость покрытий, полученных при зарядах 55 % и 60 %, находится в диапазоне 870...920 $HV_{0,1}$. Высокая микротвердость данных покрытий связа-

на с тем, что они имеют достаточно плотную структуру. Повышение объема взрывчатой смеси от 60 % до 70 % приводит к снижению микротвердости покрытий, что объясняется нагревом частиц в процессе напыления значительно выше температуры плавления, их разбрызгиванием при соударении с подложкой и, как следствие, увеличением их пористости (см. таблицу 3.3). Как видно из таблицы 4.3 микротвердость покрытий толщиной 400...500 мкм, сформированных из порошка справа $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при варьировании зарядов ацетиленокислородной газовой смеси эквимольного состава от 40 % до 70 %, находится на одном уровне ($\sim 850 HV_{0,1}$). Покрытия, полученные в широком диапазоне зарядов взрывчатой смеси, имеют плотную структуру (см. таблица 3.5), в которой практически отсутствуют микротрещины и поры, что обуславливает близкие значения их микротвердости [230].

Таблица 4.2 – Результаты измерения микротвердости покрытий толщиной 100...250 мкм, полученных из порошка справа $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 45...75 мкм при варьировании заряда взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 35 % до 70 % (от объема ствола); результаты измерения микротвердости представлены с доверительным интервалом

Параметры	Степень заполнения ствола взрывчатой смесью, %							
	35	40	45	50	55	60	65	70
Микротвердость, $HV_{0,1}$	540 ± 210	750 ± 55	780 ± 145	875 ± 130	920 ± 95	870 ± 155	770 ± 100	770 ± 75

Таблица 4.3 – Результаты измерения микротвердости покрытий толщиной 400...500 мкм, полученных из порошка справа $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при варьировании заряда взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 70 % (от объема ствола); результаты измерения микротвердости представлены с доверительным интервалом

Параметры	Степень заполнения ствола взрывчатой смесью, %			
	40	50	60	70
Микротвердость, $HV_{0,1}$	885±90	870±65	855±55	840±80

Как показали результаты исследования структуры покрытий, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 45...75 мкм при варьировании молярного соотношения O_2/C_2H_2 от ≈ 1 до 2,0 и постоянном заряде 55 % (от объема ствола), с увеличением молярного соотношения увеличивается количество дефектов в покрытиях и снижается когезионная прочность между сплетами, что негативно сказывается на их микротвердости (таблица 4.4). Наибольшие значения микротвердости ($920 HV_{0,1}$) характерны для покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного при $O_2/C_2H_2 \approx 1$ [227].

Таблица 4.4 – Результаты измерения микротвердости покрытий, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при варьировании молярного соотношения O_2/C_2H_2 от ≈ 1 до 2,0 и постоянном заряде газовой смеси 55 % (от объема ствола); результаты измерения микротвердости представлены с доверительным интервалом

Параметры	Молярное соотношение компонентов взрывчатой смеси		
	≈ 1	1,5	2,0
Микротвердость, $HV_{0,1}$	920 ± 95	755 ± 65	540 ± 75

Средние значения микротвердости покрытий, сформированных из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм составляют $805 HV_{0,1}$ и $835 HV_{0,1}$, соответственно (таблица 4.5). Полученные результаты свидетельствуют о том, что микротвердость данной серии покрытий, находится на одном уровне, несмотря на различия в химическом составе сплавов.

Электроискровое спекание порошка $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции менее 45 мкм при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить компакты с бóльшей микротвердостью ($1260 HV_{0,1}$) по сравнению с объемным материалом, сформированным при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($880 HV_{0,1}$). Ранее было показано, что на начальных этапах кристаллизации сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с аморфной структурой происходит выделение нанокристаллов боридов [247], при этом твердость композита становится выше твердости исходной аморфной матрицы. Следовательно, более высокая микротвердость сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, спеченного при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, по сравнению с микротвердостью

образца, спеченного при 500 °С, связана с частичной кристаллизацией и меньшей остаточной пористостью материала, полученного при температуре спекания 600 °С [219]. Следует отметить, что микротвердость компакта из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, спеченного при 600 °С, выше, чем микротвердость детонационных покрытий, полученных из того же сплава, несмотря на одинаковую пористость материалов (таблица 4.5). Это связано с более высоким содержанием кристаллической фазы в спеченном материале при 600 °С. Полученные значения микротвердости покрытий и спеченных материалов из сплавов $Fe-Cr-Nb-B$ соответствуют уровню твердости некоторых объемных металлических стекол из сплавов на основе железа, полученных методом закалки из расплава [248]. В качестве материала сравнения при проведении триботехнических испытаний покрытий и спеченного материала из сплавов $Fe-Cr-Nb-B$ использовали сталь 12Х18Н10Т (~ 200 HV), так как сформированные покрытия, содержащие аморфную фазу, проявляют схожее поведение с нержавеющей сталью в условиях электрохимической и атмосферной коррозии.

Таблица 4.5 – Результаты измерения микротвердости детонационных покрытий (ДН) и объемных материалов (ЭС), полученных из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 20...40 мкм и менее 45 мкм и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм; результаты измерения микротвердости представлены с доверительным интервалом

Режимы детонационного напыления (ДН) и электроискрового спекания (ЭС)	Микротвердость, $HV_{0,1}$
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 20...40 мкм, 40 %	885±65
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 20...40 мкм, 50 %	715±100
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 20...40 мкм, 60 %	810±75
ДН $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ 20...40 мкм, 40 %	835±95
ДН $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ 20...40 мкм, 50 %	820±125
ДН $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ 20...40 мкм, 60 %	850±100
ЭС $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ < 45 мкм, 500 °С	880±200
ЭС $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ < 45 мкм, 600 °С	1260±130

Композиционные покрытия, полученные при напылении порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, содержащих 20...60 масс. % порошка оксида алюминия, имеют близкие значения твердости (с учетом приведенных значений доверительных интервалов) (таблица 4.6). Результаты дюрометрических испытаний серии образцов композиционных покрытий показывают, что введение керамических частиц снижает твердость покрытий по сравнению с покрытиями из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ без добавок (таблица 4.5), что связано с увеличением количества дефектов в покрытиях $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$ (см. таблица 3.7) [231].

Таблица 4.6 – Твердость композиционных покрытий, полученных из порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, содержащих 20...60 масс. % оксида алюминия; результаты измерения твердости представлены с доверительным интервалом

Исходная порошковая смесь	Твердость, $HV_{0,3}$
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-20$ масс. % Al_2O_3	635 ± 55
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-40$ масс. % Al_2O_3	600 ± 25
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-60$ масс. % Al_2O_3	575 ± 60

Штифтовой метод определения прочности сцепления покрытия с подложкой является одним из основных методов, позволяющих количественно определить адгезионную прочность покрытий, полученных методами газотермического напыления. Пескоструйная обработка является самой распространенной операцией подготовки обрабатываемой поверхности подложки к напылению. Данная обработка позволяет создать развитый рельеф, способствующий повышению адгезионной прочности покрытий.

В таблице 4.7 представлены результаты измерения прочности сцепления с подложкой покрытий, полученных из порошков сплавов $Fe-Cr-Nb-B$ различных фракций и порошковой смеси $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$ [219, 231]. Прочность сцепления с подложкой покрытия, полученного из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (фракция 45...75 мкм, $O_2/C_2H_2 \approx 1$, заряд взрывчатой смеси 50 % от объема ствола), равна 150 МПа. Поверхность разрушения (поверхность штифта) показана на ри-

сунке 4.11. Из представленного изображения поверхности штифта видно, что разрушение произошло по границе «покрытие - подложка».

Таблица 4.7 – Результаты определения прочности сцепления покрытий на основе сплавов $Fe-Cr-Nb-B$ с подложкой из стали Ст3 штифтовым методом

Материал покрытия	Прочность сцепления покрытия с подложкой, МПа
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (45...75 мкм)	150±5
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (20...40 мкм)	125±5
$Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ (20...40 мкм)	
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$	135±15

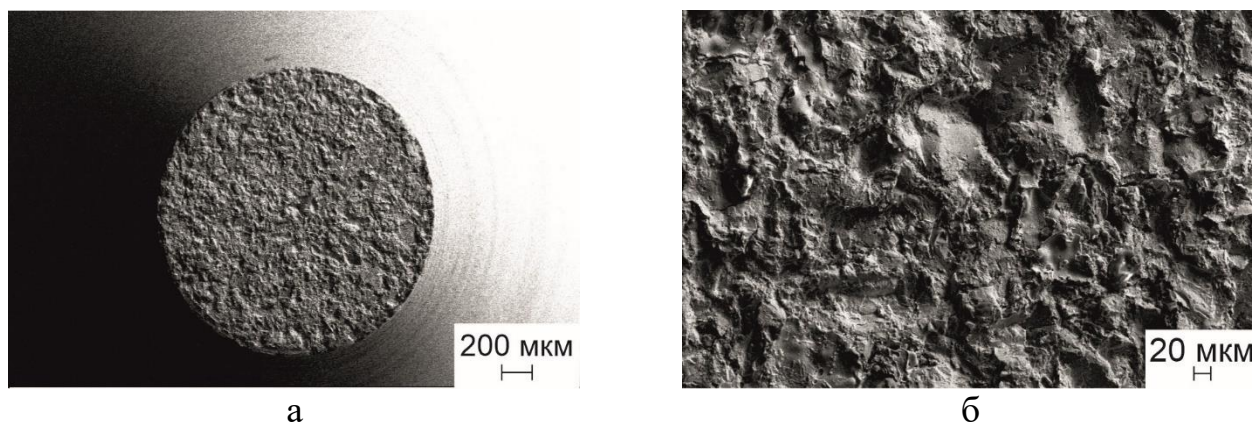


Рисунок 4.11 – Общий вид поверхности штифта после адгезионных испытаний покрытия, полученного из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при использовании 50 % объема ацетиленокислородной взрывчатой смеси эквимольного состава: а – морфология поверхности разрушения; б – увеличенное изображение

Покрытия, сформированные из сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм при варьировании объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 60 % (от объема ствола установки), имеют близкие значения прочности сцепления с подложкой, которая составляет 125 МПа (таблица 4.7). Результаты оценки прочности соединения с подложкой покрытий, полученных из порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, свидетельствуют о том, что добавка порошка оксида алюминия не оказывает значительного влияния на адгезионную прочность

композиционных покрытий. Прочность сцепления покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$ с подложкой составляет около 135 МПа (таблица 4.7).

Полученные в работе значения адгезионной прочности покрытий из сплава $Fe-Cr-Nb-B$ значительно выше по сравнению с металлическими покрытиями из традиционных сплавов, полученных методом детонационного напыления (например, адгезионная прочность покрытий из нержавеющей стали равна 85 МПа) [249]. Покрытия $Fe-Cr-B-C-Si-Nb-Mo-Ni$ и $Fe_{48}Mo_{14}Cr_{15}Y_2C_{15}B_6$ [250, 251] с аморфной структурой, сформированные методом *HVOF*, имеют уровень твердости близкий к покрытиям $Fe-Cr-Nb-B$, полученным в данной работе, но значительно более низкие значения адгезионной прочности (~ 50 МПа).

4.4 Износостойкость покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы

Процесс разрушения образцов при воздействии нежестко закрепленных абразивных частиц связан с микрорезанием и пластической деформацией поверхности испытываемого материала [252]. Износостойкость покрытий, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при варьировании объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 70 % от объема ствола, оценивали относительно стали 12Х18Н10Т. Результаты расчета относительной износостойкости образцов покрытий, содержащих аморфную фазу, и материала сравнения при трении о нежестко закрепленные частицы абразива представлены на рисунке 4.12. Вследствие низкой пористости (~ 1 %) и близких значений микротвердости ($\sim 850 HV_{0,1}$), образцы покрытий данной серии характеризуются близкими значениями относительной износостойкости. Сопротивление изнашиванию покрытий на 30...35 % выше, чем у материала сравнения.

На рисунке 4.13 приведены микрофотографии поверхности изнашивания покрытия, полученного при заряде взрывчатой смеси 40 % от объема ствола. Представленные изображения морфологии поверхности являются типичными для данной серии покрытий. На поверхности изнашивания видны следы микрореза-

ния и царапания покрытия частицами абразива (рисунок 4.13, а). Следы пластической деформации отсутствуют вследствие низкой пластичности сплавов с аморфной структурой [58]. На некоторых участках поверхности изнашивания наблюдаются глубокие царапины, свидетельствующие о развитии процессов интенсивного изнашивания. Результаты микрорентгеноспектрального анализа локальных областей поверхности трения (рисунок 4.13, б) указывают на наличие внедрившихся частиц абразива (выделенная область на рисунке 4.13, б), в качестве которого использовали электрокорунд. В случае внедрения частиц абразива в поры, происходит вырывание материала покрытий и формирование глубоких питтингов износа (рисунок 4.13, в). Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что покрытия, полученные из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 45...75 мкм в широком диапазоне зарядов взрывчатой смеси $O_2/C_2H_2 \approx 1$, обладают более высокой износостойкостью в условиях воздействия нежестко закрепленных частиц по сравнению с нержавеющей сталью [230].

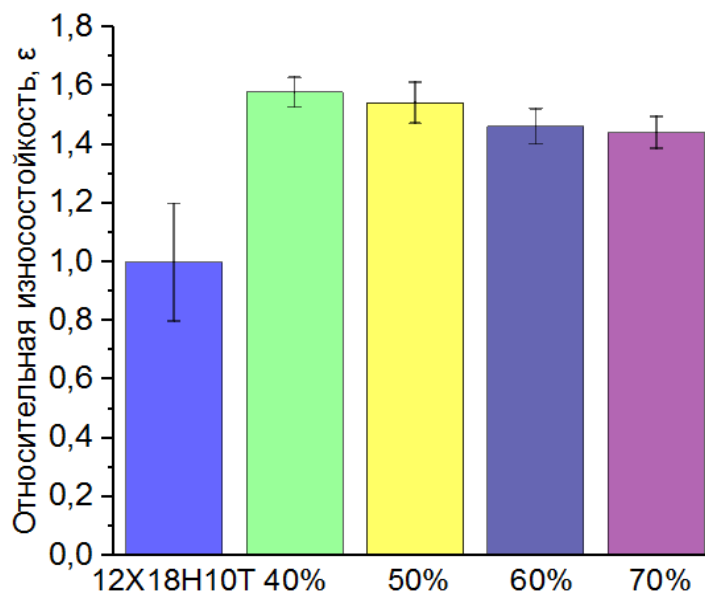


Рисунок 4.12 – Относительная износостойкость стали 12X18H10T и покрытий, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм с использованием объема 40...70 % взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$), в условиях трения о нежестко закрепленные частицы абразива

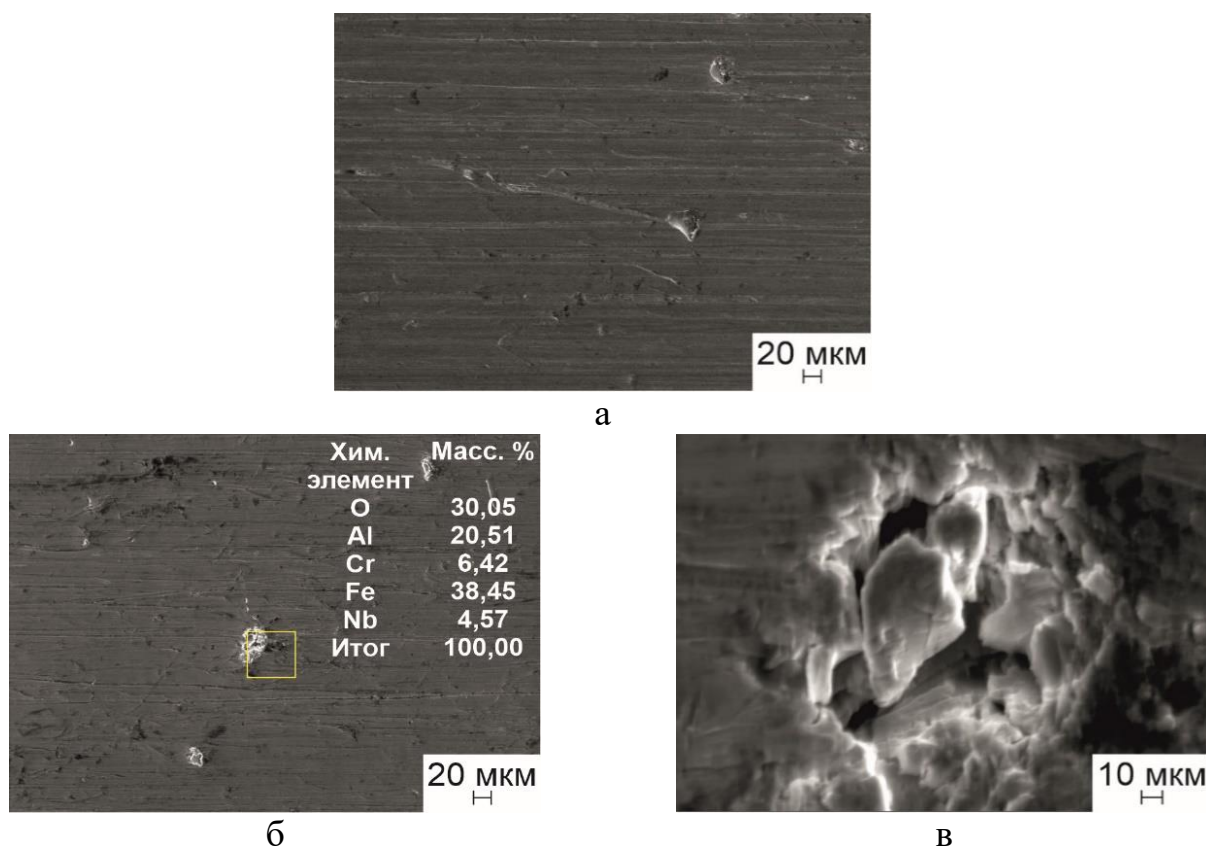


Рисунок 4.13 – Морфология поверхности изнашивания покрытия из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного при 40 % объема взрывчатой смеси $O_2/C_2H_2 \approx 1$, после испытаний на трение о нежестко закрепленные абразивные частицы: а, б – общий вид поверхности трения; в – увеличенное изображение питтинга износа

4.5 Стойкость покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ к царапанию алмазным индентором Берковича (скретч тест) и их нанотвердость

Результаты испытаний царапанием алмазным наконечником Берковича покрытий с аморфной структурой из сплавов на основе железа, полученных методом детонационного напыления, автору не известны. В структуре покрытий, полученных в данной работе, присутствуют поры, микротрещины и нанокристаллические фазы в межсплетовых границах. Испытаниям подвергали покрытия, полученные из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм при варьировании объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 70 % от объема ствола установки.

В работе [228] показано, что покрытия, формируемые из расплавленных частиц методом детонационного напыления, по качеству выше по сравнению с покрытиями, полученными из частиц, нагретых ниже температуры плавления, с точки зрения прочности соединения покрытия с подложкой и когезионной прочности между сплетами. При использовании 40 % объема взрывчатой смеси частицы фракции 45...75 мкм не нагреваются до температуры плавления сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (см. рисунок 3.5). Резкое увеличение глубины царапин на поверхности покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного с использованием данного объема взрывчатой смеси, подтверждает негативное влияние недостаточного нагрева частиц в процессе напыления на прочность соединения сплетов друг с другом (рисунок 4.14, а). Учитывая высокую концентрацию напряжений на стенках пор и вокруг микротрещин в покрытии, можно сделать вывод о том, что при вдавливании алмазного индентора в поверхность образца, происходит рост микротрещин в объем материала. При перемещении индентора в процессе царапания на поверхности покрытий происходит зарождение новых микротрещин вследствие низкой пластичности аморфных сплавов. Это подтверждает распространение трещин от краев царапины по поверхности покрытия (рисунок 4.14, а). Поверхность царапин покрытий, полученных с использованием заряда взрывчатой смеси 50...70 % от объема ствола установки, значительно более гладкая (рисунок 4.15–4.17). Глубина царапин (по длине) данных покрытий меньше (450...600 нм) по сравнению с покрытием, полученным с использованием объема взрывчатой смеси 40 % (~ 1 мкм). В центре царапины покрытия, полученного с использованием 60 % объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от объема ствола установки, наблюдается увеличение объема изношенного материала (рисунок 4.16), что, вероятнее всего, связано с попаданием индентора в пору или локальным отслоением материала покрытия.

Объем изношенного материала покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, сформированных с использованием объема взрывчатой ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) смеси 40 %, 50 %, 60 % и 70 % от объема ствола установки, представлен в таблице 4.8.

