

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

На правах рукописи



Зимоглядова Татьяна Алексеевна

**ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ТЕХНОЛОГИИ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ
НАПЛАВКИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ САМОФЛЮСУЮЩЕГОСЯ
НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА В СОЧЕТАНИИ С НИОБИЕМ И БОРОМ**

Специальность 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Батаев Анатолий Андреевич

Новосибирск – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ (литературный обзор).....	18
1.1 Классификация, структурно-фазовый состав и свойства самофлюсующихся сплавов	21
1.2 Методы формирования покрытий на основе самофлюсующихся сплавов ...	27
1.2.1 Технологии напыления порошковых материалов	27
1.2.2 Технологии наплавки	36
1.3 Формирование композиционных покрытий на основе самофлюсующихся никелевых сплавов, легированных твердыми соединениями	43
1.4 Выводы.....	47
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	51
2.1 Материалы исследования.....	51
2.2 Оборудование и режимы вневакуумной электронно-лучевой наплавки самофлюсующихся порошковых смесей.....	54
2.2.1 Устройство ускорителя электронов ЭЛВ-6.....	54
2.2.2 Выбор режима наплавки и составов наплавочных смесей.....	56
2.3 Методы исследования структуры материалов.....	63
2.3.1 Оптическая металлография.....	63
2.3.2 Компьютерная томография.....	66
2.3.3 Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ	66
2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия	67
2.3.5 Рентгенофазовый анализ.....	68

2.4 Методы исследования механических и триботехнических свойств материалов	68
2.4.1 Дюрометрические исследования	70
2.4.2 Испытания на ударный изгиб	71
2.4.3 Испытания образцов на трение о закрепленные частицы абразива	73
2.4.4 Испытания материалов на трение о нежестко закрепленные абразивные частицы	75
2.4.5 Испытания материалов на трение скольжения по схеме «диск - плоскость»	76
2.4.6 Испытания на стойкость к окислению	77
3 СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ НАПЛАВКОЙ САМОФЛЮСУЮЩЕГОСЯ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ, ВЫВЕДЕННЫМ В ВОЗДУШНУЮ АТМОСФЕРУ	78
3.1 Обоснование выбора технологических параметров вневакуумной электронно-лучевой наплавки	78
3.2 Особенности строения поверхностно-упрочненных материалов, сформированных с использованием метода вневакуумной электронно-лучевой наплавки	84
3.3 Выводы	95
4 СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ «САМОФЛЮСУЮЩИЙСЯ НИКЕЛЕВЫЙ СПЛАВ – НИОБИЙ - БОР» НА ЗАГОТОВКИ ИЗ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ	97
4.1 Рентгенофазовый анализ наплавленных слоев	97

4.2 Структурные исследования поверхностно-упрочненных материалов, полученных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора	100
4.3 Исследование наплавленных слоев методами просвечивающей электронной микроскопии	109
4.4 Выводы	114
5 СВОЙСТВА ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ	116
5.1 ДюрOMETрические исследования	116
5.2 Ударная вязкость исследуемых материалов	120
5.3 Оценка износостойкости наплавленных материалов	130
5.3.1 Износостойкость материалов в условиях воздействия закрепленных абразивных частиц	130
5.3.2 Износостойкость поверхностно упрочненных материалов в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы	133
5.3.3 Особенности изнашивания исследуемых материалов в условиях сухого трения скольжения	138
5.4 Оценка жаростойкости исследуемых материалов	141
5.5 Выводы	147
6 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	149
6.1 Рекомендации по формированию функциональных слоев на стальных заготовках методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки	150
6.1.1 Применение ВЭЛН самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с ниобием и бором для формирования функциональных защитных слоев на поверхности литейной пресс-формы	153

6.1.2 Электронно-лучевая наплавка борсодержащих порошковых смесей на рабочую поверхность буровой коронки	154
6.1.3 Повышение износостойкости стрельчатых лап культиватора.....	156
6.2 Применение результатов диссертационной работы в учебном процессе....	158
6.3 Выводы	158
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	160
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	165
Приложение А. Акт промышленных испытаний научно-исследовательской работы в ООО «Плазменные технологии».....	185
Приложение Б. Акт испытаний результатов научно-исследовательской работы в ИГД СО РАН	186
Приложение В. Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы в ООО «Плазменные технологии»	187
Приложение Г Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе.....	189

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Интенсивный износ тяжело нагруженных деталей машин, работающих в условиях абразивного изнашивания, воздействия повышенных температур и агрессивных сред является одной из основных проблем современного машиностроения. Высокая концентрация напряжений в поверхностных слоях деталей при ударном и циклическом нагружении, а также в условиях контакта с абразивными частицами и химически агрессивной средой сопровождается развитием процессов трещинообразования, изнашиванием и коррозионным разрушением материалов. Ужесточение условий эксплуатации многих видов современного оборудования является причиной повышения требований, предъявляемых к материалам, которые используются при его производстве.

Один из путей решения отмеченных проблем связан с формированием на поверхности деталей слоев, уровень эксплуатационных свойств которых значительно превышает свойства основного материала. Нанесение функциональных защитных слоев на детали машин позволяет повысить уровень надежности и долговечности изделий, работающих в экстремальных условиях. Возможность восстановления геометрии изношенных поверхностей эксплуатируемых деталей многократно снижает экономические потери, обусловленные выводом из эксплуатации и необходимостью последующей замены оборудования.

Широкое применение в качестве материалов для формирования твердых слоев, стойких к абразивному изнашиванию, сухому трению и трению в условиях граничной смазки, нашли самофлюсующиеся сплавы на основе никеля. Одной из особенностей данных сплавов является наличие в их составе флюсующих компонентов (Si , B , реже – Mn), защищающих ванну расплава от развития окислительных процессов в ходе наплавки. Низкая температура плавления самофлюсующихся сплавов (950–1150 °С) и высокая смачиваемость (наплавляемость), обусловленная

способностью удалять оксидные пленки с поверхности основного металла, являются основными факторами, обеспечивающими их высокую технологичность.

Для формирования покрытий из самофлюсующихся сплавов может быть использован широкий спектр технологического оборудования. Применение высококонцентрированных источников энергии позволяет сократить продолжительность высокотемпературного воздействия и в тоже время достичь в поверхностных слоях высоких температур. Благодаря этому обеспечивается возможность использования в составе наплавочных смесей тугоплавких металлов, а также карбидов, боридов и силицидов на их основе. Одной из современных технологий, отличающихся высокой производительностью, является наплавка порошковых смесей пучком электронов, выведенным в воздушную атмосферу. Исследованием процессов, развивающихся при формировании покрытий различного функционального назначения с использованием технологии наплавки релятивистскими электронными пучками, на протяжении длительного времени занимаются сотрудники Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск), Института физики прочности и материаловедения СО РАН, Новосибирского государственного технического университета, Университета науки и технологии г. Поханг (Южная Корея).

Анализ результатов исследований, выполненных отечественными и зарубежными специалистами, свидетельствуют о том, что дополнительное повышение эксплуатационных характеристик поверхностных слоев, получаемых наплавкой самофлюсующихся сплавов, возможно за счет введения в состав наплавочных материалов ряда дополнительных упрочняющих компонентов. Среди соединений, используемых в качестве упрочняющей фазы самофлюсующихся сплавов, наивысшим комплексом свойств отличаются дибориды переходных металлов (CrB_2 , TiB_2 , HfB_2 , NbB_2). Их высокие прочностные характеристики объясняются особенностями кристаллического строения, сильной направленностью ковалентных связей. В то же время, объем данных о модифицировании самофлюсующихся сплавов диборидами тугоплавких металлов в технической литературе относительно мал.

В современной литературе не представлены данные о структурно-фазовых преобразованиях, происходящих в процессе формирования износостойких материалов с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси порошков самофлюсующегося сплава, ниобия и бора. Данная проблема является актуальной как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. Ее решению посвящена представленная диссертационная работа.

Диссертационная работа выполнена при поддержке ФЦП «Разработка и создание линейки промышленного роботизированного оборудования на основе мультиточковой электронно-лучевой технологии для высокопроизводительного аддитивного производства крупногабаритных металлических и полиметаллических деталей, узлов и конструкций для ключевых отраслей РФ», (соглашение № 14.610.21.0013, уникальный идентификатор проекта *RFMEFI61017X0013*); при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта *RFMEFI57417X0179*; программами НИОКР НГТУ (темы «Исследование влияния состава наплавляемых порошковых композиций, легированных дисперсными частицами на основе *Nb*, на структуру и свойства покрытий, сформированных при высокотемпературном нагреве», «Формирование многофункциональных борсодержащих покрытий на хромоникелевой стали, методом вневакуумной электронно-лучевой обработки»), а также проектом РФФИ «Выявление закономерностей влияния многократного воздействия релятивистских пучков электронов на структуру, твердость и износостойкость материалов с покрытиями, упрочненными керамическими частицами тугоплавких металлов» (номер 19-43-543011).