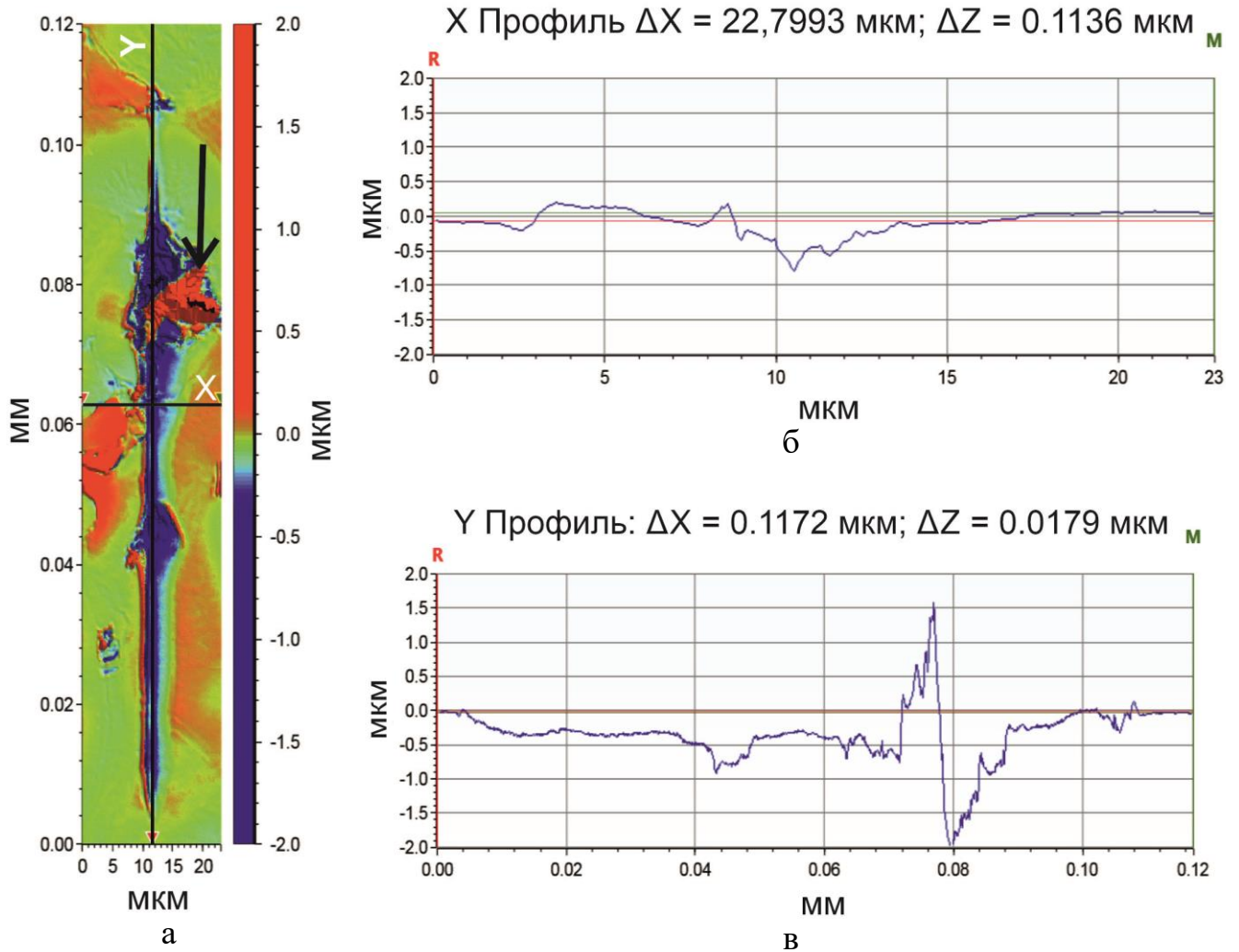


Рисунок 4.14 – Результаты исследования топографии поверхности покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного с использованием 40 % объема взрывчатой смеси от объема ствола, после испытаний царапанием алмазным индентором Берковича:

а – 2D-изображение царапины; б – профиль шероховатости по оси X;

в – профиль шероховатости по оси Y

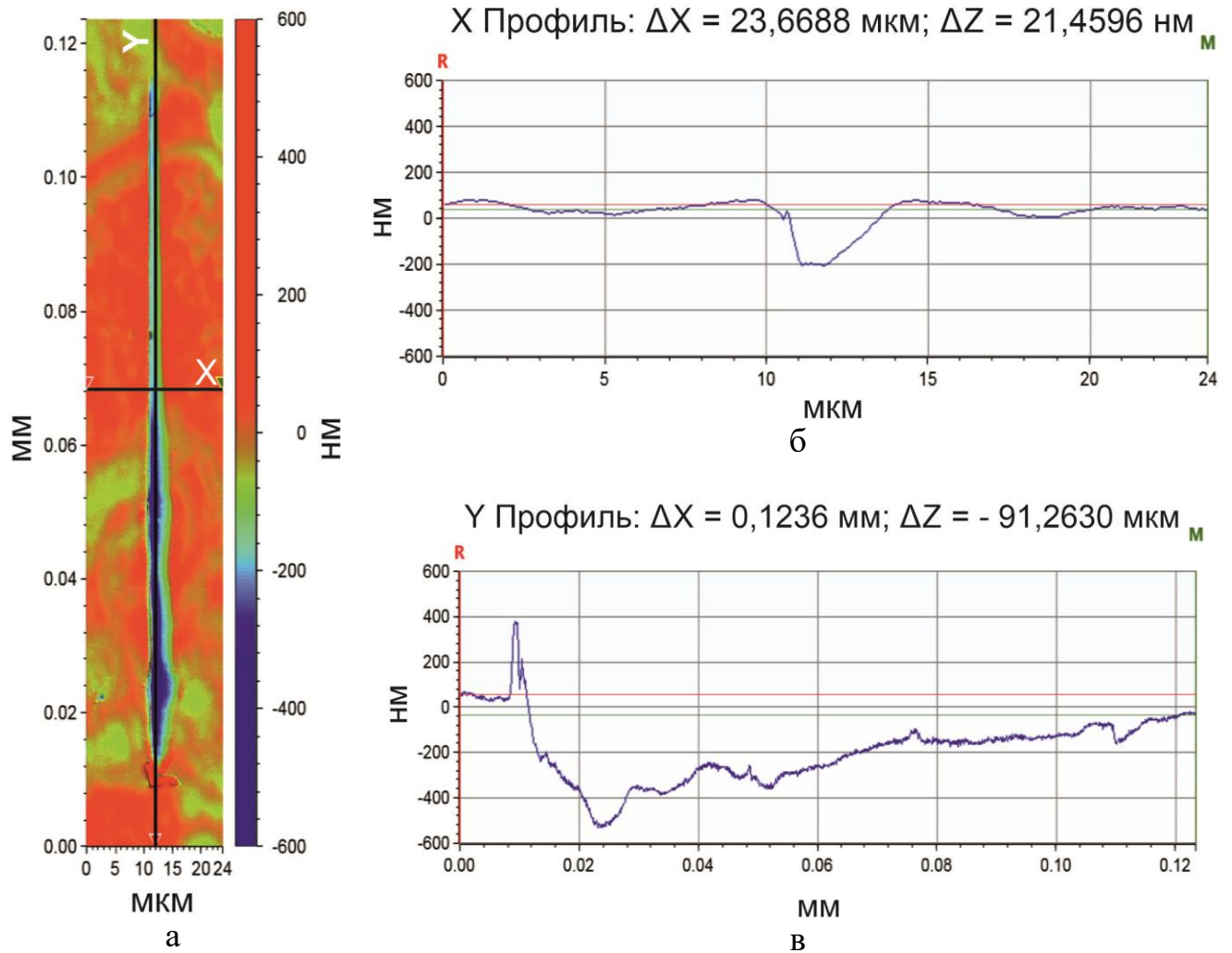


Рисунок 4.15 – Результаты исследования топографии поверхности покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного с использованием 50 % объема взрывчатой смеси от объема ствола, после испытаний царапанием алмазным индентором Берковича:

а – 2D-изображение царапины; б – профиль шероховатости по оси X ;

в – профиль шероховатости по оси Y

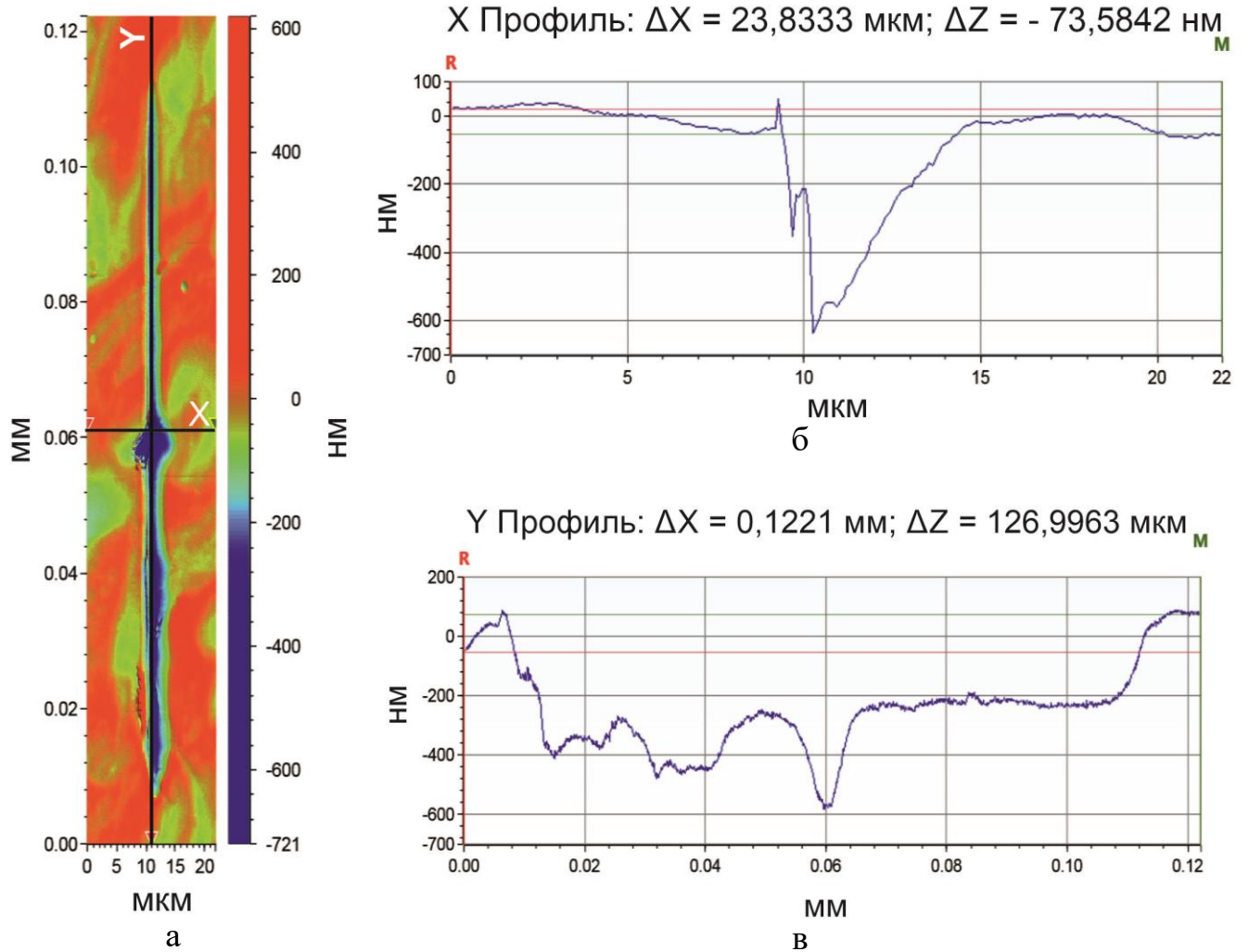


Рисунок 4.16 – Результаты исследования топографии поверхности покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного с использованием 60 % объема взрывчатой смеси от объема ствола, после испытаний царапанием алмазным индентором Берковича:

а – 2D-изображение царапины; б – профиль шероховатости по оси X;

в – профиль шероховатости по оси Y

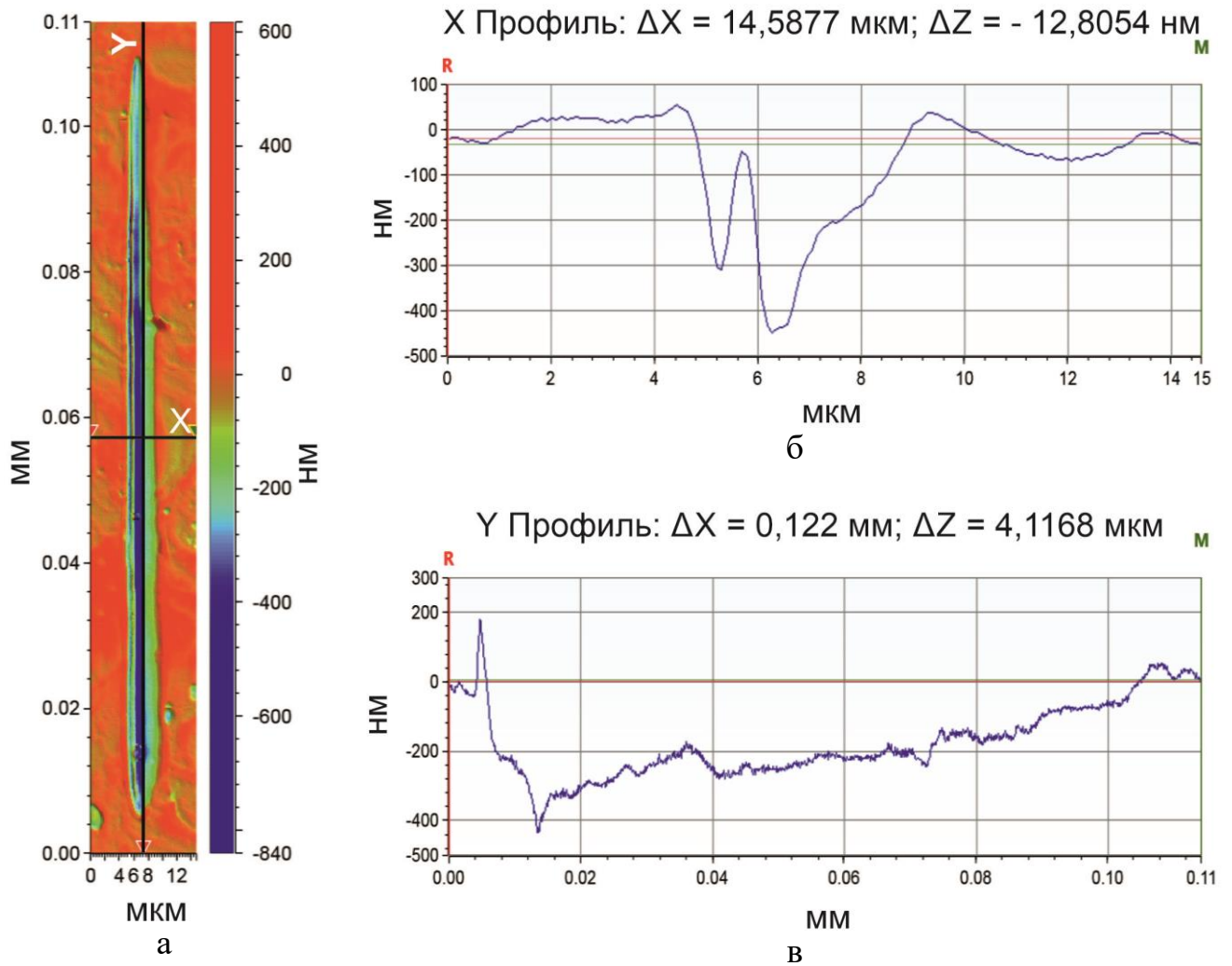


Рисунок 4.17 – Результаты исследования топографии поверхности покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного с использованием 70 % объема взрывчатой смеси от объема ствола, после испытаний царапанием алмазным индентором Берковича:

а – 2D-изображение царапины; б – профиль шероховатости по оси X;

в – профиль шероховатости по оси Y

Наименьшей износостойкостью характеризуется покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученное при 40 % объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от объема ствола. Покрытия, полученные при зарядах взрывчатой смеси 50...70 %, в условиях царапания алмазным индентором Берковича имеют близкие значения объема изношенного материала. Нанотвердость исследуемых покрытий (таблица 4.8), полученных при варьировании зарядов взрывчатой смеси в широком диапазоне, также находится на одном уровне (среднее значение $14,0 \pm 2,5$ ГПа).

Таблица 4.8 – Результаты оценки объема изношенного материала после испытаний царапанием алмазным индентором Берковича и измерения нанотвердости покрытий, полученных из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ при варьировании объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) в диапазоне 40...70 % от объема ствола; результаты измерения объема изношенного материала и нанотвердости представлены с доверительным интервалом

Показатель	Объем взрывчатой смеси, %			
	40	50	60	70
Объем изношенного материала, мкм ³	170±55	145±30	155±50	150±25
Нанотвердость, ГПа	13,5±2,0	14,0±2,0	12,5±2,5	15,0±3,0

Испытания царапанием алмазным индентором Берковича являются универсальным методом оценки износостойкости покрытий и исследования режимов деформации и разрушения тонких пленок и объемных материалов. *A.M. Hodge* и *T.G. Nieh* использовали метод царапания для исследования износостойкости ОМС на основе циркония, лантана, свинца и меди [253]. В работе показано, что основной причиной разрушения ОМС является распространение микротрещин в объем образцов. Авторами работы [254] установлено, что износостойкость покрытий из сплавов *SAM2X5* и *SAM1651* в условиях царапания алмазным индентором зависит от их пористости, так как от стенок пор начинается рост трещин, что, в свою очередь приводит к отслоению материала покрытий. Данные, полученные *Y. Wu* с соавторами [254], согласуются с результатами исследования поверхности изнаши-

вания покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ после испытаний царапанием алмазным индентором Берковича.

4.6 Износостойкость покрытий и объемных материалов $Fe-Cr-Nb-B$ в условиях сухого трения скольжения с возвратно-поступательным движением

Испытаниям подвергали покрытия, полученные из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 45...75 мкм и 20...40 мкм, $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм, порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, и спеченный при 600 °C сплав $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ [219, 231]. Покрытия, полученные из порошка $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 20...40 мкм, и спеченный при 600 °C сплав $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ имеют близкие значения пористости, поэтому представляло интерес сравнить триботехнические свойства покрытий и объемного материала. В качестве материала сравнения использовали сталь марки 12X18H10T. Определение износостойкости материалов в условиях сухого трения скольжения с возвратно-поступательным движением проводили при испытаниях по схеме «шар - плоскость» в соответствии с международным стандартом *ASTM G133-05A*. На рисунке 4.18 приведены зависимости коэффициента трения от времени испытания для нержавеющей стали, покрытий, полученных из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ (размер частиц 20...40 мкм, 40...60 % объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$)), и спеченного при 600 °C методом электроискрового спекания порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$. Процесс трения можно разделить на режим приработки и стационарный режим. Покрытия выходят на режим стационарного трения спустя ~ 600 с. Представленные кривые зависимости коэффициента трения от времени являются характерными для всех образцов покрытий. Коэффициент трения покрытий достаточно стабилен в стационарном режиме. Отсутствие стабильности коэффициента трения спеченного сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ обусловлено низкой когезионной прочностью частиц в объемном материале. Средние значения коэффициента трения (таблица 4.9) в стационарном режиме у покрытий и спеченного сплава выше (0,64...0,78), чем у стали 12X18H10T (0,57).