Степень разработанности темы исследования

Самофлюсующиеся сплавы системы *Ni-Cr-Si-B* получили широкое распространение в качестве наплавочных материалов на рабочие поверхности деталей металлургического, горно- и нефтедобывающего, энергетического и других типов оборудования. Массовое промышленное применение данных материалов началось

с 60-х годов прошлого столетия. Вклад советских и российских ученых в развитие анализируемых материалов и технологий отражен в работах А.Г. Григорьянца, А.Н. Сафонова, Л.И. Тушинского и др. Интерес к исследованию структуры и комплекса свойств самофлюсующихся сплавов не пропадает и в настоящее время. Исследованию особенностей строения слоев на основе сплава системы *Ni-Cr-Si-B*, сформированных с использованием различных технологий, посвящено большое количество работ отечественных и зарубежных специалистов. Работы проводятся в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана, Уральском федеральном университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институте машиноведения УрО РАН, Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Институте инновационных материалов (*M2i*) (Делфт, Нидерланды), Федеральном университете штата Парана (Бразилия), Университете Киндай (Осака, Япония), Университете Фучжоу (Китай) и многих других отечественных и зарубежных организациях.

Самофлюсующиеся никелевые сплавы широко применяют в качестве матричных материалов, составляющих основу композиционных покрытий. Большое число работ посвящено исследованию свойств поверхностных слоев на никелевой основе, упрочненных карбидами вольфрама, титана и хрома. Предложены различные пути получения композиционных слоев типа «*Ni-Cr-Si-B*-сплав + упрочняющие соединения» как добавкой уже сформированных соединений (Н.Н. Соболева, А.Я. Ставертий, *C. Guo*, *K. Van Acker*, *Q.Li* и др. специалисты), так и элементов, вступающих в реакцию с матричным материалом и образующих упрочняющие соединения непосредственно в процессе наплавки / напыления (*I. Hemmati*, *B. Cai*, *Y. Matsubara*, О.Г. Девойно, Е.Е. Корниенко и др.).

Воздействие высококонцентрированных источников энергии на самофлюсующиеся материалы является важным технологическим фактором, оказывающим существенное влияние на фазовый состав и свойства поверхностно упрочненных слоев. Большое количество работ посвящено изучению структурно-фазовых преобразований *Ni-Cr-Si-B*-содержащих слоев, полученных с применением техноло-

гий лазерной или плазменной наплавки. Относительно малое количество работ связано с изучением влияния электронно-лучевой наплавки самофлюсующихся сплавов на структуру и комплекс свойств полученных материалов. Структурно-фазовые преобразования, происходящие в процессе оплавления релятивистскими электронными пучками порошковых смесей на основе самофлюсующегося сплава в сочетании с такими элементами как *Nb*, *Ti*, *Zr*, *Hf* в научно-технической литературе практически не описаны.

Отмеченные выше обстоятельства свидетельствуют о целесообразности проведения глубоких структурных исследований поверхностных слоев стальных заготовок, упроченных методом электронно-лучевой наплавки порошковых смесей на основе самофлюсующихся сплавов.

Цели и задачи исследования

Цель диссертационной работы заключается в повышении триботехнических свойств и стойкости к окислению низкоуглеродистых сталей путем создания на поверхности заготовок функциональных защитных слоев с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с ниобием и бором.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) выбор рациональных технологических параметров вневакуумной электронно-лучевой наплавки, обеспечивающих формирование равномерных по толщине малодефектных слоев самофлюсующегося никелевого сплава на стальных заготовках;

2) анализ структурно-фазовых преобразований, происходящих при наплавке пучками электронов, выведенными в воздушную атмосферу, порошковых композиций типа «самофлюсующийся никелевый сплав + ниобий + бор», взятых в различных весовых соотношениях;

3) исследование триботехнических свойств поверхностно-упрочненных материалов в различных условиях изнашивания; оценка влияния морфологии и распределения дисперсных частиц, выполняющих роль упрочняющей фазы, на износостойкость наплавленных слоев;

4) оценка стойкости к окислению упрочненных слоев, сформированных с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки; определение влияния фазового состава на стойкость наплавленных слоев в условиях воздействия повышенных температур.

Научная новизна

1. Методами структурного анализа выявлены особенности преобразований, происходящих в поверхностных слоях стальных заготовок в процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей на основе самофлюсующегося сплава. Железо, поступающее в ванну жидкого расплава из основного металла и разбавляющее таким образом наплавляемый материал, оказывает существенное влияние на параметры решетки твердого раствора и частиц карбида хрома. Установлено, что в процессе кристаллизации матричной γ -фазы (Ni, Fe) происходит упорядочение по типу $CuAuI$. Фактором, способствующим проявлению данного эффекта, является соотношение никеля и железа, близкое к эквиаtomному.

2. Установлено, что в процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей самофлюсующегося сплава, бора и ниобия образуются высокопрочные композиционные включения длиной до 20 мкм со строением типа «ядро - оболочка». Внутренняя часть включений представляет собой кристалл карбида ниобия NbC в форме дендрита (HV 15000). Полиэдрической оболочкой, окаймляющей карбид, является диборид ниобия NbB_2 твердостью 30000 HV .

3. Методами оценки стойкости материалов в условиях воздействия закрепленных и нежестко закрепленных абразивных частиц показано, что наиболее высокими показателями обладает поверхностный слой, полученный путем вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси, содержащей 65 вес. % само-

флюсующегося сплава на никелевой основе, 28 вес. % ниобия и 7 вес. % бора. Объемная доля упрочняющих частиц в сплаве, характеризующемся максимальной износостойкостью, составляет 48 %.

4. Установлено, что для образования в наплавляемых электронным лучом слоях стальных заготовок соединения NbB_2 содержание ниобия и бора в наплавочной порошковой смеси должно превышать 15 вес. %. Содержащийся в меньших количествах ниобий участвует в образовании кристаллов NbC .

5. Установлено, что глубина проплавления поверхностно упрочненных стальных заготовок является более значимым фактором, оказывающим влияние на снижение ударной вязкости, по сравнению с объемной долей и фазовым составом упрочняющих включений, сформированных в процессе электронно-лучевой наплавки смеси самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Результаты проведенных в работе структурных исследований расширяют представления о структурных преобразованиях, происходящих при наплавке многокомпонентных смесей на базе никелевых самофлюсующихся сплавов. На основе полученных в работе данных могут быть сформулированы задачи по выбору новых типов смесей для формирования поверхностно-упрочненных слоев по технологии наплавки порошков релятивистскими пучками электронов, выпущенных в воздушную атмосферу.

2. Экспериментально установлены технологические параметры вневакуумной электронно-лучевой обработки самофлюсующегося никелевого сплава, обеспечивающие формирование поверхностно-упрочненных слоев при минимально возможной степени разбавления их основным металлом. Выбранные на основании проведенных исследований соотношения компонентов наплавочных смесей и рациональные технологические режимы их обработки обеспечивают возможность формирования на заготовках из низкоуглеродистой стали защитных слоев повы-

шенной толщины. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов поверхностного упрочнения углеродистых и низколегированных сталей иного химического состава.

3. Состав наплавочной порошковой смеси композиций (*Ni-Cr-Si-B*-сплав + 35 % (*Nb-B*)), разработанный по результатам проведенных исследований, обеспечивает более чем двукратное увеличение стойкости материалов в условиях абразивного изнашивания. Полученные в работе материалы рационально использовать при производстве изделий ответственного назначения, подверженных интенсивному воздействию абразивной среды.

4. Результаты апробации разработанной технологии, выполненной на примере пресс-формы, свидетельствуют об эффективности проведенных исследований. Предложенные в работе технические решения позволили увеличить долговечность изделия в 2,2 раза. Результаты проведенных исследований применяются в Новосибирском государственном техническом университете при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия».

Методология и методы исследования

Защитные слои на поверхности стальных заготовок наплавляли на экспериментальном стенде, основой которого является ускоритель электронов ЭЛВ-6 производства Института ядерной физики им. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). Повышенная энергия электронов (~1,4 МэВ) позволяет осуществлять процесс в воздушной атмосфере, что снимает ограничения на габаритные размеры обрабатываемых заготовок.

Анализ литературных данных проводили с использованием отечественных и зарубежных баз данных по естественно-техническим дисциплинам (*Springer Materials, Nature, American Physical Society (APS), Nano, Science Direct, eLibrary.ru*) и других наукометрических систем (*Scopus, WoS, РИНЦ* и др.), баз нормативных стандартов и патентов (РОСПАТЕНТ, ГСНТИ и др.).

Исследования структуры и свойств полученных в работе материалов были проведены в Новосибирском государственном техническом университете на современном аналитическом и испытательном оборудовании центра коллективного пользования «Структура, механические и физические свойства материалов». Уровень используемого оборудования соответствует передовым российским и зарубежным исследовательским лабораториям. С применением металлографического микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer Z1m* и растрового электронного микроскопа *Carl Zeiss EVO 50 XVP*, оснащенного детектором для микрорентгеноспектрального анализа *INCA X-ACT (Oxford instruments)*, была изучена структура, сформированная в процессе электронно-лучевой наплавки смесей «самофлюсующийся *Ni-Cr-Si-B*-сплав + *Nb + B*» на заготовки из низкоуглеродистой стали 20. Тонкое строение поверхностно-упрочненных слоев проводили с использованием просвечивающих электронных микроскопов *FEI Tecnai 20 G2 TWIN* (Новосибирский государственный университет) и *Philips CM200* (Исследовательский институт в г. Гестхахт, Германия).