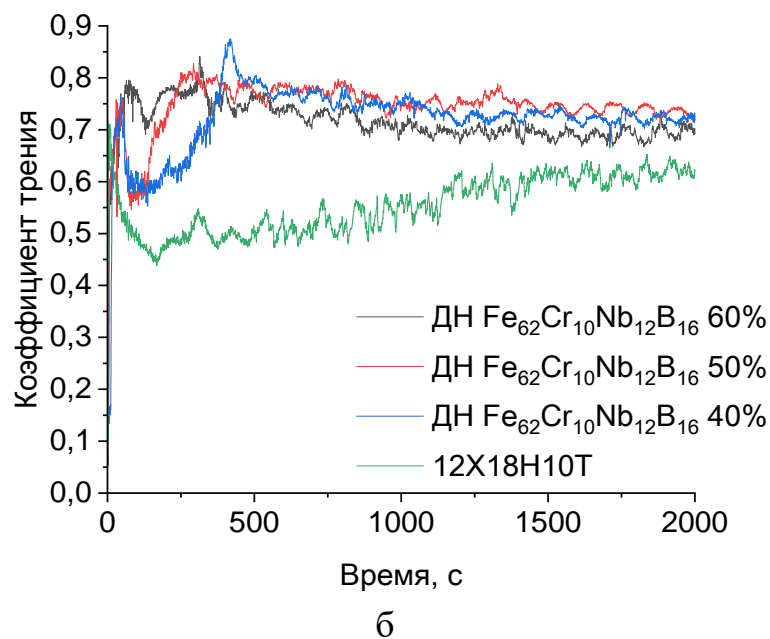
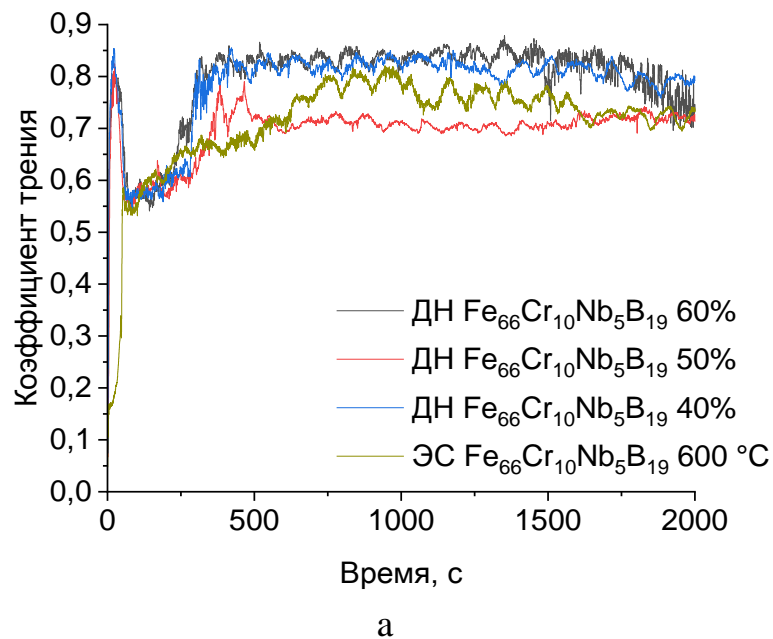


Рисунок 4.18 – Зависимость коэффициента трения от времени испытаний покрытий, полученных из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ с размером частиц 20...40 мкм, спеченного электроискровым методом при 600 °C порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и стали 12X18H10T

Таблица 4.9 – Средние значения коэффициентов трения в стационарном режиме и объем изношенного материала покрытий, полученных из порошков сплавов $Fe-Cr-Nb-B$, порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, спеченного сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ при 600 °C и стали 12X18H10T, определенные после испытаний на сухое трение скольжения; средние значения объема изношенного материала представлены с доверительным интервалом

Материал	Коэффициент трения	Среднее значение объема изношенного материала, мм ³
12X18H10T (№ 1)	0,57	0,360±0,043
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 45...75 мкм, 40 % (№ 2)	0,64	0,160±0,031
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 45...75 мкм, 50 % (№ 3)	0,69	0,040±0,014
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 45...75 мкм, 60 % (№ 4)	0,67	0,040±0,005
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 45...75 мкм, 70 % (№ 5)	0,69	0,030±0,005
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 20...40 мкм, 40 % (№ 6)	0,72	0,080±0,026
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 20...40 мкм, 50 % (№ 7)	0,71	0,060±0,007
ДН $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ 20...40 мкм, 60 % (№ 8)	0,78	0,110±0,034
ДН $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ 20...40 мкм, 40 % (№ 9)	0,72	0,080±0,025
ДН $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ 20...40 мкм, 50 % (№ 10)	0,72	0,050±0,009
ДН $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ 20...40 мкм, 60 % (№ 11)	0,66	0,060±0,012
ЭС $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19} < 45$ мкм, 600 °C (№ 12)	0,67	0,42±0,24
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ -20 масс. % Al_2O_3 (№ 13)	0,69	0,10±0,038
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ -40 масс. % Al_2O_3 (№ 14)	0,65	0,13±0,104
$Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ -60 масс. % Al_2O_3 (№ 15)	0,64	0,19±0,056

Результаты измерения объема изношенного материала и оценки относительной износостойкости испытуемых образцов представлены в таблице 4.9 и рисунке 4.19–4.21, соответственно. Относительная износостойкость испытуемых материалов рассчитывалась по результатам измерения объема изношенного материала сравнительно стали 12X18Н10Т, так как исследуемые материалы имеют близкие значения плотности. Плотность стали 12X18Н10Т, $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ равна $7,92 \text{ г/см}^3$, $7,58 \text{ г/см}^3$ и $7,62 \text{ г/см}^3$, соответственно. Покрытия, полученные из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (45...75 мкм) с использованием объема взрывчатой смеси 50...70 % от объема ствола, имеют наибольшие значения относительной износостойкости по сравнению со всеми покрытиями, исследуемыми в диссертационной работе. Износостойкость данных покрытий в 9...12 раз превышает износостойкость нержавеющей стали (рисунок 4.19). Значительное снижение износостойкости покрытия, полученного при напылении порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (45...75 мкм) с использованием 40 % объема взрывчатой смеси, связано с низкой когезионной прочностью материала.

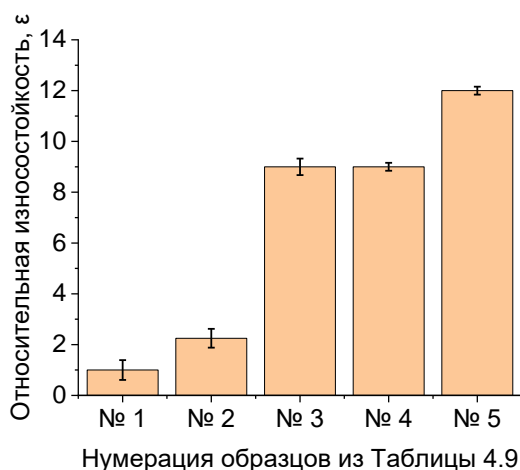


Рисунок 4.19 – Относительная износостойкость материалов в условиях сухого трения с возвратно-поступательным движением: 1 – сталь 12X18Н10Т; 2 – покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (45...75 мкм, 40 %); 3 – покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (45...75 мкм, 50 %); 4 – покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (45...75 мкм, 60 %); 5 – покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (45...75 мкм, 70 %)

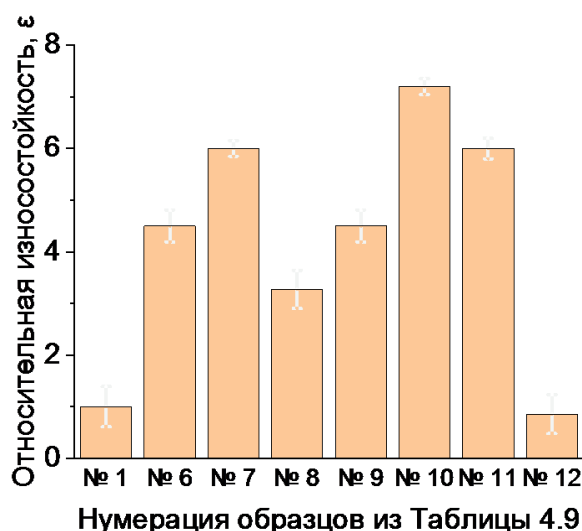


Рисунок 4.20 – Относительная износостойкость материалов в условиях сухого трения с возвратно-поступательным движением: 1 – сталь 12X18H10T; 6 – покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (20...40 мкм, 40 %); 7 – покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (20...40 мкм, 50 %); 8 – покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (20...40 мкм, 60 %); 9 – покрытие $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ (20...40 мкм, 40 %); 10 – покрытие $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ (20...40 мкм, 50 %); 11 – покрытие $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ (20...40 мкм, 60 %); 12 – спеченный сплав $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (< 45 мкм, 600 °C)

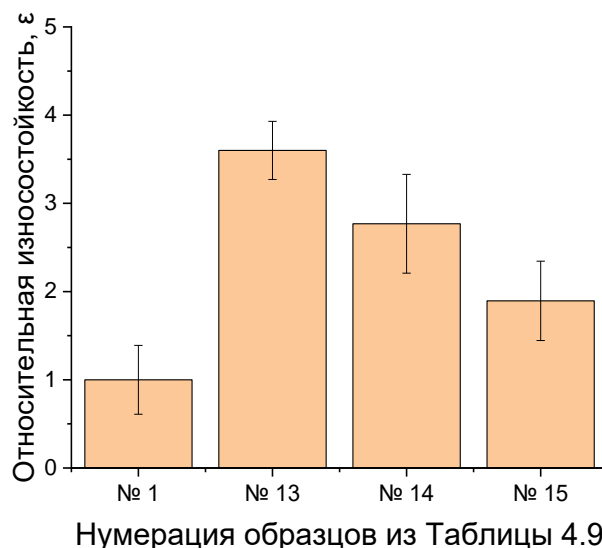


Рисунок 4.21 – Относительная износостойкость материалов в условиях сухого трения с возвратно-поступательным движением: 1 – сталь 12X18H10T; 2 – покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ -20 масс. % Al_2O_3 ; 3 – покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ -40 масс. % Al_2O_3 ; 4 – покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ -60 масс. % Al_2O_3

При использовании 40 % объема взрывчатой смеси (от объема ствола) только частицы размером 45 мкм имеют температуру, близкую к температуре плавления сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (45...75 мкм), поэтому покрытие формируется за счет расплавленных частиц размером 45 мкм и нагретых деформированных частиц бóльшего размера (см. рисунок 3.5, а). Нагрев частиц в процессе детонационного напыления ниже температуры плавления негативно сказывается на физико-механических свойствах покрытий [228]. Износостойкость покрытий, полученных из сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ с размером частиц 20...40 мкм с применением 40...60 % объема взрывчатой смеси $O_2/C_2H_2 \approx 1$, в 4...7 раз выше, чем у стали 12X18H10T (рисунок 4.20). Формирование частично аморфной структуры (содержание кристаллической фазы 6...14 масс. %), в которой распределены нанокристаллы $(FeCr)NbB$, способствует увеличению износостойкости покрытий $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ в $\sim 1,5$ раза, по сравнению с покрытиями, полученными из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$. Несмотря на более высокую микротвердость, износостойкость спеченного при 600 °C сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ ниже (в 7 раз), чем у покрытий из того же сплава, и на 15 % ниже, по сравнению со сталью 12X18H10T. Основной причиной низкой износостойкости объемного материала является низкая когезионная прочность частиц порошка вследствие короткого времени спекания (3 мин).

Представленные в таблице 4.9 и на рисунке 4.21 данные свидетельствуют о том, что введение порошка оксида алюминия негативно сказывается на износостойкости покрытий, полученных из порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$. Увеличение содержания порошка оксида алюминия в порошковой смеси от 20 масс. % до 60 масс. % способствует увеличению объема изношенного материала покрытий от 0,10 мм³ до 0,19 мм³. Износостойкость композиционных покрытий в 2...3,5 раза превышают износостойкость материала сравнения [231].

Для определения механизмов изнашивания покрытий и объемного материала проведены исследования поверхностей изнашивания методом растровой электронной микроскопии в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом. Представленные изображения поверхности трения являются характерными для

всех материалов из сплавов $Fe-Cr-Nb-B$, рассматриваемых в диссертационной работе (рисунок 4.22). На поверхности изнашивания исследуемых покрытий видны следы отслоения сплетов. Покрытия $Fe-Cr-Nb-B$ имеют ламеллярную структуру, формируемую преимущественно за счет последовательного осаждения расплавленных и деформированных частиц друг на друга. Между слоями и отдельными частицами могут находиться поры и микротрещины (рисунке 4. 22, а). Покрытия с аморфной структурой обладают низкой пластичностью [255], поэтому поверхностные слои покрытий имеют тенденцию к отслаиванию при высокой циклической нагрузке за счет постепенного распространения трещин от поверхности вглубь покрытий. Изначально разрушение происходит по механизму усталостного изнашивания.

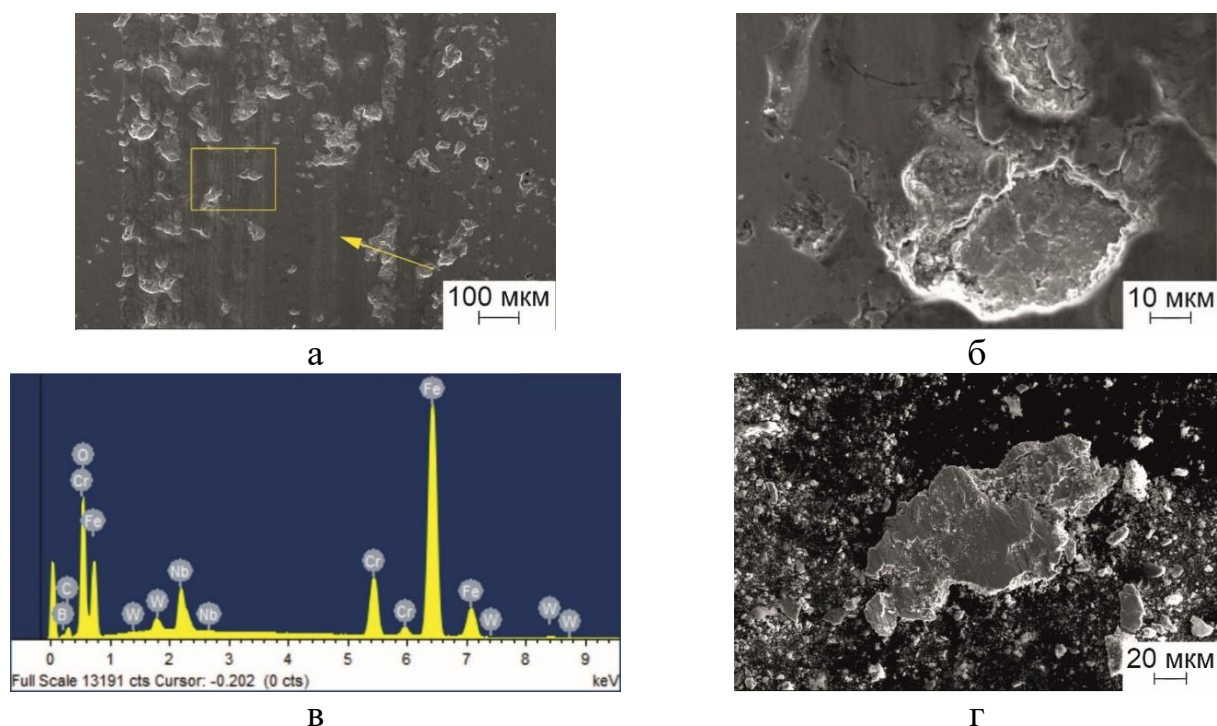


Рисунок 4.22 – Снимки поверхности изнашивания покрытия, полученного из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 20...40 мкм с использованием заряда взрывчатой смеси 50 %, после испытаний на сухое трение с возвратно-поступательным движением: а – морфология поверхности изнашивания; б – увеличенное изображение; в – результаты оценки элементного анализа области, выделенной прямоугольником на рисунке а; г – морфология частицы износа; стрелкой показаны следы микрорезания на (а)

Используемая схема испытаний не позволяет отслоившимся частицам хлопьевидной формы переместиться с поверхности изнашивания (рисунок 4.22, г), поэтому они, выступая в роли абразивных частиц, увеличивают интенсивность изнашивания покрытия, так как имеют достаточно высокую твердость. Образовавшиеся канавки по направлению скольжения на поверхностях изнашивания покрытий (обозначены стрелкой на рисунке 4.22, а) и объемного материала (обозначены стрелкой на рисунке 4.23, б) свидетельствуют о развитии процессов микрорезания отслоившимися частицами.

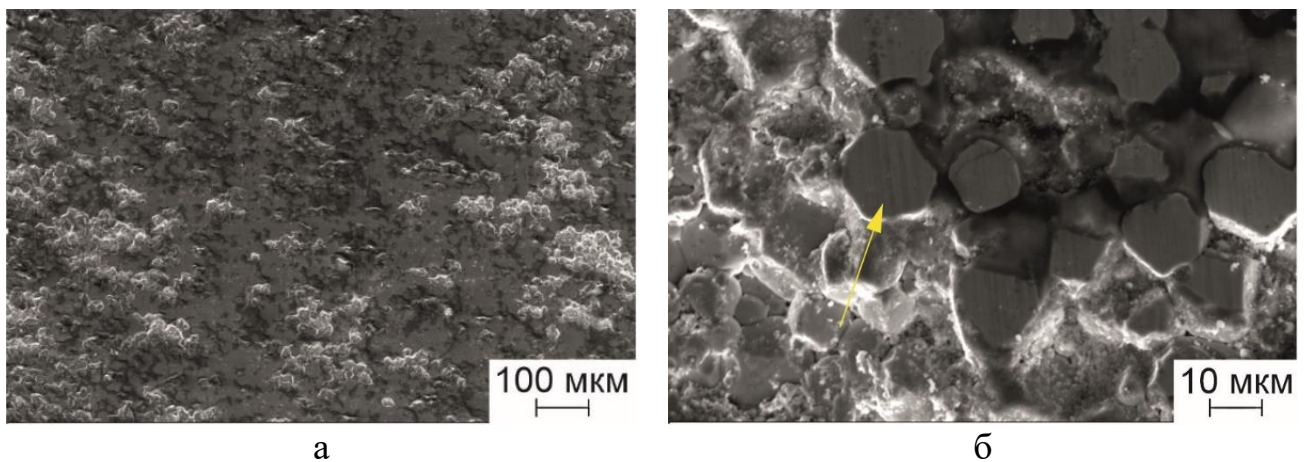


Рисунок 4.23 – Морфология поверхности изнашивания спеченного при 600 °С порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц менее 45 мкм: а – поверхность изнашивания; б – увеличенное изображение; стрелкой показаны следы микрорезания частицами износа

Для лучшего понимания явлений, возникающих при сухом трении с возвратно-поступательным движением покрытий, на рисунке 4.24 представлена схема процесса изнашивания. В процессе трения механически активированная поверхность изнашивания при взаимодействии с воздухом окисляется, в результате чего происходит формирование тонких оксидных пленок элементов, входящих в состав сплавов (на рисунке 4.24 оксидные пленки обозначены зеленым цветом). При используемой схеме трения «шар – плоскость» оксидные пленки легко удаляются контртелом за одно перемещение, поэтому их вклад в разрушение покрытий крайне мал. Помимо элементов, входящих в состав исходных сплавов на ос-

нове железа на поверхностях трения покрытий и спеченного образца зафиксировано наличие вольфрама (рисунок 4.22, в), что свидетельствует о массопереносе материала контртела на поверхность трения.

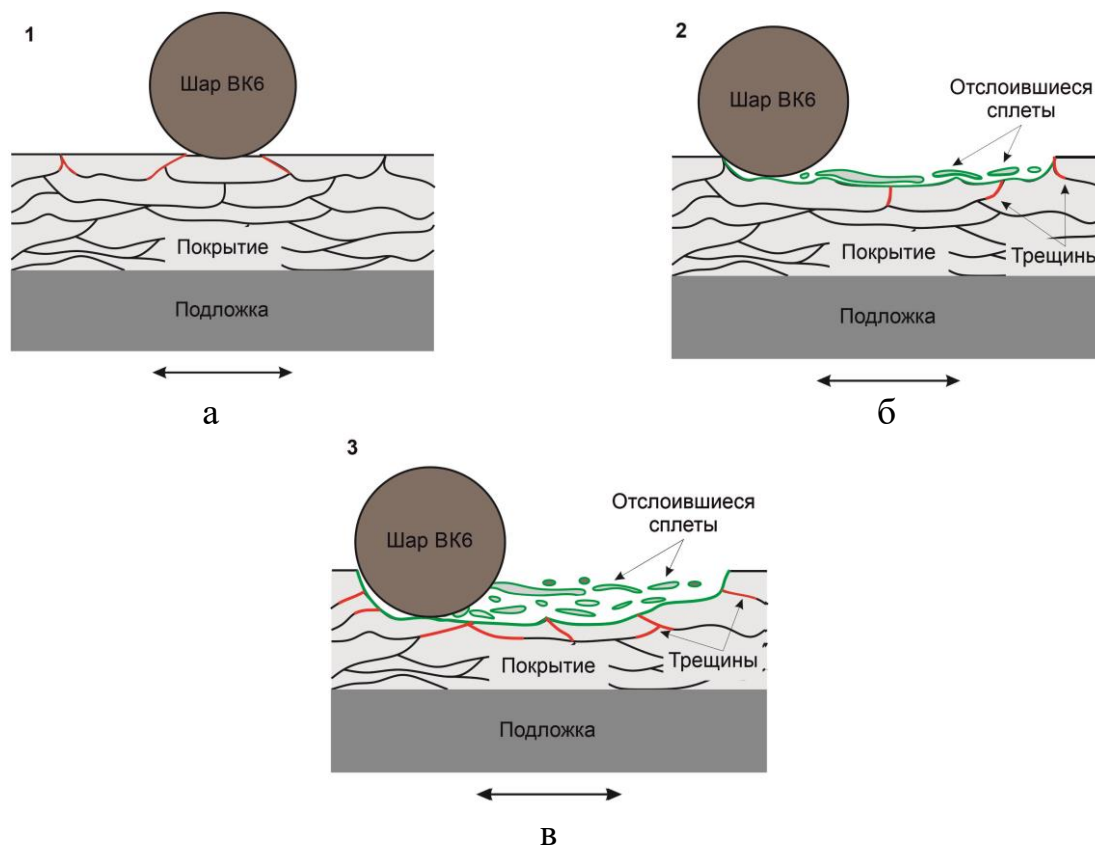


Рисунок 4.24 – Схема процесса изнашивания покрытий $Fe-Cr-Nb-B$ в процессе сухого трения с возвратно-поступательным движением: а – начало испытаний; б – отслаивание частиц с поверхности покрытий в процессе трения; в – распространение трещин по межсплетовым границам и порам; зеленым и красным цветом обозначены оксидные пленки и микротрещины, соответственно

Изображение изношенной поверхности контртела (шарик из ВК6) представлено на рисунке 4.25. На представленной микрофотографии видны следы микро-резания частицами износа, отслоившимися с поверхности покрытия. Результаты оценки элементного состава области (рисунок 4.25, в), выделенной прямоугольником на рисунке 4.25, а, показали, что на поверхности изнашивания контртела присутствуют элементы, входящие в состав сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$. Стоит отметить, что разрушение материала контртела незначительно и не влияет на измене-

ние условий испытания материалов в процессе трения. Сделано предположение, что снижение износостойкости покрытий, полученных при напылении порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}Al_2O_3$, связано с разрушением покрытий по прослойкам раздробленных частиц оксида алюминия, которые имеют низкую когезионную прочность друг с другом и аморфной матрицей.