Фазовый состав наплавленных слоев определяли на дифрактометре *ARL X'TRA*. Первоначальная идентификация фаз выполнялась с использованием базы данных *ICDD PDF-4*. С применением томографа *GE Nanotom M* (Университет прикладных наук г. Ландсхут (Германия)) и программного пакета *VGStudio Max 2.2* была выполнена 3D-реконструкция поверхностно-упрочненных материалов. Микротвердость полученных материалов оценивали с использованием прибора *Wolpert Group 402 MVD*. Уровень ударной вязкости в условиях динамического воздействия определяли на маятниковом копре *Metrocom 06103300*. Оценку триботехнических свойств поверхностно-упрочненных материалов в различных условиях абразивного воздействия и сухого трения скольжения осуществляли на машинах трения СМТ-1, ИИ 5018 и других установках российского производства. Стойкость к окислению наплавленных слоев определяли с использованием системы синхронного термического анализа *NETZSCH Jupiter STA 449 C* с масс-спектрометром *QMS 403C Aeolos II (TG-QMS)*.

Положения, выносимые на защиту:

1. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковых смесей (самофлюсующийся $Ni-Cr-B-Si$ -сплав – $Nb - B$) при токе пучка 25 мА и скорости перемещения заготовки 15 мм/с является эффективным технологическим процессом, позволяющим с высокой производительностью формировать качественные поверхностные слои толщиной до 2 мм, обладающие высокой стойкостью в условиях абразивного изнашивания.

2. Одним из основных структурных факторов, обеспечивающих высокий уровень твердости поверхностно-упрочненных материалов, полученных при наплавке смеси самофлюсующегося сплава ниобия и бора, является образование композиционных включений типа « $NbC - NbB_2$ », размерами до 20 мкм. Ядром включения является карбид ниобия NbC дендритной морфологии, диборид ниобия выделяется по внешнему краю карбида NbC в виде полиэдрической оболочки.

3. Основными упрочняющими фазами, присутствующими в материалах, полученных наплавкой порошковых смесей ($Ni-Cr-B-Si$ -сплав – $Nb - B$), являются карбид хрома $Cr_{23}C_6$, сложный карбид $(Cr, Fe)_{23}C_6$, борид железа Fe_2B и карбид ниобия NbC . Диборид ниобия NbB_2 образуется в слоях, сформированных наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с 15 – 40 вес. % смеси $Nb-B$.

4. Разбавление наплавляемых материалов железом оказывает существенное влияние на параметры решетки твердого раствора и легированного карбида хрома. В матричной γ -фазе (Ni, Fe), образующейся при наплавке порошка самофлюсующегося сплава на заготовки из низкоуглеродистой стали происходит упорядочение по типу $CuAuI$. Фактором, способствующим упорядочению твердого раствора по данному типу, является соотношение никеля и железа, близкое к эквиаtomному.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Результаты исследования структуры и комплекса свойств разработанных материалов, получены различными взаимодополняющими методами исследований с

применением современного аналитического оборудования. Обработка экспериментальных материалов осуществлялась с применением статистических методов оценки погрешности измерений. Результаты диссертационной работы не противостоят представлениям российских и зарубежных исследователей о процессах формирования структуры композиционных наплавленных слоев.

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на всероссийской научно-технической конференции «Наука. Промышленность. Оборона» (Новосибирск, 2013 г., 2016 г.); международной уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых (Екатеринбург, 2014 г.); международной конференции «МНСК. Новые конструкционные материалы» (Новосибирск, 2014 г.); международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» (Томск, 2014 г.); международной научно-технической конференции «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2015 г.); международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы в машиностроении» (Новосибирск, 2015 г.), всероссийской научной конференции «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2016-2018 г.), международной научно-практической конференции «*Progress through Innovations*» (Новосибирск, 2017 г.), международной конференции «Современные технологии и материалы новых поколений» (Томск, 2017 г.); международной конференции «*Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies*» (Новосибирск, 2018 г.); международной конференции «Сварка в России 2019: Современное состояние и перспективы» (Томск, 2019 г.).

По результатам исследований опубликовано 33 печатные научные работы, из них: 8 статей в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 5 – статьи в зарубежных журналах, входящих в базы данных *Scopus* и *Web of Science*, 25 – в сборниках трудов международных и всероссийских научно-технических конференций.

Личный вклад автора заключался в формулировании задач диссертационного исследования, подготовке образцов, наплавке поверхностно-упрочненных слоев, проведении структурных исследований и механических испытаний, анализе

экспериментальных данных и сопоставлении полученных результатов с литературными данными, формулировании выводов по результатам исследований.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении) в части пунктов:

- 1) «теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий» (п.1);
- 2) Разработка покрытий различного назначения (упрочняющих, износостойких и других) и методов управления их качеством (п. 10).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 разделов, заключения, списка литературы, 4 приложений. Общий объем работы составляет 189 страниц и включает 64 рисунка, 8 таблиц, список литературы, состоящий из 165 наименований.

1 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ

(литературный обзор)

Ужесточение условий эксплуатации многих видов современного оборудования является причиной повышения требований к материалам, применяемым для их производства. Тяжело нагруженные детали машин и элементы конструкций (например плунжеры, коленчатые и распределительные валы, ролики, клапаны двигателей внутреннего сгорания, штампы, прокатные валки и др.) должны сочетать в себе такие свойства, как высокая твердость и износостойкость, температурная стабильность, низкая реакционная способность в условиях воздействия агрессивных и абразивных сред и т. д. Высокая концентрация напряжений в поверхностных микрообъемах деталей при воздействии ударных, циклических нагрузок, а также непосредственный контакт с абразивными частицами и агрессивной средой являются факторами, способствующими развитию процессов трещинообразования, изнашиванию и коррозионному разрушению материалов [1–6].

Задачи многих научных и производственных коллективов были связаны с созданием перспективных материалов и технологий, позволяющих улучшить поверхностные свойства деталей. Одним из актуальных направлений является разработка новых типов наплавочных материалов, улучшающих эксплуатационные характеристики изделий, остающихся при этом доступными и экономически выгодными [1, 3, 7–13].

Определяющее влияние на уровень механических свойств покрытий оказывает их строение. В зависимости от структуры поверхностных слоев покрытия делятся на однокомпонентные и композиционные [3]. Наибольший практический интерес представляют композиционные покрытия. Являясь гетерогенными системами, они состоят из двух и более фаз, разделенных границами и отличающихся по химическому составу и свойствам. Одна из фаз является матрицей. Матричными фазами могут быть твердые растворы металлов, полимеры, керамика. Другие при-

существующие в материале фазы, роль которых выполняют высокотвердые металлоподобные соединения (карбиды, бориды, интерметаллиды, оксиды и др.) выполняют функцию упрочняющих включений [3]. Формирование такого рода поверхностных слоев различного функционального назначения (износостойких, коррозионностойких, стойких к окислению) позволяет значительно повысить надежность и долговечность изделий, работающих в экстремальных условиях.

В качестве наплавочных материалов для формирования покрытий используют металлические ленты (в том числе спеченные и порошковые), шнуры, прутки, проволоки, а также порошковые смеси. Наибольшее распространение получили порошковые материалы, важнейшим достоинством которых является высокая технологичность [1–3, 10, 14].

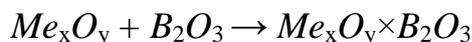
Среди большого многообразия порошковых материалов, применяемых для формирования твердых износостойких слоев, самофлюсующиеся сплавы на никелевой основе являются одними из наиболее технологичных и доступных. Их широко используют для поверхностного упрочнения и восстановления геометрии таких деталей, как валы технологических машин, валки прокатных станов, поршни и плунжеры насосов высокого давления, штампы для горячей деформации, детали различных машин, работающие в условиях интенсивного абразивного изнашивания, трения с проскальзыванием, со смазкой и без нее, при воздействии повышенных температур и агрессивных сред [9, 10, 13–17].

Самофлюсующиеся сплавы были разработаны в 1937 году в США (патент США № 2.038.838), однако их массовое промышленное применение пришлось на 60-е годы прошлого столетия в связи с интенсивным развитием технологии наплавки (патент США № 3.361.962) [14]. Согласно американской спецификации самофлюсующиеся сплавы получили торговое название «Колмоной» (*Colmonoy*). В распространении данных материалов на территории СССР важную роль сыграла предложенная Институтом электросварки им. Е. О. Патона технология производства порошковых материалов, на основании которой было налажено производство сплавов марок ПГ-СР на Горезском заводе наплавочных твердых сплавов. В настоящий момент предприятие называется «Горезтвёрдосплав» (Донецкая область,

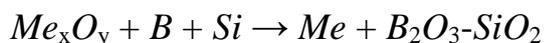
Украина). Аналогичные порошковые материалы производят в НПО «Тулачермет» (Россия), *Sulzer Metco* (Швейцария), *Kobe Steel* (Япония, торговое название сплавов «Фукудалои») и др. [3, 10, 14].

Исследованием структуры и свойств самофлюсующихся покрытий на никелевой основе в СССР активно занимались в 80-е годы прошлого века, однако интерес к ним не угасает и в настоящее время. Вклад советских и российских ученых в развитие анализируемых материалов и технологий отражен в работах А.Г. Григорьянца, А.Н. Сафонова, Л.И. Тушинского и др. [1, 15, 18–22].

Основной особенностью самофлюсующихся сплавов является наличие в их составе флюсующих компонентов (*Si*, *B*, реже *Mn*), защищающих покрытия от развития окислительных процессов в ходе наплавки. Активным восстановителем в данной системе является бор, который при взаимодействии с кислородом в условиях повышенных температур образует борный ангидрид (B_2O_3). При флюсовании соединение B_2O_3 связывает оксиды в комплексы путем воздействия на оксидную пленку металла по реакции [3]:



Введение в сплав кремния приводит к образованию более подвижного флюса, замедляющего окисление металлических компонентов. Реакция между оксидами бора и кремния приводит к образованию силиката бора. Процесс развивается по следующему механизму [3]:



Следует подчеркнуть, что введение кремния и бора значительно снижает температуру плавления сплава (~ 950–1100 °C) и способствует лучшему смачиванию основного металла расплавом [1].

Низкая температура плавления самофлюсующихся сплавов (существенно ниже температуры $T_{пл}$ большинства сталей), высокая смачиваемость (наплавляемость), обусловленная способностью удалять оксидные пленки с подложки, а также близость теплофизических характеристик (в частности температурного ко-

ээффициента линейного расширения (ТКЛР)) основного и наплавляемого материалов являются наиболее важными факторами, обеспечивающими технологичность самофлюсующихся сплавов [3].

1.1 Классификация, структурно-фазовый состав и свойства самофлюсующихся сплавов

Самофлюсующиеся сплавы принято классифицировать по типу основного материала. Именно его состав вносит значительный вклад в эксплуатационные характеристики самофлюсующегося сплава, и, как следствие, определяет область применения деталей с защитными покрытиями. Выделяют сплавы на никелевой, кобальтовой, медной и железной основе. В таблице 1.1 приведен сравнительный анализ эксплуатационных характеристик самофлюсующихся сплавов в зависимости от их основного компонента [14].

Таблица 1.1 – Свойства наплавленных покрытий в зависимости от основного компонента самофлюсующегося сплава

Свойства	Основа самофлюсующегося сплава			
	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
Абразивная износостойкость	Высокая	Высокая	Высокая	Низкая
Износостойкость в условиях трения скольжения	Высокая	Высокая	Высокая	Низкая
Стойкость к воздействию ударных нагрузок	Высокая	Высокая	Низкая	Низкая
Антифрикционность	Низкая	Низкая	Низкая	Высокая
Жаропрочность, жаростойкость	Высокая	Высокая	Низкая	Низкая
Коррозионная стойкость	Высокая	Высокая	Низкая	Высокая

В ряде случаев для повышения антифрикционных свойств самофлюсующихся сплавов в их состав дополнительно вводят медь [3]. Сплавы на медной основе характеризуются пониженной температурой плавления ($\sim 650\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$) и зачастую применяются для восстановления изношенных поверхностей и формирования покрытий на деталях из медных сплавов (например, колец синхронизаторов механической коробки передач) [10, 16]. По уровню триботехнических свойств самофлюсующиеся сплавы на железной основе не уступают никелевым [3, 10, 14, 23]. В то же время сплавы системы $Fe\text{-}Cr\text{-}Si\text{-}B$ демонстрируют низкие показатели в условиях воздействия повышенных температур и агрессивных сред [14].

Из таблицы 1.1 следует, что самофлюсующиеся сплавы на никелевой и кобальтовой основе обладают широким спектром эксплуатационных характеристик, а именно жаростойкостью, жаропрочностью и коррозионной стойкостью. Повышенная хрупкость самофлюсующихся сплавов системы $Co\text{-}Cr\text{-}Si\text{-}B$ в сочетании с высокой стоимостью существенно ограничивает их применение. Технологичность сплавов системы $Ni\text{-}Cr\text{-}Si\text{-}B$ объясняется образованием гетерогенной структуры эвтектического типа с характерной для нее низкой температурой плавления ($\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$) [1].

Основной структурной составляющей никелевых самофлюсующихся сплавов является γ -твердый раствор на основе никеля, обладающий ГЦК решеткой (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$, период решетки $a = 0,35296\text{ нм}$) [4]. Данная фаза может растворять в себе до 100 вес. % Fe , $\sim 47\%$ Cr , и $\sim 9\%$ Si [24].

Состав эвтектик в самофлюсующихся сплавах варьируется в широких пределах. В выполненных ранее работах, в частности [25], отмечается, что фазовый состав эвтектики может быть обозначен как $\gamma\text{-}Ni + Me_3(C, B, Si)$, где $Me - Ni, Cr, Fe$. Железо в поверхностных слоях зачастую появляется как результат перемешивания основного и наплавляемого материалов.

В работе *Q. Li* [26] с использованием комплексного подхода, основанного на глубоких электронно-микроскопических исследованиях в сочетании с рентгенофа-

зовым анализом самофлюсующегося *Ni-Cr-Si-B*-слоя, полученного методом лазерной наплавки на низкоуглеродистой стали, было выявлено присутствие эвтектик следующего состава:

- 1) $\gamma\text{-Ni} + \text{Ni}_3(\text{B}, \text{Si})$ (что согласуется с результатами работы [25]);
- 2) $\gamma\text{-Ni} + \text{Me}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, где *Me* – (*Cr*, *Fe*);
- 3) $\gamma\text{-Ni} + \text{Ni}_2\text{B}$.

Последняя из отмеченных эвтектик является метастабильной. На рисунке 1.1 приведен «никелевый угол» диаграммы состояния двойной системы *Ni-B*. Авторами работы [26] было показано, что помимо равновесной эвтектической системы существует также метастабильная эвтектика (на рисунке 1.1 она отмечена красным пунктиром). Формирование смеси такого типа обусловлено высокими скоростями и неравновесными условиями кристаллизации в процессе лазерной наплавки материалов. Теоретически образование двух видов эвтектики ($\gamma\text{-Ni} + \text{Ni}_3(\text{B}, \text{Si})$ и $(\gamma\text{-Ni} + \text{Ni}_2\text{B})$) происходит одновременно.

Триботехнические свойства материалов в значительной степени определяются содержанием упрочняющих соединений в матрице сплава. Химический состав, стехиометрия и объемная доля данных соединений в сплавах зависят от количества хрома, бора, углерода и кремния. В литературе нет единого мнения относительно фазового состава упрочняющих соединений самофлюсующихся сплавов. Во многих работах, ориентированных на изучение самофлюсующихся сплавов системы *Ni-Cr-Si-B*, зафиксированы следующие типы упрочняющих соединений: карбиды (Me_7C_3 , Me_3C_2 , Me_{23}C_6), бориды (MeB , Me_5B_3 , Ni_3B) и карбобориды ($\text{Me}_3(\text{C}, \text{B})$, $\text{Me}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ различной стехиометрии (*Me* – *Cr*, *Fe*)). На рисунке 1.2 схематически представлена диаграмма, отражающая возможные типы превращений в сплавах.

Следует отметить, что способ формирования покрытий на основе самофлюсующихся сплавов (в т.ч. с применением высококонцентрированных источников энергии – лазерного, электронного излучения и др.) является мощным фактором, оказывающим влияние на фазовый состав модифицированных слоев. Данная особенность объясняется тем, что при формировании покрытий вышеуказанными способами вследствие существенного отклонения температурно-временных условий

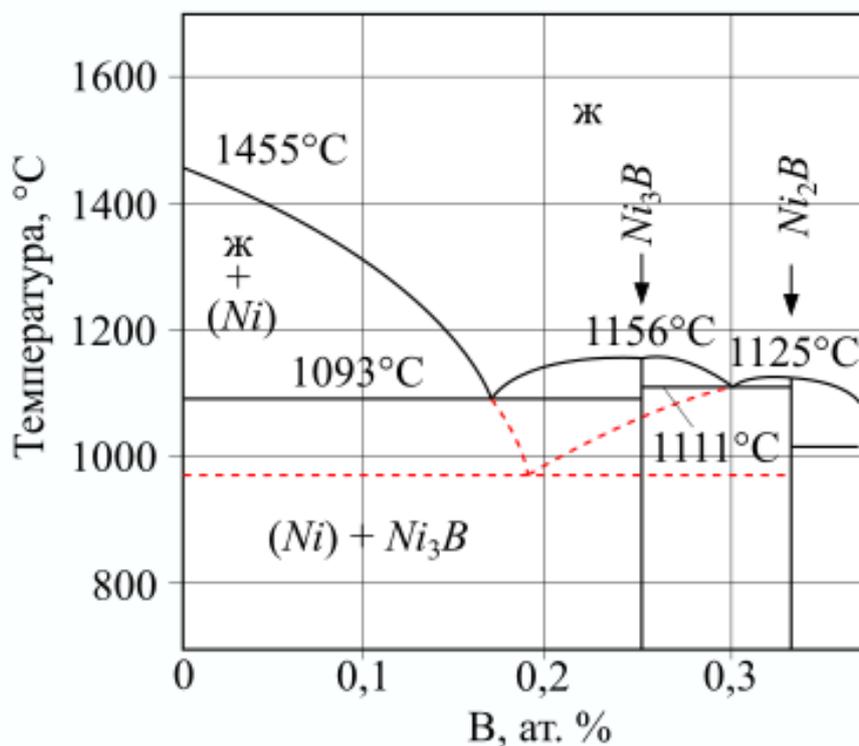


Рисунок 1.1 – Часть диаграммы состояния двойной системы Ni-B [26]