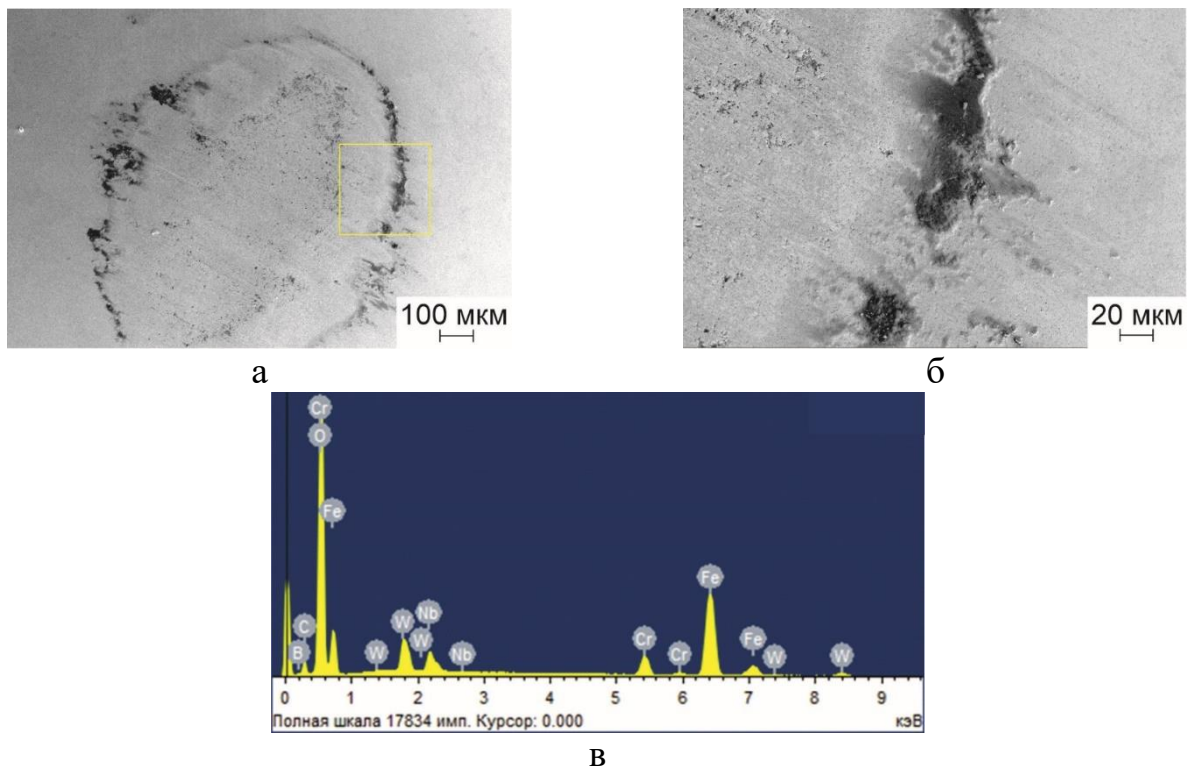


Рисунок 4.25 – Морфология изношенной поверхности контртела (шарик из ВК6) после испытаний на сухое трение с возвратно-поступательным движением: а – поверхность изнашивания; б – увеличенное изображение; в – результаты элементного анализа области, выделенной на рисунке (а)

Представленные в данном разделе результаты триботехнических исследований согласуются с работами [168, 256, 257], в которых проводится исследование механизмов изнашивания и сравнение показателей износостойкости покрытий с аморфной структурой из многокомпонентных сплавов на основе железа, полученных методами газотермического напыления, с нержавеющей сталью в условиях сухого трения скольжения.

Выводы по главе 4

1. Поведение покрытий, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ при варьировании объема взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$) от 40 % до 70 %, в электролитах 3,5 масс. % $NaCl$ в условиях потенциодинамической поляризации принципиально не различается. Напыленные покрытия демонстрируют более широкую и стабильную область пассивности по сравнению со сталью 12Х18Н10Т, поверхность которой локально растворяется с формированием питтингов и распространением межкристаллитной коррозии. В сравнении со сталью Ст3, не проявляющей пассивирующего поведения, покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ имеют более высокую коррозионную стойкость. Коррозии подвержены межсплетовые границы, имеющие нанокристаллическую структуру, и границы кристаллитов, распределенных в объеме частиц, которые не расплавились в процессе детонационного напыления.

3. Результаты определения стойкости покрытий, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (45...75 мкм) с использованием взрывчатой смеси ($O_2/C_2H_2 \approx 1$), к электрохимической коррозии согласуются с данными, полученными при испытаниях в нейтральном соляном тумане.

4. Детонационное напыление порошка $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм с использованием взрывчатой смеси $O_2/C_2H_2 \approx 1$ позволяет формировать качественные покрытия толщиной 400...500 мкм с высокой микротвердостью ($\sim 850 HV_{0,1}$). Увеличение молярного соотношения O_2/C_2H_2 от ≈ 1 до 2,0 (при постоянном заряде газовой смеси, равном 55 %) сопровождается снижением микротвердости напыленных материалов от 920 $HV_{0,1}$ до 540 $HV_{0,1}$ вследствие увеличения дефектности покрытий. Средние значения микротвердости покрытий, полученных из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм, находятся на уровне $\sim 800 HV_{0,1}$. Микротвердость покрытий из порошка $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с размером частиц 20...40 мкм существенно ниже по сравнению с объемным материалом того же элементного состава, сформированным методом электроискрового спекания при 600 °С (1260 $HV_{0,1}$) при близких значениях пористости (~ 1 %).

5. Полученные в работе покрытия *Fe-Cr-Nb-B* характеризуются высокими значениями прочности сцепления со сталью Ст3 (125...150 МПа). Увеличение количества пор и микротрещин в композиционных покрытиях $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, обусловленное введением частиц оксида алюминия, сопровождается снижением микротвердости материалов до 635...575 $HV_{0,3}$.

6. Стойкость покрытий, полученных при детонационном напылении порошка $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (40...70 % газовой смеси $O_2/C_2H_2 \approx 1$ от объема ствола) к сухому трению о нежестко закрепленные абразивные частицы на 30...35 % выше, чем стали 12Х18Н10Т. Результаты определения стойкости указанных покрытий к абразивному изнашиванию согласуются с данными, полученными при испытании материалов царапанием алмазным индентором Берковича (скретч тест).

7. Полученные в работе покрытия *Fe-Cr-Nb-B* характеризуются высокой стойкостью к изнашиванию при испытаниях в условиях сухого трения скольжения. Износостойкость покрытий из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (45...75 мкм, объем $O_2/C_2H_2 \approx 1$ смеси 40...70%) на порядок выше по сравнению со сталью 12Х18Н10Т. Износостойкость сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, полученного методом электроискрового спекания при 600 °С, в 7 раз ниже, чем покрытий того же состава, что обусловлено низкой когезионной прочностью спеченного материала. Введение порошка оксида алюминия в покрытия $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ негативно отражается на износостойкости композиционных покрытий.

ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Процессы формирования покрытий из многокомпонентных сплавов с высокой стеклообразующей способностью на рабочих поверхностях деталей активно исследуются с 2000-х годов. Представленные в диссертационной работе результаты исследования коррозионных и триботехнических свойств покрытий *Fe-Cr-Nb-B* свидетельствуют о возможности замены деталей из нержавеющей стали, которая имеет близкие показатели коррозионной стойкости с разработанными покрытиями и низкую стойкость к изнашиванию в условиях сухого трения скольжения и абразивного изнашивания, на детали «аморфное покрытие - стальная подложка», состоящие из углеродистой стали с защитными покрытиями с аморфной структурой. Это является эффективным способом повышения надежности и экономической эффективности конструкций [114, 165, 166]. Методы *HVOF*, *HVAF*, плазменного и детонационного напыления позволяют нагревать частицы порошка до температуры плавления. При формировании покрытия порошковый материал из аморфных сплавов быстро охлаждается за счет теплоотвода в материал подложки, что позволяет формировать покрытия, содержащие аморфную фазу [258]. В процессе детонационного напыления частицы ускоряются до высоких скоростей, что позволяет формировать покрытия с более плотной структурой и более высоким содержанием аморфной фазы по сравнению с другими высокотемпературными методами газотермического напыления [142, 152, 153].

Разработанные покрытия из сплавов *Fe-Cr-Nb-B* могут наноситься на лопасти рабочих колес центробежных судовых насосов (рисунок 5.1), на рабочую поверхность штоков плунжерных гидронасосов (рисунок 5.2) и других деталей, работающих в условиях изнашивания, химически активных сред, небольших знакопеременных нагрузок и температурах ниже 500 °С. Стоит отметить, что указанные детали изготавливаются преимущественно из стали 12Х18Н10Т. Центробежные насосы типа ЭКН, ЭЦН, НЦКГ и НЦКВ применяют для подачи жидкости в си-

стемах водоснабжения и водоотведения, для осуществления циркуляции теплоносителя в системах отопления и охлаждения, для перекачивания жидкости в пищевой промышленности при рабочих температурах не превышающих 200 °С.

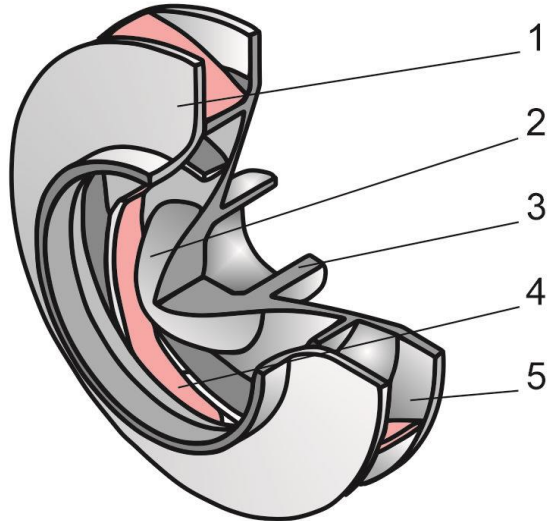


Рисунок 5.1 – Схема рабочего колеса (закрытого типа) центробежного судового насоса: 1 – обод; 2 – обтекатель; 3 – ступица; 4 – лопатки; 5 – ведущий диск. Поверхности, на которые наносится защитное покрытие, показаны розовым цветом



Рисунок 5.2 – Схема штока поршня для плунжерных насосов типа ПТ; поверхность, на которую наносится защитное покрытие, показана розовым цветом

Трехплунжерные насосы типа ПТ довольно широко применяются в энергетике в качестве питательного насоса котельной установки парогенератора, в химической промышленности для перекачивания реагентов и их подачи под давлением, в пищевой промышленности в составе оборудования для гомогенизации, в машиностроении при гидравлической резке, в коммунальном хозяйстве для промывки канализации, ремонте и опрессовке гидросистем и трубопроводов. Рабочие температуры данных насосов не превышают 200 °С. Штоки плунжерных насосов эксплуатируются в контакте с агрессивной средой, в которой зачастую присутствуют абразивные частицы. Это способствует интенсивному изнашиванию и коррозии рабочей поверхности штоков, что приводит к необходимости их частой замены. Решением данной проблемы может являться формирование защитных покрытий *Fe-Cr-Nb-B* на рабочей поверхности штоков, выполненных из углеродистой стали.

Подбор параметров напыления является важным этапом при разработке технологии детонационного напыления. В рамках диссертационной работы определены параметры детонационного напыления, позволяющие формировать покрытия из сплавов *Fe-Cr-Nb-B* с высоким содержанием аморфной фазы и комплексом функциональных свойств на подложках из сталей марки 12Х18Н10Т и Ст3.

Результаты исследования структуры и свойств покрытий из сплавов *Fe-Cr-Nb-B*, описанных в диссертационной работе, представлены на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах, а также опубликованы в российских и зарубежных научных журналах, в том числе рекомендованных ВАК [218, 219, 227, 230, 231, 234, 238].

5.1 Рекомендации по формированию функциональных покрытий на стальных заготовках

Заряд (от объема ствола установки) и состав взрывчатой смеси являются основными параметрами детонационного напыления, от которых зависит качество

покрытий с аморфной структурой. Использование азота или воздуха в качестве транспортирующего газа влияет на структуру и фазовый состав формируемых покрытий. Азот защищает поверхности частиц от окисления, а при использовании воздуха процесса окисления избежать не удастся. Известно, что окисление частиц в процессе напыления способствует снижению когезионной и адгезионной прочности покрытий [122, 123, 177].

Результаты исследования физико-химических процессов, происходящих при детонационном напылении порошков сплавов *Fe-Cr-Nb-B* представляют практический интерес и используются в ООО «Сибирские технологии защитных покрытий», Новосибирск (<https://www.rusprofile.ru>) при выборе условий нанесения покрытий с широким спектром назначений.

Основным направлением деятельности ООО «Сибирские технологии защитных покрытий» является восстановление и упрочнение деталей, узлов и механизмов, подверженных абразивному и коррозионному изнашиванию (шеек коленчатых валов, корпусов и штоков гидроцилиндров, рабочих колес насосов, подшипников скольжения и др.).

Формирование защитных покрытий и восстановление изношенных поверхностей деталей производится с использованием современного комплекса для детонационного напыления *CCDS2000*.

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы при разработке технологии нанесения износостойких и коррозионностойких покрытий с аморфной структурой из сплавов *Fe-Cr-Nb-B* на стальные подложки, что, в свою очередь, позволит расширить номенклатуру порошковых материалов, применяемых для формирования покрытий, и снизить затраты предприятий на работы поискового характера.

Акт об использовании результатов исследований в производственной деятельности ООО «Сибирские Технологии Защитных Покрытий» представлен в Приложении А.

5.2 Технологические рекомендации по параметрам детонационного напыления покрытий из порошков сплавов *Fe-Cr-Nb-B*

Результаты, полученные в диссертационной работе, представляют ценность для предприятий, занимающихся нанесением функциональных покрытий методом детонационного напыления, в частности при формировании покрытий из сплавов на основе железа. Использование устройств для вращения обрабатываемых деталей позволяет наносить покрытия на изделия различной формы с использованием метода детонационного напыления. Необходимо отметить, что формирование покрытий методами газотермического напыления не является окончательной операцией, так как покрытия в дальнейшем подвергаются механической обработке.

Разработанные в работе покрытия *Fe-Cr-Nb-B* с аморфной фазой могут быть рекомендованы для защиты рабочих поверхностей деталей, которые эксплуатируются в условиях воздействия агрессивных сред и изнашивания. К деталям, работающим в таких условиях, можно отнести рабочие колеса центробежных судовых насосов, штоки плунжерных водяных насосов, лопасти гребных винтов водного транспорта и ряд других. Нанесение покрытий *Fe-Cr-Nb-B*, характеризующихся высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред и изнашиванию, на рабочие поверхности деталей, позволит реже выводить оборудование из эксплуатации и снизит затраты предприятий на простой.

Компания ООО «НПО Спецпокрытие», Самара (<http://www.specpok.ru>) создана на базе лаборатории Перспективных взрывных технологий Самарского государственного технического университета. Компания занимается нанесением защитных покрытий гальванизацией и методами детонационного напыления и *HVOF*. Деятельность компании направлена на разработку и совершенствование технологий нанесения покрытий для увеличения надежности деталей, восстановления изношенных поверхностей до уровня новых деталей и получения защитных покрытий из широкого спектра порошковых материалов.

Детонационное напыление покрытий позволяет снизить себестоимость обслуживания, обеспечить конкурентоспособность и продлить ресурс эксплуатации

оборудования. На основании представленных результатов диссертационного исследования разработаны технологические рекомендации по параметрам детонационного напыления, обеспечивающие формирование покрытий с высоким содержанием аморфной фазы, высокой стойкостью к сухому трению скольжения и коррозионной стойкостью в условиях атмосферной и электрохимической коррозии на уровне близком к стали 12Х18Н10Т (таблица 5.1). Рекомендации составлены с учетом КИП для порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ фракции 20...40 мкм и 45...75 мкм.

Таблица 5.1 – Технологические рекомендации по параметрам детонационного напыления на стальные подложки покрытий из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$, обеспечивающих высокую коррозионную стойкость и износостойкость

Фракция порошка, мкм	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	O_2/C_2H_2	Дистанция напыления, мм	Газ-носитель
20...40	40...60	≈ 1	200	N_2
45...75	50...70			

Акт об использовании результатов исследований в производственной деятельности ООО «НПО Спецпокрытие» представлен в Приложении Б.

5.3 Применение результатов диссертационной работы в учебном процессе

Полученные в работе результаты применяются в учебном процессе на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия» (в лекционных курсах), а также при проведении лабораторных работ по дисциплинам «Высокоэнергетические методы обработки», «Износостойкие материалы

и покрытия» и «Технология производства композиционных и порошковых материалов».

Результаты проведенных исследований используются при выполнении выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров по темам, связанным с разработкой функциональных покрытий из материалов, обладающих комплексом механических свойств. В Приложении В представлен акт использования результатов исследований в учебном процессе.

Выводы по главе 5

1. Детонационным напылением порошков сплавов $Fe-Cr-Nb-B$ с использованием режимов, исключающих окисление напыляемого материала и позволяющих нагревать частицы до температуры плавления, сформированы низкопористые защитные покрытия на стальных подложках. Разработанные покрытия рекомендованы для нанесения на рабочие поверхности стальных деталей, эксплуатирующихся в условиях изнашивания и воздействия агрессивных сред. Результаты диссертационных исследований легли в основу технологических рекомендаций по выбору режимов детонационного напыления порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ на подложки из стали Ст3. Обоснованные в работе технические решения переданы для использования в ООО «Сибирские технологии защитных покрытий» и ООО «НПО Спецпокрытие».

2. Результаты проведенных исследований используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Материаловедение и технологии новых материалов» и «Наноинженерия» (в курсах «Высокоэнергетические методы обработки», «Износостойкие материалы и покрытия», «Технология производства композиционных и порошковых материалов»).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы исследованы особенности структуры и фазового состава покрытий, сформированных из порошков сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ различных фракций методом детонационного напыления. Определены технологические параметры детонационного напыления, которые позволяют получать низкопористые покрытия с высоким содержанием аморфной фазы и перспективными свойствами. Подробно исследованы особенности фазо- и структурообразования покрытий $Fe-Cr-Nb-B$ в процессе напыления при варьировании состава и объема ацетиленокислородной взрывчатой смеси.

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

1. Детонационное напыление порошков четверных сплавов $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ позволяет формировать на подложках из сталей Ст3 и 12Х18Н10Т низкопористые покрытия с высоким содержанием аморфной фазы (более 86 масс. %) и высокими коррозионной стойкостью и износостойкостью. Рекомендуемые параметры детонационного напыления порошков указанных сплавов: молярное соотношение газов – $O_2/C_2H_2 \approx 1$; заполнение ствола установки – 40...60 % (для порошков фракции 20...40 мкм) и 50...70 % (для порошков фракции 45...75 мкм).
2. С использованием программы *LIN* определены параметры детонационного напыления, обеспечивающие расплавление частиц порошковых сплавов $Fe-Cr-Nb-B$ и способствующие формированию тонких сплетов. Оценочный расчет показал, что скорость охлаждения сплетов толщиной 15 мкм составляет $\sim 10^6$ К/с.
3. Повышение соотношения O_2/C_2H_2 от ≈ 1 до 2,0 (при постоянном заряде 55 % от объема ствола) при детонационном напылении порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ фракции 45...75 мкм приводит к увеличению дефектности и содержания кристаллической фазы в покрытиях и снижению их микротвердости (от 920 $HV_{0,1}$ до 540 $HV_{0,1}$).
4. Метод детонационного напыления обеспечивает возможность формирования на заготовках из стали Ст3 низкопористых покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и

$Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ с высокой адгезионной прочностью (125...150 МПа). Микротвердость покрытий, полученных из порошков $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$, при соотношении $O_2/C_2H_2 \approx 1$ составляет 800...850 $HV_{0,1}$.

5. Результаты определения стойкости покрытий, полученных из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, к электрохимической коррозии согласуются с данными, полученными при испытании в нейтральном соляном тумане. Широкие области пассивности, наблюдаемые на поляризационных кривых покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ в электролитах, содержащих 3,5 масс. % $NaCl$ при pH 3, 5,5 и 10, свидетельствуют об их высокой коррозионной стойкости в условиях потенциодинамической поляризации. Следы коррозии на поверхности покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и образца 12X18Н10Т в условиях распыления нейтрального соляного тумана появляются только после 150 часов испытаний.

6. В условиях сухого трения скольжения износостойкость покрытий $Fe-Cr-Nb-B$ более чем в 5 раз выше по сравнению со сталью 12X18Н10Т. В условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы стойкость покрытий из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ на 30...35 % выше, чем у хромоникелевой аустенитной стали. Формирование в покрытии $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ нанокристаллов $(FeCr)NbB$ приводит полуторакратному увеличению износостойкости по сравнению с покрытиями, полученными из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ с тем же размером частиц.

7. Материал, полученный электроискровым спеканием при 600 °С порошка $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, имеет частично кристаллическую структуру (содержание кристаллической фазы 13 масс. %) с низкой остаточной пористостью и характеризуется высокой микротвердостью (1260 $HV_{0,1}$). Микротвердость покрытий $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ (805 $HV_{0,1}$) ниже микротвердости спеченного сплава при близких значениях пористости (< 1 %). Износостойкость спеченного при 600 °С материала в условиях сухого трения скольжения в 7 раз ниже, чем у покрытий с тем же элементным составом, и на 15 % ниже по сравнению со сталью 12X18Н10Т.

8. Было исследовано влияние введения порошка оксида алюминия на структуру и свойства композиционных покрытий, сформированных при напылении порошковых смесей $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}-Al_2O_3$, содержащих 20...60 масс. % керамическо-

го порошка. Установлено, что композиционные покрытия состоят из аморфной матрицы и распределенных в ней частиц Al_2O_3 . Введение порошка оксида алюминия негативно сказывается на микротвердости и триботехнических свойствах композиционных покрытий по сравнению с покрытиями $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ без добавок.

9. Проведенные исследования позволили определить режимы детонационного напыления порошков $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$, позволяющие формировать низкопористые покрытия с высоким содержанием аморфной фазы и перспективными свойствами. Разработанные технологические рекомендации переданы в компании, специализирующиеся на нанесении покрытий методом детонационного напыления (ООО «Сибирские технологии защитных покрытий» и ООО «НПО Спецпокрытие»). Результаты работы используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Материаловедение и технологии новых материалов» и «Наноинженерия».

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

При дальнейшем развитии темы исследования следует обратить особое внимание на возможность армирования покрытий с аморфной структурой керамическими частицами. Необходимо провести исследование влияния предварительной обработки порошковых смесей в мельницах различного механизма воздействия и различных энергий на структуру, фазовый состав и функциональные свойства покрытий, получаемых детонационным напылением данных смесей.

Интересным представляется исследование влияния дополнительного отжига покрытий с аморфной структурой (для частичной и полной кристаллизации сплава) на их износостойкость в различных условиях изнашивания.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОМС – (объемные металлические стекла) сокращение общепринятое в отечественной научной литературе;

T_g – (англ. *glass transition temperature*) сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее температуру стеклования аморфных сплава;

T_x – (англ. *crystallization temperature*) сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее температуру кристаллизации сплава;

ΔT – (англ. *supercooled liquid region*) сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее область переохлажденной жидкости – диапазон температур между температурой кристаллизации и стеклования сплава;

T_l – (англ. *liquidus temperature*) сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее температуру ликвидуса сплава;

T_s – (англ. *solidus temperature*) сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее температуру солидуса сплава;

GFA – (англ. *glass forming ability*) сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее стеклообразующую способность сплава – способность сплава переходить в аморфное состояние;

T_{rg} – (англ. *reduced glass transition temperature*) сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее приведенную температуру стеклования;

R_c – (англ. *critical cooling rate*) сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее критическую скорость охлаждения;

HVOF – (*High Velocity Oxygen Fuel*) сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее высокоскоростное газопламенное напыление с использованием кислорода;

HVAF – (*High Velocity Air Fuel*) сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее высокоскоростное газозвушное напыление с использованием сжатого воздуха;

ХГН – (холодное газодинамическое напыление) сокращение общепринятое в отечественной научной литературе;

КИП – (коэффициент использования порошка) сокращение общепринятое в отечественной научной литературе, обозначающее степень проплавления напыляемого материала, которое определяется как отношение (в %) массы покрытия к массе порошка, инжестируемого в ствол;

SAM2X5 – коммерческое название сплава с химическим составом $Fe_{49,7}Cr_{17,7}Mn_{1,9}Mo_{7,4}W_{1,6}B_{15,2}C_{3,8}Si_{2,4}$ (ат. %);

SAM1651 – коммерческое название сплава с химическим составом $Fe_{48}Mo_{14}Cr_{15}Y_2C_{15}B_6$ (ат. %);

O_2/C_2H_2 – молярное соотношение кислорода к ацетилену.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лузгин, Д. В. Свойства объемных металлических стекол / Д. В. Лузгин, В. И. Полькин. – DOI: 10.17073/0021-3438-2016-6-71-85. – Текст : непосредственный // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2016. – № 6. – С. 71–85.
2. *Klement, W. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys / W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez. – Text : direct // Nature. – 1960. – Vol. 187. – P. 869–870.*
3. Салли, И. В. Некоторые особенности кристаллизации сплавов эвтектического типа при большой скорости охлаждения / И. В. Салли, И. С. Мирошниченко. – Текст : непосредственный // Доклады АН СССР. – 1960. – Т. 132, № 6. – С. 1364–1367.
4. *New Amorphous Mg-Ce-Ni Alloys with High Strength and Good Ductility / A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, T. Masumoto. – Text : direct // Japanese Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 27, iss. 12. – Art. L2248.*
5. *Johnson W. L. Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology / W. L. Johnson. – Text : direct // MRS Bulletin. – 1999. – Vol. 24. – P. 42–56.*
6. *Chen, H. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses / H. Chen. – Text : direct // Acta Metallurgica. – 1974. – Vol. 22, iss. 12. – P. 1505–1511.*
7. *Chen, H. S. Ductile-brittle transition in metallic glasses / H. S. Chen. – Text : direct // Materials Science and Engineering. – 1976. – Vol. 26, iss. 1. – P. 79–82.*
8. *Waseda, Y. On the structure of amorphous $Fe_{84}B_{16}$ / Y. Waseda, H. S. Chen. – Text : direct // Solid State Communications. – 1978. – Vol. 27, iss. 8. – P. 809–811.*
9. *Ti-based amorphous alloys with a wide supercooled liquid region / A. Inoue, N. Nishiyama, K. Amiya, T. Zhang, T. Masumoto. – Text : direct // Materials Letters. – 1994. – Vol. 19, iss. 3. – P. 131–135.*
10. *Inoue, A. Al-La-Ni Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region / A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. – DOI 10.2320/matertrans1989.30.965. – Text : direct // Materials Transactions, JIM. – 1989. – Vol. 30, iss. 12. – P. 965–972.*

11. *Davies, H. A. The formation, structure and crystallization of non-crystalline nickel produced by splat-quenching / H. A. Davies, J. B. Hull. – Text : direct // Journal of Materials Science. – 1976. – Vol. 11, iss. 2. – P. 215–223.*
12. *Tamura, T. Influencing factors on the amorphous phase formation in Fe–7.7 at.% Sm alloys solidified by high-speed melt spinning / T. Tamura, M. Li. – DOI 10.1016/j.jallcom.2020.154010. – Text : direct // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 826. – P. 154010.*
13. *Critical cooling rate and thermal stability of Fe–Co–Zr–Y–Cr–Mo–B amorphous alloy / Q. J. Chen, H. B. Fan, J. Shen, J. F. Sun, Z. P. Lu. – DOI 10.1016/j.jallcom.2005.06.031. – Text : direct. // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 407, iss. 1-2. – P. 125–128.*
14. Судзуки, К. Аморфные металлы : пер. с япон. / К. Судзуки, Х. Худзимори, К. Хасимото ; под ред. Ц. Масумото. – Москва : Металлургия, 1987. – 328 с. – Текст : непосредственный.
15. Гуфан, Ю. М. Структурные фазовые переходы / Ю. М. Гуфан. – Москва : Наука, 1982. – 302 с. – Текст : непосредственный.
16. *Deformation and fracture of a Zr-Al-Cu metallic glass ribbon under tension near glass transition temperature / X. Gao, N. Ge, F. Dong, R. Wang, H. Yang. – DOI 10.1007/s41230-018-8054-x. – Text : direct // China Foundry. – 2018. – Vol., iss. 3. – P. 216–221.*
17. *Lu, J. Deformation behavior of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures / J. Lu, G. Ravichandran, W. L. Johnson. – DOI 10.1016/S1359-6454(03)00164-2. – Text : direct // Acta Materialia. – 2003. – Vol. 51, iss. 12. – P. 3429–3443.*
18. *Chen, Y. Correlation between High Temperature Deformation and β Relaxation in LaCe-Based Metallic Glass / Y. Chen, J. Qiao. – DOI 10.3390/ma13040833. – Text : direct // Materials. – 2020. – Vol. 13, iss. 4. – P. 833.*
19. *Schroers, J. On the formability of bulk metallic glass in its supercooled liquid state / J. Schroers. – DOI 10.1016/j.actamat.2007.10.008. – Text : direct // Acta Materialia. – 2008. – Vol. 56, iss. 3. – P. 471–478.*

20. *Glass forming ability of bulk glass forming alloys / S. C. Ng, C. K. Ong, H. H. Hng, T. T. Goh. – DOI 10.1016/S1359-6462(96)00448-4. – Text : direct // Scripta Materialia. – 1997. – Vol. 36, iss. 7. – P. 783–787.*
21. Шиялев, А. И. Факторы получения аморфного металлического волокна / А. И. Шиялев. – Текст : непосредственный // Химическая физика и мезоскопия. – 2018. – Т. 20, № 4. – С. 598–605.
22. *Turnbull, D. Under what conditions can a glass be formed? / D. Turnbull. – DOI 10.1080/00107516908204405. – Text : direct // Contemporary Physics. – 1969. – Vol. 10, iss 5. – P. 473–488.*
23. *Uhlmann, D. R. The formation of glass : [book] / D. R. Uhlmann, N. J. Kreidl. – New York : Academic Press, 1983.– Vol. 1, Chap. 1. – 465 p. – (Glasses: Science and Technology). – ISBN 978-0127067018. – Text : direct.*
24. *Microstructure, some magnetic and mechanical properties of amorphous Fe₆₀Co₁₀Zr_{2.5}Hf_{2.5}W₂Y₂B₂₁ plates / M. Nabialek, J. Zbroszczyk, W. Ciuzżyńska, J. Olszewski [et al]. – Text : direct // Archives of metallurgy and materials. –2010. – Vol. 55, iss. 1. – Art. 6158667.*
25. *Guo, S. F. Preparation and magnetic properties of FeCoHfMoBY bulk metallic glasses / S. F. Guo, Z. Y. Wu, L. Liu. – DOI 10.1016/j.jallcom.2008.01.066. – Text : direct // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 468, iss. 1-2. – P. 54–57.*
26. *Uhlmann, D. R. A kinetic treatment of glass formation / D. R. Uhlmann. – DOI 10.1016/0022-3093(72)90269-4. – Text : direct // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1972. – Vol. 7, iss. 4. – P. 337–348.*
27. *Nabialek, M. Reduced glass-transition temperature versus glass-forming ability in FeCoB-based amorphous alloys / M. Nabialek. – DOI 10.1515/amm-2016-0315. – Text : direct // Archives of Metallurgy and Materials. – 2006. – Vol. 61, iss. 4. – P. 1957–1962.*
28. *Lu, Z. P. Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys / Z. P. Lu, Y. Li, S. C. Ng. – DOI 10.1016/S0022-3093(00)00064-8. – Text : direct // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – Vol. 270, iss. 1-3. – P. 103–114.*

29. *Correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses* / Z. P. Lu, H. Tan, S. C. Ng, Y. Li. – DOI 10.1016/S1359-6462(99)00417-0. – Text : direct // *Scripta Materialia*. – 2000. – Vol. 42, iss. 7. – P. 667–673.
30. *Thompson, C. V. Crystal nucleation in amorphous $(Au_{100-y}Cu_y)_{77}Si_9Ge_{14}$ alloys* / C. V. Thompson, A. L. Greer, F. Spaepen. – DOI 10.1016/0001-6160(83)90134-7. – Text : direct // *Acta Metallurgica*. – 1983. – Vol. 31, iss. 11. – P. 1883–1894.
31. *He, Y. Bulk amorphous metallic alloys: Synthesis by fluxing techniques and properties* / Y. He, T. Shen, R. B. Schwarz. – Text : direct // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1998. – Vol. 29, iss. 7. – P. 1795–1804.
32. *Inoue, A. Glass-forming ability of alloys* / A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. – DOI 10.1016/0022-3093(93)90003-G. – Text : direct // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1993. – Vol. 156 – 158, Part. 2. – P. 473–480.
33. *Umetsu, R. Y. Thermal and Electrical Transport Properties of Zr-Based Bulk Metallic Glassy Alloys with High Glass-Forming Ability* / R. Y. Umetsu, R. Tu, T. Goto. – DOI 10.2320/matertrans.M2012163. – Text : direct // *Materials Transactions*. – 2012. – Vol. 53, iss. 10. – P. 1721–1725.
34. *Abnormal correlation between phase transformation and cooling rate for pure metals* / J. J. Han, C. P. Wang, X. J. Liu, Y. Wang [et al]. – DOI 10.1038/srep22391. – Text : direct // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – Art. 22391.
35. *Inoue, A. Recent Progress of Zr-Based bulk amorphous Alloys* / A. Inoue. – Text : direct // *Scientific Reports*. – 1996. – Vol. 44, iss 1. – P. 1–11.
36. *Inoue, A. Stabilization of supercooled liquid and opening-up of bulk Glassy Alloys* / A. Inoue. – DOI 10.2183/pjab.73.19. – Text : direct // *Proceedings of the Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences*. – 1997. – Vol. 73, iss. 2. – P. 19–24.
37. *Telford, M. The case for bulk metallic glass* / M. Telford. – DOI 10.1016/S1369-7021(04)00124-5. – Text : direct // *Materials Today*. – 2004. – Vol. 7, iss. 3. – P. 36–43.

38. *The glass forming ability of Cu-rich Cu–Hf binary alloys* / L. Xia, D. Ding, S. T. Shan, Y. D. Dong. – DOI 10.1088/0953-8984/18/15/002. – Text : direct // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – Vol. 18, iss. 15. – P. 3543–3548.
39. *Binary Ni–Nb bulk metallic glasses* / L. Xia, W. H. Li, S. S. Fang, B. C. Wei, Y. D. Dong. – DOI 10.1063/1.2158130. – Text : direct // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 99, iss. 2. – Art. 026103.
40. *Inoue, A. Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ Alloy Cylinder of 72 mm in Diameter* / A. Inoue, N. Nishiyama, H. Kimura. – DOI 10.2320/matertrans1989.38.179. – Text : direct // *Materials Transactions, JIM*. – 1997. – Vol. 38, iss. 2. – P. 179–183.
41. *A study of cooling process in bulk metallic glasses fabrication* / G. N. Yang, Y. Shao, K. F. Yao, S. Q. Chen. – DOI 10.1063/1.4935440. – Text : direct // *AIP Advances*. – 2015. – Vol. 5, iss. 11. – Art. 117111.
42. *Malizia, F. Nucleation-and-growth process in Fe₈₀B₂₀ amorphous alloys* / F. Malizia, F. Ronconi. – DOI 10.1080/13642819308217943. – Text : direct // *Philosophical Magazine B*. – 1993. – Vol. 68, iss. 6. – P. 869–875.
43. *Suryanarayana, C. Iron-based bulk metallic glasses* / C. Suryanarayana, A. Inoue. – DOI 10.1063/1.4935440 – Text : direct // *International Materials Reviews*. – 2013. – Vol. 58, iss. 3. – P. 131–166.
44. *Inoue, A. Soft Magnetic Bulk Glassy Fe-B-Si-Nb Alloys with High Saturation Magnetization above 1.5 T* / A. Inoue, B. Shen. – DOI 10.2320/matertrans.43.766. – Text : direct // *Materials transactions*. – 2002. – Vol. 43, iss. 4. – P. 766–769.
45. *Zhang, T. Bulk Glassy Alloys in (Fe, Co, Ni)-Si-B System* / T. Zhang, A. Inoue. – DOI 10.2320/matertrans.42.1015. – Text : direct // *Materials transactions*. – 2001. – Vol. 42, iss. 6. – P. 1015–1018.
46. *Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBY alloy* / J. Shen, Q. Chen, J. Sun, H. Fan [et al]. – DOI 10.1063/1.1897426. – Text : direct // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 86, iss. 15. – Art. 151907.
47. *Inoue, A. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in [(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ system* / A. Inoue, B. L. Shen, C. T. Chang. – DOI

10.1016/j.actamat.2004.05.022. – Text : direct // *Acta Materialia*. – 2004. – Vol. 52, iss. 14. – P. 4093–4099.

48. Shen, B. *Effect of Cr addition on the glass-forming ability, magnetic properties, and corrosion resistance in FeMoGaPCBSi bulk glassy alloys* / B. Shen, M. Akiba, A. Inoue. – DOI 10.1063/1.2335393. – Text : direct // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 100, iss. 4. – Art. 043523.

49. Shen, B. *Effects of Si and Mo additions on glass-forming in FeGaPCB bulk glassy alloys with high saturation magnetization* / B. Shen, M. Akiba, A. Inoue // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73, iss. 10. – Art. 104204.

50. Gu, X. J. *Effects of carbon content on the mechanical properties of amorphous steel alloys* / X. J. Gu, S. J. Poon, G. J. Shiflet. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2007.05.006. – Text : direct // *Scripta Materialia*. – 2007. – Vol. 57, iss. 4. – P. 289–292.

51. Amiya, K. *Fe-(Cr, Mo)-(C, B)-Ti bulk metallic glasses with high strength and high glass-forming ability* / K. Amiya, A. Inoue. – Text : direct // *Review on advanced materials science*. – 2008. – Vol. 18. – P. 27–29.

52. Lu, Z. P. *Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses* / Z. P. Lu, C. T. Liu, W. D. Porter. – DOI 10.1063/1.1614833. – Text : direct // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 83, iss. 13. – P. 2581–2583.

53. Wang, W. *Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses* / W. Wang. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2006.07.003. – Text : direct // *Progress in Materials Science*. – 2004. – Vol. 52, iss 4. – P. 540–596.

54. Lu, Z. P. *Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A Review* / Z. P. Lu, C. T. Liu. – DOI 10.1023/B:JMISC.0000031478.73621.64. – Text : direct // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol. 39, iss 12. – P. 3965–3974.

55. Теоретическая прочность на сдвиг ОЦК- и ГПУ-металлов / К. А. Букреева, А. М. Искандаров, С. В. Дмитриев, Y. Umemo, P. P. Мулюков. – Текст : непосредственный // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56, № 3. – С. 417–422.

56. *Prominent Fe-based bulk amorphous steel alloy with large supercooled liquid region and superior corrosion resistance / P. H. Tsai, A. C. Xiao, J. B. Li, J. S. C. Jang [et al]. – DOI 10.1016/j.jallcom.2013.09.186. – Text : direct // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 586. – P. 94–98.*

57. Огородников, В. А. Прочность некоторых марок стали и армко-железа при ударно-волновом сжатии и разгрузке в области давлений $2 \div 200$ ГПа / В. А. Огородников, Е. Ю. Боровкова, С. В. Ерунов. – Текст : непосредственный // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 109–117.