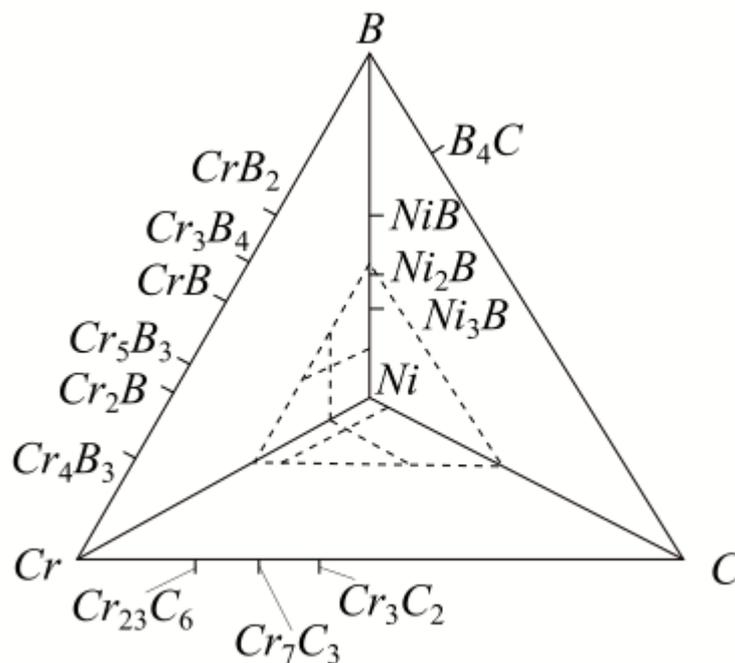


Рисунок 1.2 – Схематическая диаграмма образования упрочняющих соединений в сплавах системы Ni-Cr-Si-B [26]

от равновесных возможно образование метастабильных соединений и пересыщенных твердых растворов [4].

Существенное влияние на структурно-фазовый состав самофлюсующихся сплавов оказывает содержание бора и углерода в наплавочных смесях (от 0,2 до 5 вес. %) [27, 28]. Перечень упрочняющих соединений, образующихся при формировании покрытий системы *Ni-Cr-Si-B* с использованием различных технологий, а также их структурный тип и некоторые свойства, приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Структура и свойства упрочняющих соединений в самофлюсующихся сплавах на никелевой основе

Фаза	Сингония / пространственная группа симметрии	Температура плавления, °C	Твердость, ГПа	Литературный источник
Карбиды				
Cr_7C_3	Ромбическая / $Pm\bar{c}m$	2041 [29]	13,7 – 24 [30]	[25, 26, 29, 31–34]
$Cr_{23}C_6$	Кубическая / $Fm\bar{3}m$	1550 [30]	12,2 – 22 [30]	[25, 26, 34–37]
Cr_3C_2	Ромбическая / $Pnam$	2086 [29]	13,5 – 18 [30]	[29, 33]
M_6C ($M - Cr, Mo, Ni$)	Кубическая / $Fd\bar{3}m$	-	-	[25, 38]
Бориды				
CrB	Ромбическая / $Cmcm$	2090 [30]	19,2 [30]	[26, 31, 33–35, 37, 39]
Cr_5B_3	Тетрагональная / $I4/mcm$	1890 [30]	14,2	[31, 36]
Cr_2B	Ромбическая / $Fddd$	1870	25,7	[26, 29, 32, 34, 37]

M_3B_2 ($M - Cr, Mo$)	Тетрагональная / $P4/mbm$	1960	25	[25, 37]
Ni_2B	Тетрагональная / $I4/mcm$	1513	11,3	[26, 31, 32, 37]
Ni_3B	Ромбическая / $Pnma$	1478	11,9	[25, 26, 31, 33–35, 37, 38]
Ni_4B_3	Ромбическая / $Pnma$	1600	14,8	[31, 37, 40, 41]
Карбобориды				
$Cr_{23}(C,B)_6$	Кубическая / $Fm\bar{3}m$	-	-	[37]
Силициды				
Ni_3Si	Кубическая / $Pm\bar{3}m$	1150	-	[26, 31, 33, 34, 36, 37]
Ni_3Si_2	Ромбическая / $Cmc2_1$	830	-	[31]

Таким образом, эксплуатационные характеристики покрытий на основе самофлюсующихся сплавов определяются тремя основными факторами:

1) Тип основы самофлюсующегося сплава

(в зависимости от свойств матричного материала сплава в значительной степени варьируется область применения деталей с поверхностно-упрочненным слоем).

2) Объемная доля и стехиометрия упрочняющей фазы / фаз

(из таблицы 1.2 следует, что перечень упрочняющих соединений в матрице самофлюсующихся сплавов очень вариативен и представлен как стабильными, так и комплексными метастабильными соединениями).

3) Метод формирования покрытия

(объемная доля, стехиометрия и гомогенность распределения упрочняющих соединений зависят от особенностей технологии нанесения покрытий на рабочую поверхность обрабатываемой детали).

Далее в аналитическом обзоре представлен краткий анализ методов получения покрытий на основе самофлюсующихся сплавов.

1.2 Методы формирования покрытий на основе самофлюсующихся сплавов

1.2.1 Технологии напыления порошковых материалов

В соответствии с подходом А. Хасуи и О. Моригаки [8] способы нанесения покрытий предлагается делить на две основные группы – технологии наплавки и напыления. Отечественный ГОСТ 28076-89 [42] в зависимости от вида энергии выделяет электродуговое, газопламенное, плазменное и детонационное напыление. Суть используемых в промышленном производстве методов формирования поверхностных слоев заключается в нагреве напыляемого материала, переносе пластифицированных частиц транспортирующей средой, их столкновении с поверхностью заготовки, деформировании и фиксации на рабочей поверхности [3].

Некоторые особенности, характерные для отмеченных выше методов, представлены в таблице 1.3 [3, 42].

Несмотря на такие важные преимущества, как высокая экономическая эффективность, производительность и термический КПД, применение технологии электродугового напыления для формирования покрытий на основе самофлюсующихся сплавов нерационально. Потери легирующих элементов и упрочняющих фаз при реализации данного способа могут достигать 20 % [3]. К способам, рекомендуемым для создания покрытий на основе самофлюсующихся сплавов, относят газопламенное, плазменное, детонационное и высокоскоростное напыление.

Таблица 1.3 – Краткая характеристика технологий напыления [42]

Параметр	Вид напыления			
	Электроду- говое	Газопла- менное	Плазменное	Детонаци- онное
Производительность процесса, кг/ч	3...50	1...10	3...12	0,1...6,0
Коэффициент ис- пользования напы- ляемого материала, %	80...95		70...90	30...60
Прочность соедине- ния покрытия с ос- новным металлом, МПа	До 40	До 50	До 60	До 200
Температура нагрева частиц, °С	До 1800	До 3000		До 4000
Скорость перемеще- ния частиц в про- цессе напыления, м/с	50...150	20...120	50...400	600...800

Газопламенное напыление

Технология газопламенного напыления, разработанная в 1917 году швейцарским инженером М. Шоопом, основана на нагреве напыляемых материалов газовым пламенем и метании их струей сжатого газа на поверхность заготовки [43]. В качестве горючих газов используют ацетилен (C_2H_2), этилен (C_2H_4), метан (CH_4), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}), водород (H_2) и др. [10]. Значения температуры, достигаемые при этом, находятся в диапазоне 3000–3350 К [43].

Выделяют технологию напыления без оплавления (для деталей с невысокими требованиями к механическим свойствам поверхностного слоя, в том числе к уровню прочности соединения с основным металлом) и напыление с последующим или одновременным оплавлением поверхности. К основным достоинствам метода

следует отнести простоту и экономичность технологического процесса, высокий КПД газовой струи, а также возможность обработки поднутрений и внутренних поверхностей деталей [10].

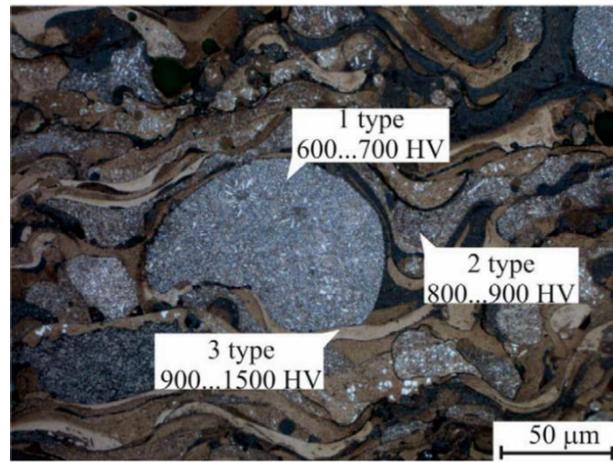
Проведенная *T. Hejwowski* с соавторами оценка поведения покрытий системы *Ni-Cr-Si-B* в условиях абразивного и эрозионного изнашивания показала, что наиболее высокой абразивной износостойкостью (~ в 9 раз выше по сравнению с нормализованной сталью 45) обладают материалы, в структуре которых в процессе газопламенного напыления формируются высокопрочные частицы в широком диапазоне размеров (от нескольких единиц до десятков микрометров). Структура защитных слоев отличается градиентным строением, при этом упрочняющие соединения сосредоточены в приповерхностных областях [44].

Основным недостатком газопламенного напыления порошковых материалов является низкая производительность процесса. Кроме того, покрытия, сформированные с использованием данной технологии, характеризуются высокой пористостью и низким уровнем адгезионной прочности.

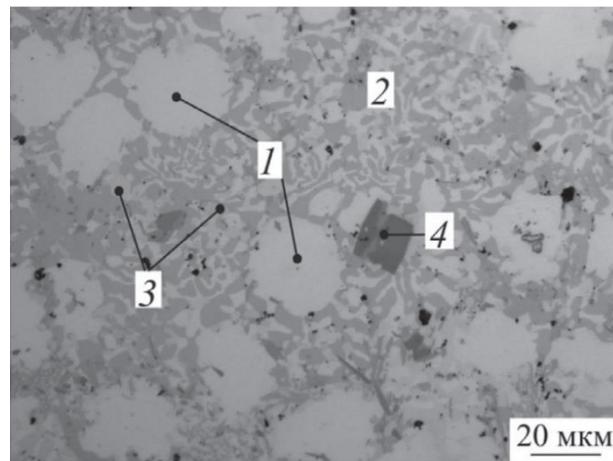
Технология плазменного напыления

Процесс плазменного напыления является одним из наиболее доступных и технологичных. Он позволяет восстанавливать изношенные участки деталей различной сложности. Температура плазменной струи, достигающая 20 000 K, позволяет получать покрытия на основе различных металлов и сплавов, оксидов, карбидов, боридов и т.д. [3].

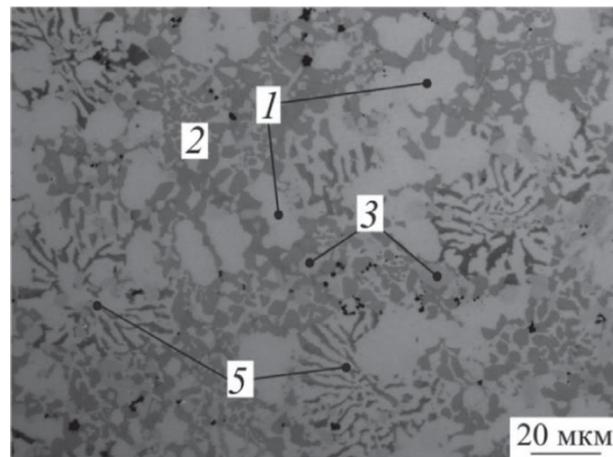
В работах Е.Е. Корниенко с соавторами [33, 34] представлено комплексное исследование структуры и свойств самофлюсующихся покрытий, сформированных по технологии плазменного напыления. Типичная микроструктура покрытия системы *Ni-Cr-Si-B* приведена на рисунке 1.3а [45]. Упрочненный слой характеризуется наличием частиц трех типов. К первому типу относятся нерасплавленные и недеформированные частицы. Нерасплавленные, но в то же время деформирован-



а



б



в

1 - γ -Ni	3 - Cr_7C_3	4 - CrB
2 - γ -Ni + Ni_3B	5 - γ -Ni + CrB	

Рисунок 1.3 – Структура самофлюсующихся покрытий системы *Ni-Cr-Si-B*, сформированных с использованием технологии плазменного напыления: а – без оплавления, б – с печным оплавлением при 1030 °C, в – с печным оплавлением при 1100 °C [46]

ные частицы представляют частицы второго типа. К третьему типу относятся частицы, расплавленные плазмой. По данным экспериментальных исследований частицы третьего типа обладают максимальной твердостью (900...1500 *HV*).

Несмотря на отмеченные достоинства, технология плазменного напыления характеризуется и рядом присущих ей недостатков. К ним относят высокую пористость и низкую адгезионную прочность покрытий [3, 29].

Свойства плазменных покрытий значительно возрастают после их оплавления ацетилен-кислородным пламенем, токами высокой частоты, электронным или лазерным лучом, а также в печной камере [3]. При развитии диффузионных процессов, сопутствующих оплавлению покрытий, происходит перераспределение химических элементов, укрупнение упрочняющих частиц, а также образование новых (стабильных и метастабильных) структурных составляющих.

Авторами работы [46] показано, что процесс печного оплавления сопровождается значительными преобразованиями структуры самофлюсующихся сплавов, полученных методом плазменного напыления (рисунок 1.3 б, в). После оплавления при 1030 °С (рисунок 1.3 б) объемы твердого раствора γ -Ni характеризуются округлой формой (на изображении данная структурная составляющая отмечена цифрой 1). Нагрев до 1100 °С обеспечивает выделение этой фазы в виде дендритов (1 на рисунке 1.3 в).

Увеличение температуры оплавления отражается также и на морфологии твердых включений. После нагрева до 1030 °С бориды *CrB* имеют форму правильных многоугольников (4 на рисунке 1.3 б). Оплавление при 1100 °С сопровождается образованием частиц *CrB* в форме «цветков», входящих в состав эвтектики с твердым раствором на основе никеля (5 на рисунке 1.3 в). После нагрева и десятиминутной выдержки при 1030 и при 1100 °С в покрытиях также зафиксированы эвтектика γ -Ni+Ni₃B и выделения карбида хрома Cr₇C₃ (2 и 3 на рисунках 1.3 б и в, соответственно). Авторами работы [46] экспериментально установлено, что такие преобразования сопровождаются улучшением свойств поверхностно-упрочненных материалов. Так, например, твердость покрытия повышается до 950 *HV*. Кроме того, материал с покрытием, оплавленным при 1100 °С, характеризуется высоким

уровнем износостойкости при испытаниях по схеме трения скольжения в условиях граничной смазки [34] Наличие эвтектики $\gamma\text{-Ni}+\text{Ni}_3\text{B}$ и карбида M_7C_3 в структуре самофлюсующихся никелевых покрытий, сформированных по технологии плазменного напыления с последующим оплавлением, отмечается также в работе *F. Otsubo, H. Era, K. Kishitake* [25].

Детонационное напыление

Детонационное напыление, обеспечивающее перенос частиц порошка со скоростью до 800 м/с (при плазменном напылении скорость полета частиц составляет порядка 300 м/с), а также их нагрев до 4000 К (при плазменном напылении температура частиц составляет ~ 2000–2700 К), дает возможность формирования покрытий с низкой пористостью (до 0,5 %) и более высокими адгезионными свойствами по сравнению с другими технологическими процессами газотермического напыления (см. таблицу 1.3) [9]. Для напыления часто используют порошки алюмооксидной керамики и твердых сплавов систем ВК, ТК, ТТК, размер которых не превышает 50 мкм [3, 10].

Анализ свойств поверхностных слоев, полученных при нанесении самофлюсующихся сплавов НХ13СР, НХ15СР2, НХ16СР3, НХ17СР4 с использованием детонационного комплекса «Дракон» производства Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, показал, что твердость полученных материалов в значительной степени зависит от объемной доли упрочняющих фаз [47]. С увеличением содержания бора их количество возрастает. В соответствии с результатами измерений уровень твердости находится в диапазоне от 450 до 890 НV. Зависимость показателей абразивной износостойкости от содержания упрочняющих частиц носит нелинейный характер. Наибольший износ характерен для покрытий, полученных из сплавов НХ15СР2, НХ16СР3, а минимальный – для НХ13СР и НХ17СР4.

Несмотря на отмеченные достоинства, способ детонационного напыления порошковых материалов имеет ряд недостатков, ограничивающих его промышленное применение, а именно:

- 1) относительно невысокая производительность, обусловленная прерывистым характером процесса напыления [10];
- 2) высокий уровень шума при работе детонационного оборудования (до 140 дБ);
- 3) низкая экономическая эффективность способа, обусловленная высокими затратами на работу установки;
- 4) наличие экологических проблем (в выхлопных газах наблюдается повышенное содержание оксидов углерода, азота и других веществ) [48].

Высокоскоростное газопламенное напыление и холодное газодинамическое напыление

Наиболее близким аналогом детонационного способа нанесения покрытий является высокоскоростное напыление (ВСН), технологические основы которого были разработаны в середине 50-х годов прошлого столетия сотрудниками компании *Union Carbide*. Технологию ВСН можно определить как процесс, сочетающий в себе преимущества детонационного и газопламенного напыления [10, 36, 37]. В иностранных литературных источниках «высокоскоростное газопламенное напыление» именуют как «*high velocity oxy-fuel spraying*» или *HVOF*.

Способ ВСН отличают высокие показатели производительности (до 100 кг/час) и скорости напыляемых частиц (до 1000 м/с) [10]. Полученные этим методом композиции «покрытие – основной металл» характеризуются удовлетворительной адгезионной прочностью (до 150 МПа) и низкой пористостью (< 1 %) [3]. Высокоскоростное напыление является одним из наиболее эффективных методов формирования металлокерамических покрытий таких систем, как «*Co-WC*», «*Ni-Cr₃C₂*», «*NiMo-TiC*» и др. [36, 38].

К более поздним (конец 1980-х годов) разработкам в области напыления покрытий следует отнести группу технологий холодного распыления («*cold spraying*»), основанную на резком повышении скорости перемещения напыляемых частиц при одновременном снижении температуры переносимого потоком дисперсного материала [51]. К таким методам относят напыление порошков высо-

коскоростным воздушным потоком (*HVAF (high velocity air-fuel)*), «теплое напыление» (*WS (warm spray)*), а также холодное газодинамическое напыление (*CGSM (cold gas spraying method)*) [49].

В Советском Союзе метод «холодного газодинамического напыления» (ХГН) был предложен в середине 80-х годов сотрудниками Института теоретической и прикладной механики СО РАН А.П. Алхимовым, А.Н. Папириным и др. для нанесения коррозионностойких и износостойких покрытий на основе пластичных металлов – *Ni, Cu, Al, Zn* [10]. В связи с тем, что при реализации технологии ХГН (*HVAF*) нагрев напыляемых частиц происходит непосредственно в процессе их взаимодействия с основным материалом, покрытия, сформированные с использованием данного метода, отличаются более высокой плотностью и значительно меньшим окислением [52].