58. *Masumoto, T. Mechanical characteristics of amorphous metals / T. Masumoto. – Text : direct // Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy. – 1976. – Vol. 26. – P. 246–262.*

59. *Chemistry (intrinsic) and inclusion (extrinsic) effects on the toughness and Weibull modulus of Fe-based bulk metallic glasses / A. Shamimi Nouri, X. J. Gu, S. J. Poon, G. J. Shiflet [et al]. – DOI 10.1080/09500830802438131. – Text : direct // Philosophical Magazine Letters. – 2008. – Vol. 88, iss 11. – P. 853–861.*

60. *Gu, X. J. Mechanical properties of iron-based bulk metallic glasses / X. J. Gu, S. J. Poon, G. J. Shiflet. – DOI 10.1557/jmr.2007.0036. – Text : direct // Journal of Materials Research. – 2007. – Vol. 22, iss. 2. – P. 344–351.*

61. *Fe content dependence of magnetic properties and bending ductility of FeSiBPC amorphous alloy ribbons / A. He, A. Wang, J. Pang, C. Wang, [et al]. – DOI 10.1016/j.jallcom.2016.10.107. – Text : direct // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 694. – P. 1260–1264.*

62. *Effect of the substitution of C for Si on microstructure, magnetic properties and bending ductility in high Fe content FeSiBCuPC alloy ribbons / J. Xu, Y. Z. Yang, W. Li, Z. W. Xie [et al]. – DOI 10.1016/j.jallcom.2017.08.181. – // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 727. – P. 610–615.*

63. *The role of chromium and molybdenum in passivation of amorphous Fe-Cr-Mo-P-C alloys in deaerated 1 M HCl / M.-W. Tan, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima [et al]. – DOI 10.1016/S0010-938X(96)00071-6. – Text : direct // Corrosion Science. – 1996. – Vol. 38, iss. 12. – P. 2137–2151.*

64. *Effect of Molybdenum on the Anodic Behavior of Amorphous Fe-Cr-Mo-B Alloys in Hydrochloric Acid* / K. Asami, M. Naka, K. Hashimoto, T. Masumoto. – DOI 10.1149/1.2129359. – Text : direct // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1980. – Vol. 127, iss. 10. – P. 2130–2138.
65. *New Fe-Cr-Mo-(Nb, Ta)-C-B Glassy Alloys with High Glass-Forming Ability and Good Corrosion Resistance* / S. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue. – DOI 10.2320/matertrans.42.376. – Text : direct // *Materials transactions*. – 2001. – Vol. 42, iss. 2. – P. 376–379.
66. *Synthesis of Fe–Cr–Mo–C–B–P bulk metallic glasses with high corrosion resistance* / S. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue. – DOI 10.1016/S1359-6454(01)00366-4. – Text : direct // *Acta Materialia*. – 2002. – Vol. 50, iss. 3. – P. 489–497.
67. *Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe-Cr-M-B (M=Mo, Nb) alloys* / C. S. Kiminami, C. A. C. Souza, L. F. Bonavina, L. R. P. de Andrade Lima [et al]. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.051. – Text : direct // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – Vol. 356, iss 44-49. – P. 2651–2657.
68. *Design of Fe-based Bulk Metallic Glasses with Improved Wear Resistance* / Y.-C. Li, C. Zhang, W. Xing, S.-F. Guo, L. Liu. – DOI 10.1021/acsami.8b11561. – Text : direct // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10, iss. 49. – P. 43144–43155.
69. *Rosenfield, A. R. A shear instability model of sliding wear* / A. R. Rosenfield. – DOI 10.1016/0043-1648(87)90180-3. – Text : direct // *Wear*. – 1987. – Vol. 116, iss. 3. – P. 319–328.
70. *Archard, J. F. Contact and Rubbing of Flat Surfaces* / J. F. Archard. – DOI 10.1063/1.1721448. – Text : direct // *Journal of Applied Physics*. – 1953. – Vol. 24, iss. 8. – P. 981–988.
71. *Jang, B. T. Wear behaviors of a Fe-based amorphous alloy in ambient atmosphere and in distilled water* / B. T. Jang, S. S. Kim, S. Yi. – DOI 10.1007/s12540-014-1034-9. – Text : direct // *Metals and Materials International*. – 2014. – Vol. 20, iss. 1. – P. 55–61.

72. Segu, D. Z. *A comparative study of the friction and wear performance of Fe-based bulk metallic glass under different conditions* / D. Z. Segu, P. Hwang. – DOI 10.1108/ILT-12-2016-0308. – Text : direct // *Industrial Lubrication and Tribology*. – 2017. – Vol. 69, iss. 6. – P. 919–924.

73. Maddala, D. R. *Sliding wear behavior of $Fe_{50-x}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Er_x$ ($x=0, 1, 2$ at.%) bulk metallic glass* / D. R. Maddala, R. J. Hebert. – DOI 10.1016/j.wear.2012.06.007. – Text : direct // *Wear*. – 2012. – Vol. 294-295. – P. 246–256.

74. Maddala, D. *Effect of notch toughness and hardness on sliding wear of $Cu_{50}Hf_{41.5}Al_{8.5}$ bulk metallic glass* / D. Maddala, R. J. Hebert. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2011.06.046. – Text : direct // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 65, № 7. – P. 630–633.

75. *Influence of annealing on the tribological properties of Zr-based bulk metallic glass* / J. Zhao, M. Gao, M. Ma, X. Cao [et al]. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.033. – Text : direct // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 481. – P. 94–97.

76. Suryanarayana, C. *Mechanical alloying and milling* / C. Suryanarayana. – DOI 10.1016/S0079-6425(99)00010-9. – Text : direct // *Progress in Materials Science*. – 2001. – Vol. 46, iss. 1-2. – P. 1–184.

77. Шкоди́ч, Н. Ф. *Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu–Ti под действием высокоэнергетической механической обработки* / Н. Ф. Шкоди́ч, А. С. Рогачев, С. Г. Вадченко [и др.] – DOI 10.17073/1997-308X-2017-2-14-21. – Текст : непосредственный // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2017. – № 2. – С. 14–21.

78. Suryanarayana, C. *Glass formation in mechanically alloyed Fe-based systems* / C. Suryanarayana, S. Sharma. – DOI 10.1142/S1793604709000727. – Text : direct // *Functional Materials Letters*. – 2009. – Vol. 2, iss. 4. – P. 147–155.

79. Sharma, S. *Criterion for predicting the glass-forming ability of alloys* / S. Sharma, R. Vaidyanathan, C. Suryanarayana. – DOI 10.1063/1.2713867. – Text : direct // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90, iss. 11. – Art. 111915.

80. Влияние параметров атомизации расплава на технологические характеристики порошка марки 12X18H10T / С. А. Оглезнева, А. А. Сметкин, В. И. Митин, К. В. Калинин. – DOI 10.155-93/2224-9877/2017.4.09. – Текст : непосредственный // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2017. – Т. 19, № 4. – P. 122–138.

81. *Spray forming of the glass former $Fe_{83}Zr_{3.5}Nb_{3.5}B_9Cu_1$ alloy* / C. R. M. Afonso, C. Bolfarini, W. J. Botta Filho, C. S. Kiminami. – DOI 10.1016/j.msea.2003.10.012. – Text : direct // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 375–377. – iss. 1-2. – P. 571–576.

82. *Gas atomization of nanocrystalline $Fe_{63}Nb_{10}Al_4Si_3B_{20}$ alloy* / C. R. M. Afonso, W. J. Botta Filho, M. J. Kaufman, C. Bolfarini. – DOI 10.4028/www.scientific.net/JMNM.20-21.175. – Text : direct // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. – 2004. – Vols. 20-21. – P. 175–182.

83. *Corrosion Mechanism of Plasma-Sprayed Fe-Based Amorphous Coatings with High Corrosion Resistance* / Z. Chu, W. Deng, X. Zheng, Y. Zhou [et al]. – DOI 10.1007/s11666-020-01030-9. – Text : direct // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2020. – Vol. 29, iss 5. – P. 1111–1118.

84. *Cheney, J. Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses* / J. Cheney, K. Vecchio. – DOI 10.1016/j.msea.2008.03.019. – Text : direct // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Vol. 492, iss. 1-2. – P. 230–235.

85. *Microstructure and wear behavior of Fe-based amorphous HVOF coatings produced from commercial precursors* / G. Y. Koga, R. Schulz, S. Savoie, A. R. C. Nascimento, Y. Drolet [et al]. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2016.10.057. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 309. – P. 938–944.

86. *Unusual high B_s for Fe-based amorphous powders produced by a gas-atomization technique* / K. Yoshida, M. Bito, J. Kageyama, Y. Shimizu [et al]. – Text : direct // *AIP Advances*. – 2016. – Vol. 6, iss. 5. – Art. 055933.

87. *Fe-based amorphous soft-magnetic powder produced by spinning water atomization process (SWAP)* / I. Endo, I. Otsuka, R. Okuno, A. Shintani [et al]. – DOI

10.1109/INTMAG.1999.837451. – Text : direct // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1999. – Vol. 35, iss. 5. – P. 3385–3387.

88. *Magnetic properties of Fe-based amorphous powder cores produced by a hot-pressing method* / M. Yagi, I. Endo, I. Otsuka, H. Yamamoto [et al.]. – DOI 10.1016/S0304-8853(00)00135-9. – Text : direct // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – Vol. 215. – P. 284–287.

89. *SPS sintering and magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline powder* / B. Lu, D.-Q. Yi, Y. Liu, H. Liu, B.-L. Wu. – Text : direct // *Journal of Inorganic Materials*. – 2005. – Vol. 20, iss. 4. – P. 851–858.

90. *Xie, G. Recent Progress in Ti-Based Metallic Glasses for Application as Biomaterials* / G. Xie, F. Qin, S. Zhu. – DOI 10.2320/matertrans.MF201315. – Text : direct // *Materials transactions*. – 2013. – Vol. 54, iss. 8. – P. 1314–1323.

91. *Paul, T. Prediction of heating rate controlled viscous flow activation energy during spark plasma sintering of amorphous alloy powders* / T. Paul, S. P. Harimkar. – DOI 10.1088/1361-6463/aa77e2. – Text : direct // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – Vol. 50, iss. 27. – Art. 27LT01.

92. *Yan, Y. Preparation, properties and applications of metal glass* / Y. Yan, S. Xua. – DOI 10.1051/mateconf/201817501011. – Text : direct // *MATEC Web of Conferences*. – 2018. – Vol. 175. – Art. 01011.

93. *Kato, H. High Tensile Strength Bulk Glassy Alloy $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Prepared by Extrusion of Atomized Glassy Powder* / H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue. – DOI 10.2320/matertrans1989.37.70. – Text : direct // *Materials Transactions, JIM*. – 1996. – Vol. 37, iss. 1. – P. 70–77.

94. *Vacuum hot pressing of Fe–Si–B–Nb-based amorphous powder cores and their high-frequency magnetic properties* / E. Y. Kang, Y. B. Kim, K. Y. Kim, Y. H. Chung [et. al.]. – DOI 10.1063/1.2172176. – Text : direct // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 99, iss. 8. – Art. 08F111.

95. *Fabrication of FePBNbCr Glassy Cores With Good Soft Magnetic Properties by Hot Pressing* / Y. Dong, Q. Man, J. Zhang, C. Chang [et. al.]. –

DOI 10.1109/TMAG.2015.2446998. – Text : direct // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2015. – Vol. 51, iss. 11. – Art. 7131547.

96. *Consolidation of Fe-Based Metallic Glass Powders by Hot Pressing* / D. de A. Santana, C. S. Kiminami, F. G. Coury, G. L. Liberato [et. al.]. – DOI 10.1590/1980-5373-MR-2018-0581. – Text : direct // *Materials Research*. – 2019. – Vol. 22, iss. 2. – Art. e20180581.

97. *Maurya, R. S. Effect of sintering temperature on phase transformation during consolidation of mechanically alloyed $Al_{86}Ni_6Y_6Co_2$ amorphous powders by spark plasma sintering* / R. S. Maurya, A. Sahu, T. Laha. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.018. – Text : direct // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – Vol. 453. – P. 1–7.

98. *Designing in-situ and ex-situ bulk metallic glass composites via spark plasma sintering in the super cooled liquid state* / S. M. Fuller, K. Seo, E. Novitskaya, V. Eliasson [et. al.]. – DOI 10.1016/j.matdes.2015.12.130. – Text : direct // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 93. – P. 26–38.

99. *The kinetics of devitrification of amorphous alloys: The time–temperature–crystallinity diagram describing the spark plasma sintering of Fe-based metallic glasses* / O. A. Graeve, M. S. Saterlie, R. Kanakala, S. D. De La Torre [et. al.]. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2013.02.019. – Text : direct // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 69, iss. 2. – P. 143–148.

100. *Paul, T. Densification and Crystallization in Fe-Based Bulk Amorphous Alloy Spark Plasma Sintered in the Supercooled Liquid Region* / T. Paul, A. Singh, S. P. Harimkar. – DOI 10.1002/adem.201700224. – Text : direct // *Advanced Engineering Materials*. – 2017. – Vol. 19, iss. 8. – Art. 1700224.

101. *Characterization of mechanical properties of FeCrBSiMnNbY metallic glass coatings* Science / J. B. Cheng, X. B. Liang, B. S. Xu, Y. X. Wu. – DOI 10.1007/s10853-009-3436-5. – Text : direct // *Journal of Materials*. – 2009. – Vol. 44, iss. 13. – P. 3356–3363.

102. *Lombardi, A. N. Thermal Spray Technologies: An Overview* / A. N. Lombardi, L. C. Casteletti, G. E. Totten. – Text : direct // *Encyclopedia of Tribol-*

ogy : reference. – New York : Springer Science, 2013. – P. 3607–3617. – ISBN 978-0-387-92896-8.

103. Sidhu, T. S. *Studies on the properties of high-velocity oxy-fuel thermal spray coatings for higher temperature applications* / T. S. Sidhu, S. Prakash, R. D. Agrawal. – DOI 10.1007/s11003-006-0047-z. – Text : direct // *Materials Science*. – 2005. – Vol. 41, iss. 6. – P. 805–823.

104. *Cold Spray Technology* / A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov [et. al.]. – Amsterdam : Elsevier Science, 2006. – 336 p. – ISBN 978-008045155-8. – Text : direct.

105. Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика : монография / А.П. Алхимов, С.В. Клинков, В.Ф. Косарев, В.М. Фомин. – Москва : Физматлит, 2010. – 536 с. – ISBN 978-5-9221-1210-9. – Текст : непосредственный.

106. Keshavamurthy, R. *Thermal Spray Coatings for Erosion-Corrosion Protection* / R. Keshavamurthy, N. S. Sekhar, N. Be. – Text : direct // *Production, Properties, and Applications of High Temperature Coatings*. – Hershey : IGI Global, 2018. – P. 246–267. – ISBN 978-152254195-0.

107. . Кривобоков, В. П. Плазменные покрытия (свойства и применение): учеб. пособие / В. П. Кривобоков, Н. С. Сочугов, А. А. Соловьев; Томский политехнический университет. – Томск: ТПУ, 2011. – 137 с. – 100 экз. – Текст : непосредственный.

108. Коробов, Ю. С. Анализ свойств газотермических покрытий: учеб. пособие / Ю. С. Коробов, В. И. Панов, Н. М. Разиков. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 80 с. – ISBN 978-5-7996-1965-7. – Текст : непосредственный.

109. Pfender, E. *Plasma jet behavior and modeling associated with the plasma spray process* / E. Pfender. – DOI 10.1016/0040-6090(94)90060-4. – Text : direct // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol. 238, iss. 2. – P. 228–241.

110. Planche, M. P. *Velocity Measurements for Arc Jets Produced by a DC Plasma Spray Torch* / M. P. Planche, J. F. Coudert, P. Fauchais. – DOI 10.1023/A:1021606701022. – Text : direct // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 1998. – Vol. 18, iss. 2. – P. 263–283.

111. Fauchais, P. *Quo Vadis Thermal Spraying?* / P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs. – DOI 10.1361/105996301770349510. – Text : direct // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2001. – Vol. 10, iss. 1. – P. 44–66.
112. Makhlouf, A. S. H. *Current and advanced coating technologies for industrial applications* / A. S. H. Makhlouf. – Text : direct // *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*. – Woodhead : Elsevier, 2011. – P. 3–23. – ISBN 978-184569812-6.
113. *In-flight oxidation of iron particles sprayed using gas and water stabilized plasma torch* / G. Espie, A. Denoirjean, P. Fauchais, J. C. Labbe [et. al.]. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2004.05.030. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 195, iss. 1. – P. 17–28.
114. Gan, J. A. *Review on the Oxidation of Metallic Thermal Sprayed Coatings: A Case Study with Reference to Rare-Earth Permanent Magnetic Coatings* / J. A. Gan, C. C. Berndt. – DOI 10.1007/s11666-013-9955-2. – Text : direct // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2013. – Vol. 22, iss. 7. – P. 1069–1091.
115. *Porosity and Its Significance in Plasma-Sprayed Coatings* / J. G. Odhiambo, W. Li, Y. Zhao, C. Li. – DOI 10.3390/coatings9070460. – Text : direct // *Coatings*. – 2019. – Vol. 9, iss. 7. – Art. 460.
116. *Deposition of Silicon Carbide and Nitride-Based Coatings by Atmospheric Plasma Spraying* / Z. Károly, C. Bartha, I. Mohai, C. Balázs [et. al.]. – DOI 10.1111/j.1744-7402.2011.02748.x. – Text : direct // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2013. – Vol. 10, iss. 1. – P. 72–78.
117. Kang, H.-K. *Thermal decomposition of silicon carbide in a plasma-sprayed Cu/SiC composite deposit* / H.-K. Kang, S. B. Kang. – DOI 10.1016/j.msea.2006.05.054. – Text : direct // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 428, iss. 1–2. – P. 336–345.
118. *Volatilization of Metal Powders in Plasma Sprays* / A. Vardelle, M. Vardelle, H. Zhang, N. J. Themelis [et. al.]. – DOI 10.1361/105996302770348907. – Text : direct // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2002. – Vol. 11, iss. 2. – P. 244–252.

119. Хасуи, А. Наплавка и напыление / А. Хасуи, О. Моригаки. – Москва : Машиностроение, 1985. – 240 с. – Текст : непосредственный.

120. Коробов, Ю. С. Сравнительный анализ газопламенных сверхзвуковых способов нанесения покрытий / Ю. С. Коробов. – Текст : непосредственный // Металлург. – 2006. – № 3. – С. 65–67.

121. *Understanding the Influence of High Velocity Thermal Spray Techniques on the Properties of Different Anti-Wear WC-Based Coatings* / A. G. Bulnes, V. A. Fuentes, I. G. Cano, S. Dosta. – DOI 10.3390/coatings10121157. – Text : direct // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10, iss. 12. – Art. 1157.

122. *Effects of surface oxidation during HVOF processing on the primary stage oxidation of a CoNiCrAlY coating* / F. Tang, L. Ajdelsztajn, G. E. Kim, V. Provenzano [et. al.]. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2003.11.020. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 185, iss. 2-3. – P. 228–233.

123. *Li, C.-J. Effect of sprayed powder particle size on the oxidation behavior of MCrAlY materials during high velocity oxygen-fuel deposition* / C.-J. Li, W.-Y. Li. – DOI 10.1016/S0257-8972(02)00573-X. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 162, iss. 1. – P. 31–41.

124. *Patent № 3,801,346 United States, Int. B 05 B 7/0006. Method and apparatus utilizing detonation waves for spraying and other purposes : filed 15.11.1971 :pub. 02.04.1974* / Rosser B. Melton, John M. Clark, Ronald J. Mathis [et. al.] ; H. B. Zachrey Company, San Antonio. – 13 p. : pic. – Text : direct.

125. *Mechanism of coating formation with flame spraying* / T. P. Gavrilenko, Yu. A. Nikolaev, U. S. Prokhorov [et. al.]. – DOI 10.1007/BF00742417. – Text : direct // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 1990. – Vol. 26, iss. 2. – P. 228 – 238.

126. *Detonation spraying of titanium and formation of coatings with spraying atmosphere-dependent phase composition* / V. Y. Ulianitsky, D. V. Dudina, I. S. Batraev, A. I. Kovalenko [et. al.]. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2014.11.038. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 261. – P. 174–180.

127. *Detonation Spraying of Ti–Al Intermetallics: Phase and Microstructure Development of the Coatings* / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Y. Ulianitsky, N. V. Buli-

na [et. al.]. – DOI 10.1080/10426914.2014.984221. – Text : direct // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2014. – Vol. 30, iss. 6. – P. 724–729.

128. *Computer-Controlled Detonation Spraying: From Process Fundamentals Toward Advanced Applications* / V. Ulianitsky A. Shtertser, S. Zlobin, I. Smurov. – DOI 10.1007/s11666-011-9649-6. – Text : direct // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2011. – Vol. 20, iss. 4. – P. 791–801.

129. Автоматизированный детонационный комплекс «Объ» для нанесения порошковых покрытий / Т. Гавриленко, А. Кирякин, Ю. Николаев, В. Ульяницкий. – Текст : непосредственный // *Современные технологии автоматизации*. – 2006. – № 4. – С. 46–50.

130. *Smurov, I. Computer Controlled Detonation Spraying: A Spraying Process Upgraded To Advanced Applications*. – DOI 10.2495/SECM110231. – Text : direct / I. Smurov, V. Ulianitsky // *WIT Transactions on Engineering Sciences*. – 2011. – Vol. 71. – P. 265–276.

131. *Influence of Zr and Mn additions on microstructure and properties of Mg—2.5wt.%Cu—Xwt.%Zn (X = 2.5, 5 and 6.5) alloys* / A. V. Koltygin, V. E. Bazhenov, I. V. Plisetskaya, A. I. Bazlov [et. al.]. – DOI. 10.1007/s12613-021-2369-0 – Text : direct // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2022. – Vol. 29, iss. 9. – P. 1733–1745.

132. *Effect of high-pressure torsion on the tendency to plastic flow in bulk amorphous alloys based on Zr* / A. M. Glezer, D. V. Louzguine-Luzgin, I. A. Khriplivets, A. I. Bazlov [et. al.]. – DOI. 10.1016/j.matlet.2019.126631 – Text : direct // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 256. – P. 126631.

133. *High-Frequency soft magnetic properties of Fe-Si-B-P-Mo-Cu amorphous and nanocrystalline alloys* / E. N. Zanaeva, A. I. Bazlov, D. A. Milkova, A. Y. Churyumov [et. al.]. – DOI. 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119702 – Text : direct // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 526. – P. 119702.

134. *Crystal growth limitation as a critical factor for formation of Fe-based bulk metallic glasses* / D. V. Luzgin, A. I. Bazlov, S. V. Ketov, A. L. Greer [et. al.]. –

DOI. 10.1016/j.actamat.2014.09.025 – Text : direct // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 82. – P. 396–402.

135. Liu, L. *Fe-based amorphous coatings: Structures and properties* / L. Liu, C. Zhang. – DOI 10.1016/j.tsf.2013.08.029. – Text : direct // *Thin Solid Films*. – 2014. – Vol. 561. – P. 70–86.

136. *Development of Co-Based Amorphous Composite Coatings Synthesized by Laser Cladding for Neutron Shielding* / X. Liu, J. Bi, Z. Meng, Y. Ke [et. al.]. – DOI 10.3390/ma14020279. – Text : direct // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, iss. 2. – Art. 279.

137. *Zr-Based Metallic Glass Coating for Corrosion Resistance Improvement of 45 Steel* / Y. Lu, H. Li, H. Zhang, G. Huang [et. al.]. – DOI 10.2320/matertrans.M2017118. – Text : direct // *Materials transactions*. – 2017. – Vol. 58, iss. 9. – P. 1319–1321.

138. *Study of Cavitation Erosion-Corrosion Resistance of Thermally Sprayed Ni-Based Coatings Prepared by HVOF Process* / H. L. Alwan, Y. S. Korobov, N. N. Soboleva, N. V. Lezhnin [et. al.]. – DOI 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.893. – Text : direct // *Solid State Phenomena*. – 2020. – Vol. 299 SSP. – P. 893–901.

139. Wang, A. P. *Formation and Properties of Ni-Based Amorphous Metallic Coating Produced by HVOF Thermal Spraying* / A. P. Wang, T. Zhang, J. Q. Wang. – DOI 10.2320/matertrans.46.1010. – Text : direct // *Materials transactions*. – 2005. – Vol. 46, iss. 5. – P. 1010–1015.

140. *Influence of the high-velocity oxygen-fuel spray parameters on the porosity and corrosion resistance of iron-based amorphous coatings* / L. Qiao, Y. Wu, S. Hong, J. Cheng [et. al.]. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2019.03.046. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 366. – P. 296–302.

141. *Numerical Analysis of High-Velocity Oxygen Fuel Thermal-Spray Process for Fe-Based Amorphous Coatings* / J. Yu, X. Liu, Y. Yu, H. Li [et. al.]. – DOI 10.3390/coatings11121533. – Text : direct // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11, iss. 12. – Art.1533.

142. *The wear properties and mechanism of detonation sprayed iron-based amorphous coating* / L. Xie, X. Xiong, Y. Zeng, Y. Wang. –

DOI 10.1016/j.surfcoat.2019.03.028. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 366. – P. 146–155.

143. *Influence of the size of spraying powders on the microstructure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coating* / C. Zhang, R. Q. Guo, Y. Yang [et. al.]. – DOI 10.1016/j.electacta.2011.05.020. – Text : direct // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 56, iss. 18. – P. 6380–6388.

144. *Effect of feedstock particle sizes on wear resistance of plasma sprayed Fe-based amorphous coatings* / H. Zhang, Y. Xie, L. Huang, S. Huang [et. al.]. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2014.08.050. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 258. – P. 495–502.

145. *Influence of the Substrate on the Formation of Metallic Glass Coatings by Cold Gas Spraying* / J. Henao, A. Concustell, S. Dosta, N. Cinca [et. al.]. – DOI 10.1007/s11666-016-0419-3. – Text : direct // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2016. – Vol. 25, iss. 5. P. 992–1008.

146. *Kishitake, K. Thermal-sprayed Fe-10C-13P-7C amorphous coatings possessing excellent corrosion resistance* / K. Kishitake, H. Era, F. Otsubo. – DOI 10.1007/BF02645279. – Text : direct // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 1996. – Vol. 5, iss. 4. – P. 476–482.

147. *Otsubo, F. Formation of amorphous Fe-Cr-Mo-8P-2C coatings by the high velocity oxy-fuel process* / F. Otsubo, H. Era, K. Kishitake. – DOI 10.1361/105996300770349700. – Text : direct // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2000. – Vol. 9, iss. 4. – P. 494–498.

148. *Iron-Based Amorphous Metals: High-Performance Corrosion-Resistant Material Development* / J. Farmer, J.-S. Choi, C. Saw, J. Haslam [et. al.]. – DOI 10.1007/s11661-008-9779-8. – Text : direct // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2009. – Vol. 40, iss. 6. – P. 1289–1305.

149. *Corrosion resistance of thermally sprayed high-boron iron-based amorphous-metal coatings: $Fe_{49.7}Cr_{17.7}Mn_{1.9}Mo_{7.4}W_{1.6}B_{15.2}C_{3.8}Si_{2.4}$* / J. C. Farmer, J. J. Haslam, S. D. Day, T. Lian [et. al.]. – DOI 10.1557/jmr.2007.0291. – Text : direct // *Journal of Materials Research*. – 2007. – Vol. 22, iss. 8. – P. 2297–2311.

150. *Comparative Analysis on the Structure and Properties of Iron-Based Amorphous Coating Sprayed with the Thermal Spraying Techniques* / A. Iqbal, S. Siddique, M. Maqsood, M. Atiq Ur Rehman [et. al.]. – DOI10.3390/coatings10101006. – Text : direct // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10, iss. 10. – Art. 1006.
151. *Current Research Status on Cold Sprayed Amorphous Alloy Coatings: A Review* / Q. Wang, P. Han, S. Yin, W.-J. Niu [et. al.]. – DOI 10.3390/coatings11020206. – Text : direct // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11, iss. 2. – Art. 206.
152. *Formation and corrosion behavior of Fe-based amorphous metallic coatings prepared by detonation gun spraying* / Z. Zhou, L. Wang, F. Wang, Y. Liu. – DOI 10.1016/S1003-6326(10)60123-9. – Text : direct // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2009. – Vol. 19, iss. SUPPL. – P. s634–s638.
153. *Corrosion resistance mechanisms of detonation sprayed Fe-based amorphous coating on AZ31B magnesium alloy* / H. M. Zhai, H. Y. Yuan, W. S. Li, X. J. Zhang [et. al.]. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121276. – Text : direct // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2022. – Vol. 576. – Art. 121276.
154. *Comparison of Microstructure and Tribological Properties of Plasma, High Velocity Oxy-Fuel and Detonation Sprayed Coatings from an Iron-Based Powder* / L. Xie, Y.-M. Wang, X. Xiong, Z.-K. Chen. – DOI 10.2320/matertrans.M2018141. – Text : direct // *Materials transactions*. – 2018. – Vol. 59, iss. 10. – P. 1591–1595.
155. *Effects of Oxygen Fuel Rate on Microstructure and Wear Properties of Detonation Sprayed Iron-Based Amorphous Coatings* / L. Xie, Y.-M. Wang, X. Xiong, Z.-K. Chen [et. al.]. – DOI 10.2320/matertrans.M2018273. – Text : direct // *Materials transactions*. – 2018. – Vol. 59, iss. 12. – P.1867–1881.
156. *Toughening Fe-based Amorphous Coatings by Reinforcement of Amorphous Carbon* / W. Wang, C. Zhang, Z.-W. Zhang, Y.-C. Li [et. al.]. – DOI 10.1038/s41598-017-04504-z. – Text : direct // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7, iss. 1. – Art. 4084.
157. *Composite coating containing WC/12Co cermet and Fe-based metallic glass deposited by high-velocity oxygen fuel spraying* / T. Terajima, F. Takeuchi, K.

Nakata, S. Adachi [et. al.]. – DOI 10.1016/j.jallcom.2010.03.209. – Text : direct // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 504, iss. SUPPL. 1. – P. 288–291.

158. *Characterization of gas tunnel type plasma sprayed TiN reinforced Fe-based metallic glass coatings* / S. Yugeswaran, A. Kobayashi, K. Suresh, B. Subramanian. – DOI 10.1016/j.jallcom.2012.09.111. – Text : direct // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 551. – P. 168–175.

159. *Tribological behavior of B₄C reinforced Fe-base bulk metallic glass composite coating* / S. Yoon, J. Kim, B. D. Kim, C. Lee. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2010.08.078. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205, iss. 7. – P. 1962–1968.

160. *Characterization and tribology performance of Fe-based metallic glassy composite coatings fabricated by gas multiple-tunnel plasma spraying* / Z. Chu, Y. Yang, X. Chen, D. Yan [et. al.]. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2016.03.024. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 292. – P. 44–48.

161. *Microstructure and Mechanical Properties of Fe-based Amorphous Composite Coatings Reinforced by Stainless Steel Powders* / H. Zhou, C. Zhang, W. Wang, M. Yasir [et. al.]. – DOI 10.1016/j.jmst.2014.09.008. – Text : direct // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2015. – Vol. 31, iss. 1. – P. 43–47.

162. *Wear behaviors of Fe-based amorphous composite coatings reinforced by Al₂O₃ particles in air and in NaCl solution* / M. Yasir, C. Zhang, W. Wang, P. Xu [et. al.]. – DOI 10.1016/j.matdes.2015.08.142. – Text : direct // *Materials & Design*. – 2015. – Vol. 88. – P. 207–213.

163. *Enhancement of impact resistance of Fe-based amorphous coating by Al₂O₃ dispersion* / M. Yasir, C. Zhang, W. Wang, Y. Jia [et. al.]. – DOI 10.1016/j.matlet.2016.02.060. – Text : direct // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 171. – P. 112–116.

164. *Cr effects on magnetic and corrosion properties of Fe–Co–Si–B–Nb–Cr bulk glassy alloys with high glass-forming ability* / Z. L. Long, Y. Shao, X. H. Deng, Z. C. Zhang [et. al.]. – DOI 10.1016/j.intermet.2007.05.002. – Text : direct // *Intermetallics*. – 2007. – Vol. 15, iss. 11. – P. 1453–1458.

165. Zois, D. *Preparation and characterization of highly amorphous HVOF stainless steel coatings* / D. Zois, A. Lekatou, M. Vardavoulias. – DOI 10.1016/j.jallcom.2010.02.062. – Text : direct // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 504, iss. SUPPL. 1. – P. 283–287.

166. *Corrosion of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed iron-based amorphous metallic coatings for marine pump in sodium chloride solutions* / Y. Wang, Y. G. Zheng, W. Ke, W. H. Sun [et. al.]. – DOI 10.1002/maco.201106211. – Text : direct // *Materials and Corrosion*. – 2012. – Vol. 63, iss. 8. – P. 685 – 694.

167. *Corrosion behaviors of coatings fabricated using bulk metallic glass powders with the composition of $Fe_{68.5}C_{7.1}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7}Cr_{2.3}Mo_{2.5}Al_{2.0}$* / S. L. Wang, H. X. Li, S. Y. Hwang, S. D. Choi [et. al.]. – DOI 10.1007/s12540-012-4006-y. – Text : direct // *Metals and Materials International*. – 2012. – Vol. 18, iss. 4. – P. 607–612.

168. *Fabrication, tribological and corrosion behaviors of detonation gun sprayed Fe-based metallic glass coating* / H. Wu, X. Lan, Y. Liu, F. Li [et. al.]. – DOI 10.1016/S1003-6326(16)64271-1. – Text : direct // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2016. – Vol. 26, iss. 6. – P. 1629–1637.

169. *Corrosion and wear resistance of a Fe-based amorphous coating in underground environment* / R. Q. Guo, C. Zhang, Y. Yang, Y. Peng [et. al.]. – DOI 10.1016/j.intermet.2012.03.026. – Text : direct // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 30. – P. 94–99.

170. *Structure and corrosion behavior of iron-based metallic glass coatings prepared by LPPS* / G. Liu, Y. An, Z. Guo, J. Chen [et. al.]. – DOI 10.1016/j.apsusc.2012.02.015. – Text : direct // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258, iss. 14. – P. 5380–5386.

171. *High performance amorphous steel coating prepared by HVOF thermal spraying* / H. S. Ni, X. H. Liu, X. C. Chang, W. L. Hou [et. al.]. – DOI 10.1016/j.jallcom.2007.11.133. – Text : direct // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 467, iss. 1-2. – P. 163–167.

172. *Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method* /

R. A. Perren, T. A. Suter, P. J. Uggowitzer, L. Weber [et. al.]. – DOI 10.1016/S0010-938X(00)00087-1. – Text : direct // *Corrosion Science*. – 2001. – Vol. 43, iss. 4. – P. 707–726.

173. Waseda, Y. *Corrosion behaviour of metallic glasses* / Y. Waseda, K. T. Aust. – DOI 10.1007/BF01113569. – Text : direct // *Journal of Materials Science*. – 1981. – Vol. 16, iss. 9. – P. 2337–2359.

174. *ASM Specialty Handbook: Stainless Steels* / ed. J. R. Davis. – ASM International, 1994. – 576 p. – ISBN 978-0-87170-503-7. – Text : direct.

175. Shvets, V. V. *Corrosion-resistant amorphous alloys* / V. V. Shvets, Y. I. Babei. – DOI 10.1007/BF01199355. – Text : direct // *Soviet Materials Science*. – 1984. – Vol. 20, iss. 4. – P. 309–315.

176. *Effect of Oxidation and Crystallization on Pitting Initiation Behavior of Fe-Based Amorphous Coatings* / H. Zhang, S. Wang, H. Li, S. Wang [et. al.]. – DOI 10.3390/coatings12020176. – Text : direct // *Coatings* – 2022. – Vol. 12, iss. 2. – Art. 176.

177. *Oxidation and crystallization mechanisms in plasma-sprayed Cu-based bulk metallic glass coatings* / J. Kim, K. Kang, S. Yoon, S. Kumar [et. al.]. – DOI 10.1016/j.actamat.2009.10.011. – Text : direct // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58, iss. 3. – P. 952–962.

178. *Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVOF and HVOF* / R. Q. Guo, C. Zhang, Q. Chen, Y. Yang [et. al.]. – DOI 10.1016/j.corsci.2010.12.022. – Text : direct // *Corrosion Science*. – 2011. – Vol. 53, iss. 7. – P. 2351–2356.

179. Yang, Y. *Effects of crystallization on the corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings* / Y. Yang, C. Zhang, Y. Peng, Y. Yu [et. al.]. – DOI 10.1016/j.corsci.2012.02.003. – Text : direct // *Corrosion Science*. – 2012. – Vol. 59. – P. 10–19.

180. Holm, R. *Electric Contacts: Theory and Application* / R. Holm. – Heidelberg : Springer Berlin, 1967. – 484 p. – ISBN 978-3-642-05708-3. – Text : direct.

181. Archard, J. F. *Contact and Rubbing of Flat Surfaces* / J. F. Archard. – Text : direct // *Journal of Applied Physics*. – 1953. – Vol. 24, iss. 8. – P. 981–988.
182. Greer, A. L. *Wear resistance of amorphous alloys and related materials* / A. L. Greer, K. L. Rutherford, I. M. Hutchings. – DOI 10.1179/095066001225001067. – Text : direct // *International Materials Reviews*. – 2002. – Vol. 47, iss. 2. – P. 87–112.
183. Hutchings, I. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials* / I. Hutchings, P. Shipway. – Butterworth-Heinemann, 2017. – 412 p. – Text : direct.
184. *Fretting wear behavior of bulk amorphous steel* / D. Huang, R. Li, L. Huang, V. Ji, T. Zhang. – DOI 10.1016/j.intermet.2011.04.014. – Text : direct // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19, iss. 10. – P. 1385–1389.
185. *Effect of Flash Temperature on Tribological Properties of Bulk Metallic Glasses* / J. Kong, D. Xiong, J. Li [et al.]. – DOI 10.1007/s11249-009-9444-4. – Text : direct // *Tribology Letters*. – 2009. – Vol. 35, iss. 3. – P. 151–158.
186. *Wear behavior of HVOF-sprayed Fe-based amorphous coatings* / C. Zhang, L. Liu, K. C. Chan [et al.]. – DOI 10.1016/j.intermet.2012.05.004. – Text : direct // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 29. – P. 80–85.
187. *Formation and tribological behavior of AC-HVAF-sprayed nonferromagnetic Fe-based amorphous coatings* / Q. Luo, Y. J. Sun, J. Jiao [et al.]. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2017.11.042. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 334. – P. 253–260.
188. *Wear-resistant amorphous and nanocomposite steel coatings* / D. J. Branagan, W. D. Swank, D. C. Haggard, J. R. Fincke. – DOI 10.1007/s11661-001-0051-8. – Text : direct // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2001. – Vol. 32, iss. 10. – P. 2615–2621.
189. *Influence of thermal treatment on structure and microhardness of Fe₇₅Ni₂Si₈B₁₃C₂ amorphous alloy* / V. A. Blagojević, D. M. Minić, T. Žák, D. M. Minić. – DOI 10.1016/j.intermet.2011.07.027. – Text : direct // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19, iss. 12. – P. 1780–1785.
190. *Production and Corrosion Resistance of Thermally Sprayed Fe-Based Amorphous Coatings from Mechanically Milled Feedstock Powders* / G. Y. Koga, A. M.

Jorge Junior, V. Roche [et al.]. – DOI 10.1007/s11661-018-4785-y. – Text : direct // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2018. – Vol. 49. – P. 4860–4870.

191. *Wear and corrosion properties of HVOF coatings from Superduplex alloy modified with addition of boron / J. E. Berger, R. Schulz, S. Savoie [et al.]. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2016.10.062. – Text : direct // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 309. – P. 911–919.*

192. *Fu, B. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Fe-based amorphous coatings / B. Fu, D. He, L. Zhao. – DOI 10.1016/j.jallcom.2009.02.107. – Text : direct // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 480, iss. 2. – P. 422–427.*

193. *Singh, R. Cavitation Erosion in Hydraulic Turbine Components and Mitigation by Coatings: Current Status and Future Needs / R. Singh, S. K. Tiwari, S. K. Mishra. – DOI 10.1007/s11665-011-0051-9. – Text : direct // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2011. – Vol. 21, iss. 7. – P. 1539–1551.*

194. *Slurry and cavitation erosion resistance of thermal spray coatings / J. F. Santa, L. A. Espitia, J. A. Blanco [et al.]. – DOI 10.1016/j.wear.2009.01.018. – Text : direct // Wear. – 2009. – Vol. 267, iss. 1-4. – P. 160–167.*

195. *Cavitation erosion characteristics of a Fe–Cr–Si–B–Mn coating fabricated by high velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spray / W. Yuping, L. Pinghua, C. Chenglin [et al.]. – DOI 10.1016/j.matlet.2006.07.147. – Text : direct // Materials Letters. – 2007. – Vol. 61, iss. 8-9. – P. 1867–1872.*

196. *Slurry erosion–corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed Fe-based amorphous metallic coatings for marine pump in sand-containing NaCl solutions / Y. Wang, Y. Zheng, W. Ke [et al.]. – DOI 10.1016/j.corsci.2011.05.062. – Text : direct // Corrosion Science. – 2011. – Vol. 53, iss. 10. – P. 3177–3185.*

197. *Fabrication and Characterization of Thermal-Sprayed Fe-Based Amorphous/Nanocrystalline Composite Coatings: An Overview / W. Guo, Y. Wu, J. Zhang [et al.]. – DOI 10.1007/s11666-014-0096-z. – Text : direct // Journal of Thermal Spray Technology. – 2014. – Vol. 23, iss. 7. – P. 1157–1180.*

198. *Thermodynamic Analysis of the Fe–Nb–B Ternary System* / K. Yoshitomi, Y. Nakama, H. Ohtani, M. Hasebe. – DOI 10.2355/isijinternational.48.835. – Text : direct // *ISIJ International*. – 2008. – Vol. 48, iss. 6. – P. 835–844.

199. *Wear-resistant boride reinforced steel coatings produced by non-vacuum electron beam cladding* / D. A. Santana, G. Y. Koga, W. Wolf [et al.]. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2020.125466. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 386. – Art. 125466.

200. Калинин, К. В. Влияние параметров газовой атомизации сплава ХН60М на характеристики порошка для лазерной наплавки / К. В. Калинин, С. А. Оглезнева, М. С. Нагаев. – DOI 10.17073/1997-308X-2019-1-14-21. – Текст : непосредственный // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2019. – № 1. – С. 14–21.

201. *Antipas, G. Gas Atomization of Aluminium Melts: Comparison of Analytical Models* / G. Antipas. – DOI 10.3390/met2020202. – Text : direct // *Metals*. – 2012. – Vol. 2, iss. 2. – P. 202–210.

202. *Microstructural characterization of gas atomized $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ and $Fe_{97}Si_3$ alloys* / A. García-Escorial, M. Lieblich, M. López, P. Marín. – DOI 10.1016/j.jallcom.2010.12.019. – Text : direct // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – P. 239–242.

203. *Amorphous and nanostructured Al–Fe–Nd powders obtained by gas atomization* / K. Cardoso, A. G. Escorial, M. Lieblich, W. J. Botta F. – DOI 10.1016/S0921-5093(01)01197-2. – Text : direct // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – Vol. 315, iss. 1-2. – P. 89–97.

204. *Amorphous and nanostructured $Al_{85}Ni_5Y_6Co_2Fe_2$ powder prepared by nitrogen gas-atomization* / P. Dong, W. L. Hou, X. C. Chang [et al.]. – DOI 10.1016/j.jallcom.2006.07.032. – Text : direct // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 436, iss. 1-2. – P. 118–123.