V. Matikainen с соавторами провели сравнительный анализ триботехнических свойств порошковых покрытий типа «*Cr₃C₂-50NiCrMoNb*», «*Cr₃C₂-25NiCr*», «*Cr₃C₂-37WC-18NiCoCr*», полученных с использованием технологий *HVOF* и *HVAF* [52]. Для всех типов покрытий механизм изнашивания, соответствующий нагружению образцов по схеме сухого трения скольжения, был одинаков и представлял комбинацию четырех типов воздействий: абразивное резание, хрупкое разрушение, расслоение и трибоокисление. Анализ поверхностей изнашивания покрытий «*Cr₃C₂-25NiCr*» и «*Cr₃C₂-50NiCrMoNb*», сформированных по технологии *HVOF*, свидетельствует о возможности растрескивания материала, что авторы связывают с присутствием в структуре материалов частиц хрупких соединений. Результаты триботехнических испытаний, проведенных в условиях сухого трения скольжения при комнатной и повышенных (700 °С) температурах, показали, что в обоих случаях наименьшей скоростью истирания характеризуется покрытие «*Cr₃C₂-25NiCr*», нанесенное методом *HVAF*.

Классификация методов газотермического напыления, учитывающая значения температуры и скорости напыляемых частиц, представлена на рисунке 1.4 [48]. Изменение скорости перемещения напыляемых частиц оказывает большее влияние на прочность соединения покрытия с основным металлом. Тем не менее даже для покрытий, сформированных по технологии детонационного напыления, уровень

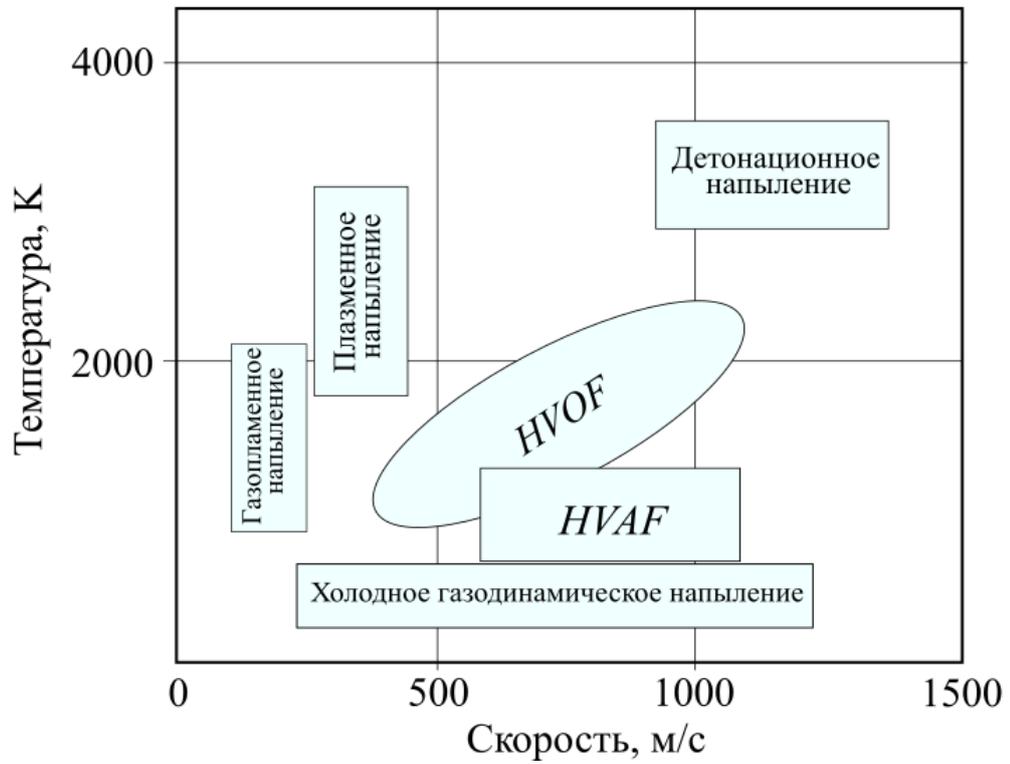


Рисунок 1.4 – Классификация технологических процессов газотермического напыления покрытий [48]

прочности соединения с основным металлом в ряде случаев не удовлетворяет условиям эксплуатации (таблица 1.3). Объясняется это особенностями взаимодействия напыляемых частиц с поверхностью детали. Такие факторы, как внутренние напряжения в объеме напыленного покрытия, повышенная пористость, присутствие окислов и включений в ряде случаев негативно сказываются на эксплуатационных характеристиках поверхностно-упрочненных материалов.

Альтернативу методам напыления представляют процессы формирования защитных слоев, основанные на плавлении поверхности заготовки и введении в расплав модифицирующего компонента. Процессы такого рода обеспечивают металлургический характер связи на границе «основной металл – наплавленный слой». Значения прочности соединения наплавленных покрытий с основным металлом достигают 300–350 МПа, что соизмеримо с прочностью основного материала [3, 8].

1.2.2 Технологии наплавки

Задачи, решаемые с использованием наплавочных технологий, заключаются в получении поверхностных слоев необходимой толщины с заданным химическим составом, структурой и комплексом свойств. Для наплавленных слоев характерны высокие значения прочности соединения с основным металлом, соизмеримые с прочностью материала, и минимальная пористость [3]. В процессе формирования поверхностного слоя происходит перемешивание основного материала и материала покрытия с последующей кристаллизацией расплава, что обеспечивает металлургический характер соединения разнородных зон. Отличительной особенностью наплавленных слоев является проявление дендритной ликвации материала.

Особо следует остановиться на технологиях наплавки с применением высококонцентрированных источников энергии. Высокая поверхностная и объемная концентрация энергии позволяет минимизировать время высокотемпературного воздействия на материалы в десятки раз. К источникам такого рода относят плазму, лазерный и электронный луч.

Лазерная наплавка

Важнейшим достоинством лазерного луча является его высокая универсальность. Один и тот же лазерный комплекс может выполнять различные технологические операции – термическую обработку, сварку, резку, поверхностное легирование, наплавку. Этим обстоятельством объясняется широкое распространение технологических лазеров в современном промышленном производстве, в том числе и в машиностроении [7-12, 98-117].

Лазерное излучение характеризуется высокой степенью фокусировки энергии на обрабатываемой поверхности и кратковременностью процесса [3, 18]. В зависимости от технологических параметров оборудования лазерным лучом можно осуществлять нагрев, плавление и испарение материала заготовки [18, 19].

К основным достоинствам лазерной наплавки относят простоту управления оборудованием, возможность обработки широкого спектра материалов (твердые сплавы, керметы, быстрорежущие стали и др.). По сравнению с традиционными технологиями формирования покрытий время воздействия источника лазерного излучения многократно меньше. Наплавленный слой отличается градиентным строением, а степень разбавления обрабатываемого лучом материала основным металлом обычно не превышает 30 % [53]. В процессе лазерной наплавки подача порошковых материалов осуществляется воздухом, азотом, гелием, аргоном и другими газовыми средами. Для защиты порошков и наплавленного покрытия от окисления применяют инертные газы. При наплавке самофлюсующихся сплавов тип газа существенного значения не имеет.

Исследованию структуры и свойств самофлюсующихся покрытий системы *Ni-Cr-Si-B*, полученных методом лазерной наплавки, посвящено большое количество отечественных [54–57] и зарубежных работ [31, 39, 53, 58–64].

В работах *I. Nemati* [31, 53-57] изучены особенности структурных преобразований самофлюсующихся покрытий, происходящих при лазерной наплавке порошка *Colmonoy 69* (3 % *Fe*, 16,5 % *Cr*, 4,8 % *Si*, 0,55 % *C*, 3,6 % *B*, 3,5 % *Mo*, 2,1 %

Si, Ni – ост.). Данный сплав, в состав которого входят различные легирующие элементы, является одним из самых твердых. Объясняется этот факт большой объемной долей высокопрочных включений, в том числе соединений CrB , Cr_5B_3 , Cr_7C_3 и др. Образующиеся при наплавке частицы являются хрупкими, и по этой причине сформированные покрытия отличаются высокой склонностью к растрескиванию.

С целью повышения трещиностойкости покрытий анализируемой системы в работе [61] предложено вводить в расплав элементы, обладающие бóльшим сродством к углероду и бору. В процессе формирования покрытий карбиды и бориды ванадия [60], циркония [61] и ниобия [45, 46] выступают центрами кристаллизации. Описанный механизм повышения трещиностойкости материалов связан со значительными структурными преобразованиями, которые не снижают эксплуатационные характеристики покрытий. Уровень микротвердости слоев, полученных наплавкой самофлюсующегося сплава *Colmonoy 69* с 4 вес. % *Nb*, составляет 800 *HV*. Микротвердость покрытия без дополнительных добавок находится в диапазоне 700–900 *HV* [61].

При лазерной наплавке сплавов системы *Ni-Cr-Si-B* возможно растрескивание полученных слоев. С целью снижения склонности к образованию продольных и поперечных трещин в ряде случаев производят предварительный подогрев обрабатываемых заготовок до 30–400 °С.