205. *Influence of some geometrical parameters on the characteristics of prefilming twin-fluid atomization* / J. Yao, S. Furusawa, A. Kawahara [et al.]. –

DOI 10.1139/tcsme-2014-0028. – Text : direct // *Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering* / – 2014. – Vol. 38, iss. 3. – P. 391–404.

206. *Machine learning-driven optimization in powder manufacturing of Ni co based superalloy* / R. Tamura, T. Osada, K. Minagawa [et al.]. – DOI 10.1016/j.matdes.2020.109290. – Text : direct // *Materials & Design*. – 2021. – Vol. 198. – Art. 109290.

207. ГОСТ 5582-75. Прокат тонколистовой коррозионно-стойкий, жаростойкий и жаропрочный. Технические условия = Stainless and Heat-Resisting Sheet. Specifications : межгосударственный стандарт : разработан и внесен Министерством черной металлургии СССР : дата введ. 1977-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1977. – 15 с. – Текст : непосредственный.

208. ГОСТ 380-2005. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки = Common quality carbon steel. Grades : межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС) : дата введ. 2008-07-01. – Москва : Стандартиформ, 2009. – 10 с. – Текст : непосредственный.

209. О механизмах образования покрытий при газотермическом напылении / Т. П. Гавриленко, Ю. А. Николаев, Е. С. Прохоров, В. Ю. Ульяницкий. – Текст : непосредственный // *Физика горения и взрыва*. – 1990. – Т. 26, № 2. – С. 110–123.

210. *Batraev, I. S. Acceleration and heating of powder particle by gas detonation products in channels with a conical passage* / I. S. Batraev, E. S. Prokhorov, V. Y. Ul'yanitskii. – DOI 10.1134/S0010508214030095. – Text : direct // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2014. – Vol. 50, iss. 3. – P. 315–322.

211. Николаев, Ю. А. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах / Ю. А. Николаев, М. Е. Топчиян. – Текст : непосредственный // *Физика горения и взрыва*. – 1977. – Т. 13, №3. – С. 393–404.

212. *Computational code for detonation spraying process* / T. P. Gavrilenko, Yu. A. Nikolaev, V. Yu. Ulianitsky [et al.]. – Text : direct // *Thermal Spray Meeting the Challenges of the 21st Century : Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, France , 25–29 May 1998*. – 1998. – P. 1475–1483.

213. Gavrilenko, T. *Calculation of detonation gas spraying* / T. Gavrilenko, Yu. Nikolaev. – DOI 10.1007/s10573-007-0098-y. – Text : direct // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2007. – Vol. 43, iss. 6. – P. 724–731.

214. *Possibilities of the Computer-Controlled Detonation Spraying method: A chemistry viewpoint* / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Y. Ulianitsky, M. A. Korchagin. – DOI 10.1016/j.ceramint.2013.09.111. – Text : direct // *Ceramics International*. – 2014. Vol. 40, iss. 2. – P. 3253–3260.

215. *Nanomaterials Processed by Spark Plasma Sintering* / F. Zhang, B. Basu, L. Wang [et al.]. – DOI 10.1155/2013/346952. – Text : direct // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – Vol. 2013. – Art. 346952.

216. *Spark plasma sintering and decomposition of the Y3NbO7: Eu phase* / K. Y. Kim, A. Veillere, U.-C. Chung [et al.]. – DOI 10.1007/s10853-017-1655-8. – Text : direct // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53, iss. 3. – P. 1731–1742.

217. Просвечивающая электронная микроскопия : метод. указания к лаб. работам по курсу «Методы исследования материалов и процессов» для 3 курса МТФ (спец. 150501 «Материаловедение в машиностроении») / [сост.: А. И. Смирнов, А. А. Никулина]. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2010. – 21 с. – Текст : непосредственный.

218. *Formation of Metallic Glass Coatings by Detonation Spraying of a Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ Powder* / I. D. Kuchumova, I. S. Batraev, V. Y. Ulianitsky [et al.]. – DOI 10.3390/met9080846. – Text : direct // *Metals*. – 2019. – Vol. 9, iss. 8. – Art. 846.

219. *Processing of Fe-Based Alloys by Detonation Spraying and Spark Plasma Sintering* / I. D. Kuchumova, I. S. Batraev, A. V. Ukhina [et al.]. – DOI 10.1007/s11666-021-01237-4. – Text : direct // *Journal of thermal spray technology*. – 2021. – Vol. 30, iss. 6. – P. 1692–1702.

220. Терновой, Ю. Ф. Получение микрогранул сферической формы без сателлитов при диспергировании металлических расплавов инертным газом / Ю. Ф. Терновой, Н. В. Личконенко, С. А. Воденников. – Текст : непосредственный // *Металлургия*. – 2019. – Т. 40, № 2. – С. 28–32.

221. *Effects of metalloid elements on the glass-forming ability of Fe-based alloys* / Y. Wu, X. D. Hui, Z. P. Lu [et al.]. – DOI 10.1016/j.jallcom.2007.12.002. – Text : direct // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 467, iss. 1-2. – P. 187–190.

222. *The glass-forming ability of model metal-metalloid alloys* / K. Zhang, Y. Liu, J. Schroers [et al.]. – DOI 10.1063/1.4914370. – Text : direct // *The Journal of Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 142, iss. 10. – Art. 104504.

223. *Effects of high boron content on crystallization, forming ability and magnetic properties of amorphous Fe_{91-x}Zr₅B_xNb₄ alloy* / B. Yao, L. Si, H. Tan [et al.]. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.085. – Text : direct // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – Vol. 332, iss. 1-3. – P. 43–52.

224. *Overspray Powder Characterization of Fe-Based Glassy Alloy* / C. R. M. Afonso, C. Bolfarini, W. J. Botta, C. S. Kiminami. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.468. – Text : direct // *Materials Science Forum*. – 2012. – Vol. 727–728. – P. 468–475.

225. *Corrosion resistances of iron-based amorphous metals with yttrium and tungsten additions in hot calcium chloride brine & Natural Seawater: Fe₄₈Mo₁₄Cr₁₅Y₂C₁₅B₆ and W-Containing Variants* / J. C. Farmer, J. J. Haslam, S. D. Day [et al.]. – DOI 10.1149/1.2789251. – Text : direct // *ECS Transactions*. – 2007. – Vol. 3, iss. 31. – P. 485–496.

226. *Detonation spraying behaviour of refractory metals: Case studies for Mo and Ta-based powders* / V. Yu. Ulianitsky, I. S. Batraev, A. A. Shtertser [et al.]. – DOI 10.1016/j.appt.2018.04.023. – Text : direct // *Advanced Powder Technology*. – 2018. – Vol. 29, iss. 8. – P. 1859–1864.

227. *The influence of the O₂/C₂H₂ ratio on the structure and properties of Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ detonation coatings* / I. D. Kuchumova, I. S. Batraev, N. Y. Cherkasova [et al.]. – DOI 10.1016/j.matpr.2019.12.098. – Text : direct // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 25, iss. 3. – P. 384–386.

228. *Enhancing the properties of WC/Co detonation coatings using two-component fuels* / V. Ulianitsky, I. Batraev, D. Dudina, I. Smurov. –

DOI 10.1016/j.surfcoat.2016.08.008. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – V. 318. – P. 244–249.

229. Николаев, Ю. А. Газовая детонация и ее применение в технике и технологиях (обзор) / Ю. А. Николаев, А. А. Васильев, В. Ю. Ульяницкий. – Текст : непосредственный // *Физика горения и взрыва*. – 2003. – Т. 39, № 4. – С. 22–54.

230. Износостойкость детонационных покрытий с аморфной структурой в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы / И. Д. Кучумова, В. А. Батаев, Б. Е. Гринберг [и др.]. – Текст : непосредственный // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2021. – № 9. – С. 3–8.

231. *Wear-Resistant Fe-Based Metallic Glass-Al₂O₃ Composite Coatings Produced by Detonation Spraying* / I. D. Kuchumova, N. Yu. Cherkasova, I. S. Batraev [et al.]. – DOI 10.1007/s11666-021-01299-4. – Text : direct / *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2022. – Vol. 31, iss. 4. – P. 1355–1365.

232. *Detonation Spraying of Ti–Al Intermetallics: Phase and Microstructure Development of the Coatings* / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Y. Ulianitsky [et al.]. – DOI 10.1080/10426914.2014.984221. – Text : direct // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2015. – Vol. 30, iss. 6. – P. 724–729.

233. *Senderowski, C. Nanocomposite Fe-Al Intermetallic Coating Obtained by Gas Detonation Spraying of Milled Self-Decomposing Powder* / C. Senderowski. – DOI 10.1007/s11666-014-0086-1. – Text : direct // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2014. – Vol. 23, iss. 7. – P. 1124–1134.

234. Коррозионная стойкость детонационных покрытий Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ в условиях воздействия соляного тумана / И. Д. Кучумова, И. С. Батраев, Н. Ю. Черкасова [и др.]. – DOI 10.17212/1994-6309-2020-22.3-95-105. – Text : direct // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2020. – Т. 22, № 3. – С. 95–105.

235. *Patent US 2005/0123686 A1 United States, Int. H05H 1/26; B05D 1/08. Amorphous metal deposition and new aluminum-based amorphous metals : filed 17.09.2004 : pub. 09.06.2005 / James J. Myrick – 12 p. : pic. – Text : direct.*

236. Golod, V. M. *The evolution of structural and chemical heterogeneity during rapid solidification at gas atomization* / V. M. Golod, V. Sh. Sufiiarov. – DOI 10.1088/1757-899X/192/1/012009. – Text : direct // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 192, iss. 1. – Art. 012009.

237. *Mechanisms of coating formation with flame spraying* / T. P. Gavrilenko, Y. A. Nikolaev, E. S. Prokhorov, V. Y. Ul'yanitskii. – DOI 10.1007/BF00742417. – Text : direct // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 1990. – Vol. 26, iss. 2. – P. 228–237.

238. *Structural Features and Corrosion Resistance of Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ Metallic Glass Coatings Obtained by Detonation Spraying* / I. D. Kuchumova, M. A. Eryomina, N. V. Lyalina [et al.]. – DOI 10.1007/s11665-021-06143-y. – Text : direct // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2022. – Vol. 31, iss.1. – P. 622–630.

239. Шлугер, М. А. Коррозия и защита металлов / М. А. Шлугер, Ф. Ф. Ажогин, Е. А. Ефимов – Москва : Metallurgiya, 1981. – 216 с. – Текст : непосредственный.

240. *Effect of porosity defects on the long-term corrosion behaviour of Fe-based amorphous alloy coated mild steel* / S.D. Zhang, J. Wu, W.B. Qi, J.Q. Wang. – DOI 10.1016/j.corsci.2016.04.021. – Text : direct // *Corrosion Science*. – 2016. – Vol. 110. – P. 57–70.

241. *Corrosion behavior of FeCrSiB alloy coatings prepared by HVOF thermal spraying* / Y. Qin, Y. Wu, Y. Zheng [et al.]. – Text : direct // *Transactions of the China welding institution*. – 2014. – Vol. 35, iss. 4. – P. 103–107.

242. *Corrosion properties of Fe–Cr–Nb–B amorphous alloys and coatings* / G. Y. Koga, R. P. Nogueira, V. Roche [et al.]. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2014.06.022. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 254. – P. 238–243.

243. *An Overview of Thermally Sprayed Fe-Cr-Nb-B Metallic Glass Coatings: From the Alloy Development to the Coating's Performance Against Corrosion and Wear* / G. Y. Koga, C. Bolfarini, C. S. Kiminami [et al.]. – DOI 10.1007/s11666-022-01371-7. – Text : direct // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2022. – Vol. 31, iss. 4. – P. 923–955.

244. Heller, D. K. *The effect of post-treatment time and temperature on cerium-based conversion coatings on Al 2024-T3* / D. K. Heller, W. G. Fahrenholtz, M. J. O'Keefe. – DOI 10.1016/j.corsci.2009.09.023. – Text : direct // *Corrosion Science*. – 2010. – Vol. 52, iss. 2. – P. 360–368.

245. *Predicting the durability of zinc coatings based on laboratory and field tests* / M. Kovalev, E. Alekseeva, N. Shaposhnikov, A. Povyshev. – DOI 10.1051/e3sconf/201912101008. – Text : direct // *1st International Conference on Corrosion in the Oil and Gas Industry, CR 2019, Saint Petersburg 22–24 May 2019*. – Saint Petersburg, 2019. – Vol. 121. – Art. 01008.

246. *Structure and corrosion behavior of 316L stainless steel coatings formed by HVOF spraying with and without sealing* / Z. Zeng, N. Sakoda, T. Tajiri, S. Kuroda. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2008.09.011. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 203, iss. 3–4. – P. 284–290.

247. *Challenges in Optimizing the Resistance to corrosion and Wear of Amorphous Fe-Cr-Nb-B Alloy Containing Crystalline Phases* / G. Y. Koga, T. Ferreira, Y. Guo [et al.]. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120537. – Text : direct // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2021. – Vol. 555. – Art. 120537.

248. *Fe-based bulk metallic glasses: Glass formation, fabrication, properties and applications* / H. X. Li, Z. C. Lu, S. L. Wang [et al.]. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2019.01.003. – Text : direct // *Progress in Materials Science*. – 2019. – Vol. 103. – P. 235–318.

249. Опыт исследования и применения технологии нанесения детонационных покрытий / В. Ю. Ульяницкий, М. В. Ненашев, В. В. Калашников [и др.]. – Текст : непосредственный // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2010. – Т. 12, № 1-2. – С. 569–575.

250. *Fabrication and characterization of Fe-based amorphous coatings prepared by high-velocity arc spraying* / W. Guo, J. Zhang, Y. Wu [et al.]. – DOI 10.1016/j.matdes.2015.04.027. – Text : direct // *Materials & Design*. – 2015. – Vol. 78. – P. 118–124.

251. *On the bonding strength in thermally sprayed Fe-based amorphous coatings* / Y. Peng, C. Zhang, H. Zhou, L. Liu. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2012.12.018. – Text : direct // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 218, iss. 1. – P. 17–22.

252. Виноградов, В. Н. Абразивное изнашивание / В. Н. Виноградов, Г. М. Сорокин, М. Г. Колокольников. – Москва : Машиностроение, 1990. – 224 с. – ISBN 5-217-00836-9. – Текст : непосредственный.

253. *Hodge, A. M. Evaluating abrasive wear of amorphous alloys using nanoscratch technique* / A. M. Hodge, T. G. Nieh. – DOI 10.1016/j.intermet.2004.02.014. – Text : direct // *Intermetallics*. – 2004. – Vol. 12, iss. 7–9. – P. 741–748.

254. *Investigating the Wear Behavior of Fe-Based Amorphous Coatings under Nanoscratch Tests* / Y. Wu, Q. Luo, J. Jiao [et al.]. – DOI 10.3390/met7040118. – Text : direct // *Metals*. – 2017. – Vol. 7, iss. 4. – Art. 118.

255. *Li, C. J. Relationships between the microstructure and properties of thermally sprayed deposits* / C. J. Li, A. Ohmori. – DOI 10.1361/105996302770348754. – Text : direct // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2002. – Vol. 11, iss. 3. – P. 365–374.

256. *Quinn, T. F. J. Review of oxidational wear Part II: Recent developments and future trends in oxidational wear research.* / T. F. J. Quinn. – DOI 10.1016/0301-679X(83)90039-7. – Text : direct // *Tribology International*. – 1983. – Vol. 16, iss. 6. – P. 305–315.

257. *Fretting wear behavior of bulk amorphous steel* / D. Huang, R. Li, L. Huang [et al.]. – DOI 10.1016/j.intermet.2011.04.014. – Text : direct // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19, iss. 10. – P. 1385–1389.

258. *Current status and future prospects of warm spray technology* / S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe [et al.]. – Text : direct // *Future Development of Thermal Spray Coatings*. – Woodhead Publishing, 2015. – P. 163–206. – ISBN 978-085709774-3.

Приложение «А»

**Акт использования результатов научно-исследовательской работы в
ООО «Сибирские Технологии Защитных Покровтий»**

УТВЕРЖДАЮ:

Директор
ООО «Сибирские Технологии
Защитных Покровтий»

Е.С. Шер

«18» ноября 2021г.



УТВЕРЖДАЮ:

Проректор

Новосибирского государственного
технического университета

по научной работе, д.т.н.,

доцент

С.В. Брованов

2021г.



АКТ

использования результатов научно-исследовательской работы

ООО «Сибирские Технологии Защитных Покровтий» занимается напылением защитных покрытий методом детонационного напыления на детали машин и механизмов, работающих в условиях воздействия агрессивных сред, абразивного изнашивания и экстремальных нагрузок. Основное направление деятельности - упрочнение деталей нефтегазового оборудования и металлизация медью резьбовых соединений деталей из нержавеющей стали.

Теоретические и экспериментальные исследования, проведенные И.Д. Кучумовой и П.А. Рябкиной, относительно свойств покрытий из композита «железо-оксид алюминия» и особенностей процесса формирования покрытий из меди можно использовать для прогнозирования поведения порошкового материала в процессе напыления и оптимизации режимов напыления и формирования покрытий.

Результаты, полученные И.Д. Кучумовой и П.А. Рябкиной, представляют практический интерес и будут использоваться при совершенствовании технологии нанесения защитных покрытий из меди, железных сплавов и композитов.

От ООО «Сибирские Технологии
Защитных Покровтий» технолог

А.И. Коваленко

От НГТУ
Заведующий кафедрой
материаловедения в машиностроении,
д.т.н., профессор

В.А. Батаев

Приложение «Б»

Акт использования результатов исследований в ООО «НПО Спецпокрытие»

УТВЕРЖДАЮ:

Директор
ООО «НПО Спецпокрытие»
чл. корр. РАН
д.т.н. М.В. Пенашев


2021 г.



УТВЕРЖДАЮ:

Проректор
Новосибирского государственного
технического университета
по научной работе, д.т.н.,
доцент


С.В. Брованов
2021 г.



АКТ

использования результатов исследований

И.Д. Кучумовой в ООО «НПО Спецпокрытие»

ООО «НПО Спецпокрытие» занимается нанесением функциональных детонационных и гальванических покрытий на рабочие поверхности деталей машин и механизмов для повышения надежности, увеличения ресурса и снижения себестоимости. Для детонационного напыления используется детонационный комплекс CCDS2000, разработанный в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук. Установка CCDS2000 дает возможность контролировать степень химического и термического воздействия продуктов детонации на напыляемый порошок. Для оптимизации режимов напыления применяется разработанный в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук компьютерный код LHM, что позволяет формировать покрытия с требуемыми микроструктурными характеристиками и перспективными свойствами.

Исследования И.Д. Кучумовой, посвященные изучению формирования детонационных покрытий с аморфной структурой из порошков многокомпонентных сплавов на основе железа, представляет практический интерес для нашего предприятия. Важным достоинством работы является детальное исследование процессов, происходящих при детонационном напылении сплавов на основе железа, имеющих различную стеклообразующую способность.

Результаты исследования И.Д. Кучумовой используются для разработки технологии нанесения износостойких и коррозионностойких покрытий из сплавов на основе железа на подложки из углеродистой стали, что позволяет расширить номенклатуру порошковых материалов, применяемых для формирования функциональных покрытий, и снизить затраты предприятия на работы поискового характера. Подобранные параметры

детонационного напыления рекомендованы для нанесения защитных антикоррозионных покрытий из сплавов на основе железа на резьбы труб различного назначения. Показатели износостойкости в условиях сухого возвратно-поступательного трения, полученных детонационных покрытий с аморфной структурой из сплавов на основе железа, в 4 раза превышают показатели нержавеющей стали, что делает данные покрытия перспективными для использования в качестве защитных покрытий на изделиях, работающих в условиях значительного трения.

От ООО «НПО Спецпокрытие»
Главный технолог, к.т.н.

И.В. Нечаев

От НГТУ
Заведующий кафедрой
материаловедения в машиностроении,
д.т.н., профессор

В.А. Батаев

Исполнитель работы

И.Д. Кучумова

Приложение «В»

Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор

Новосибирского государственного
технического университета

к.т.н., доцент

В. В. Янпольский

«26» июня 2022 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы
аспиранта Кучумовой И.Д. в учебный процесс

В процессе подготовки диссертационной работы Кучумовой Ивановой Денисовной проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, посвященный исследованию процессов фазо- и структурообразования покрытий и объемных материалов из аморфных сплавов на основе железа методами детонационного напыления и электроискрового спекания. Исследована структура, механические и физико-химические свойства материалов, особенностью которых является высокое содержание аморфной фазы. Выявлено влияние параметров детонационного напыления и электроискрового спекания на степень аморфизации и свойства полученных материалов. Результаты работы опубликованы в журналах, входящих в список ВАК, а также изданиях, индексируемых научными библиографическими базами данных Web of Science и Scopus.

Результаты диссертационной работы Кучумовой И.Д. используются в учебном процессе, реализуемом на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия» (в лекционных курсах), а также при проведении лабораторных работ по дисциплинам «Высокоэнергетические методы обработки», «Износостойкие материалы и покрытия» и «Технология производства композиционных и порошковых материалов».

Декан механико-технологического
факультета к.т.н., доцент

А. Г. Тюрин