Одна из негативных особенностей, характерных для технологии лазерной наплавки, связана с высокими потерями энергии, обусловленными отражением луча от гладкой поверхности заготовки (до 90 %). С целью увеличения поглощения вводимой энергии производят специальную подготовку поверхности (чернение, механическая обработка и др.)

Плазменная наплавка

Наиболее распространенный способ наплавки с использованием плазменной дуги как концентрированного источника энергии основан на вдувании в нее наплавляемого порошка. Оплавляясь, порошок переносится на поверхность детали, где происходит окончательное его расплавление дугой прямого действия. Вдоль

дуги транспортируется нейтральный газ, сжимающий столб дуги, что приводит к увеличению рабочих температур процесса.

Преимущества способа плазменной наплавки заключаются в следующем:

1. Глубина проплавления составляет в среднем 0,3...0,5 мм, что обеспечивает относительно небольшую долю металла подложки в формируемом поверхностном слое (< 5 %).
2. Минимальное тепловложение положительно сказывается на возникновении и величине термических деформаций и напряжений в детали.
3. Процесс характеризуется многообразием форм и составов наплавляемых материалов.

Технология плазменной наплавки самофлюсующихся сплавов широко применяется в промышленном производстве. Так, ВНИИТУВИД «Ремдеталь» разработал материалы по расчету режимов плазменной наплавки, включающие в себя рекомендации по локальному подогреву заготовок [3]. Ток наплавки (I) составлял 140...180 А, напряжение (U) 30...38 В, толщина покрытия (δ) достигала 2 мм. Особенности формирования самофлюсующихся покрытий системы *Ni-Cr-Si-B* с использованием анализируемой технологии посвящено большое количество работ [15, 22, 47-49 и др.].

В работе *P. Reinaldo* и *A.S. D'Oliveira* показано, что наплавка самофлюсующегося *Ni-Cr-Si-B*-сплава плазменной дугой прямого действия на стали марок *AISI 1020* (аналог стали 20) и *AISI 304* (аналог стали 08X18H10) позволяет формировать материалы с покрытиями высокого качества [34]. Структура и эксплуатационные характеристики наплавленных покрытий в значительной степени определяются химическим составом основного металла. Так, например, низкая теплопроводность стали *AISI 304* определяет более медленные условия кристаллизации формируемых на ней покрытий. Режимы наплавки также представляют собой важные технологические факторы, влияющие на качество поверхностно-модифицированных слоев. Варьируя параметрами наплавки, можно получать покрытия с различной микроструктурой, управлять уровнем твердости и износостойкости материалов поверхностных слоев. Так, например, повышение тока наплавки сопровождается более

интенсивным оплавлением основного металла и, соответственно, повышением степени разбавления материала покрытия.

В работах О.И. Шевченко [15, 22] установлена связь между составом, структурой и комплексом свойств поверхностных слоев из сплавов системы *Ni-Cr-Si-B-C*, *Fe-Cr-C-B* и быстрорежущих сталей, сформированных по технологии плазменной наплавки. Показано, что в строении покрытий, сформированных из сплавов на железной и никелевой основах, проявляется ряд характерных для обоих материалов особенностей. Наиболее крупные упрочняющие частицы (50–200 мкм) различной стехиометрии и формы концентрируются вблизи поверхности обрабатываемых заготовок. Более мелкие частицы (3 мкм) наблюдаются в слое, граничащем с основным металлом.

Твердость полученных материалов изменяется в диапазоне от 29 до 60 *HRC*. Ее уровень зависит от характера легирования упрочненного слоя, степени перемешивания наплавляемого материала и основного металла. Несмотря на относительно низкие показатели твердости, покрытие, сформированное при максимальном тепловложении, обладает максимальной износостойкостью в условиях циклических теплосмен [15, 22]. Упрочнение обеспечивается за счет выделения дисперсных карбоборидов (их средний размер составляет ~ 0,2 мкм). Матрица с характерным для нее дендритным строением обеспечивает релаксацию внутренних напряжений. Наплавленные слои, для которых характерна повышенная степень обогащения основным материалом, рекомендованы автором отмеченных выше работ как наиболее рациональные. Относительно невысокий уровень твердости данных материалов является фактором, облегчающим их механическую обработку.

Электроннолучевая наплавка

При наплавке различного рода материалов электронно-лучевые технологии активно развиваются, начиная с шестидесятых годов прошлого века. Н.Н. Рыкалин показал, что при воздействии концентрированного электронного луча на материал происходит его интенсивный нагрев в области, ограниченной размерами пучка и глубиной пробега электронов. При тепловыделении со скоростью, значительно

превышающей скорость отвода тепла, значительная часть вводимой энергии тратится на плавление и выброс расплава за счет объемного вскипания материала. Кроме того, электронный пучок активно взаимодействует со смесью пара и конденсата, образующихся при взрывообразном испарении материала. В момент взаимодействия концентрация мощности электронного луча падает на 1–2 порядка.

Процесс непрерывного электронно-лучевого воздействия в зоне обработки переходит в высокочастотный и низкочастотный колебательные процессы [67]. Высокочастотные колебательные процессы обусловлены движением газов в зоне воздействия электронов. Колебательные процессы низкой частоты возникают в результате гидродинамических явлений, характеризующих потоки расплавленного металла.

К достоинствам электронно-лучевой технологии нанесения покрытий относят высокий КПД поглощения энергии луча (до 90 %), простоту изменения траектории пучка с использованием электромагнитных линз и отклоняющих систем, высокую технологичность процесса.

Следует отметить относительно небольшой объем исследований, связанных с формированием покрытий из самофлюсующихся сплавов с использованием технологии электронно-лучевой наплавки. Одна из причин, объясняющих этот факт, связана со значительным разбавлением наплавленного слоя основным металлом. Еще один существенный недостаток классической технологии электронно-лучевой наплавки материалов связан с необходимостью обеспечения вакуума в камере установки, что негативно отражается на трудоемкости и длительности процесса. Использование вакуумной камеры накладывает существенные ограничения на размеры обрабатываемых деталей. При наплавке порошковых смесей возможно выделение вредных газов и примесей, осаждающихся на катоде пушки и других чувствительных к загрязнению элементах, что может привести к выводу оборудования из эксплуатации и необходимости проведения дополнительных ремонтных работ.

Использованием технологии электронно-лучевой наплавки и проблемами поверхностного упрочнения материалов активно занимаются специалисты

Института физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) с [12, 51-56]. С использованием установки ЭЛУ-5 автором диссертационной работы совместно с сотрудниками ИФПМ СО РАН Г.А. Прибытковым и В.Г. Дураковым были сформированы покрытия системы *Ni-Cr-Si-B* на низкоуглеродистой стали [74]. Порошок марки ПР-Н77Х15СЗР2 (77 % *Ni*, 15 % *Cr*, 3 % *Si*, 2 % *B*, 3 % *Fe*, ~ 0,1 % *C*) дисперсностью 40–100 мкм подавался непосредственно в зону воздействия электронного луча. За один проход формировался слой толщиной ~ 0,4–0,7 мм. При последовательной наплавке четырех слоев был сформирован слой толщиной 1,2–1,8 мм. Уровень микротвердости поверхностно-упрочненных материалов находился в диапазоне от 3,7 до 4 ГПа. Эти значения на 0,2–0,5 ГПа ниже по сравнению с твердостью исходного самофлюсующегося сплава марки ПР-Н77Х15СЗР2 (4,2 ГПа). Результаты триботехнических исследований в условиях изнашивания о закрепленные абразивные частицы, проведенных в соответствии с ГОСТ 17367-71 [75], показали, что материалы с наплавленными электронным лучом самофлюсующимися покрытиями обладают достаточно высоким уровнем износостойкости.

В работе *J. Morimoto* [76] проведен анализ влияния параметров электронно-лучевой наплавки на структуру, твердость, коррозионную и эрозионную стойкость покрытий из *Ni-Cr-Si-B*-сплава и аналогичного сплава, в состав которого добавляли 50 % (вес.) Cr_3C_2 . Ток электронного пучка изменяли в диапазоне от 20 до 40 мА, скорость сканирования – от 750 до 2000 мм/с. Установлено, что рост энерговложения негативно отражается на твердости наплавленных покрытий. При реализации режимов с высокой степенью энерговложения зафиксирован частичный распад карбида хрома Cr_3C_2 , что сопровождается снижением твердости наплавленных слоев. Результаты испытаний на коррозионную стойкость методом погружения в 50 %-ный водный раствор серной кислоты показали, что наименьшая скорость коррозии характерна для покрытий, сформированных на средних по энерговложению режимах наплавки (токи 30 и 35 мА).

Повышение энергии электронов до 1–1,5 МэВ и более позволяет вывести электронный луч в воздушную атмосферу, устраняя необходимость использования

вакуумной камеры. Электронно-лучевую наплавку пучком электронов, выведенным в воздушную атмосферу, относят к объемным способам поверхностного упрочнения в связи с возможностью проникновения электронов на глубину обрабатываемой заготовки до нескольких миллиметров [77]. Данный способ отличается высокой производительностью (до $30 \text{ см}^2/\text{с}$) [78].

Исследованием процессов, развивающихся при формировании поверхностных слоев различного функционального назначения с использованием технологии наплавки релятивистскими электронными пучками, на протяжении длительного времени занимаются сотрудники Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). Научным коллективом ИЯФ СО РАН (Н.К. Куксановым, М.Г. Голковским, Р.А. Салимовым и др.) совместно с отечественными [78–83] и зарубежными [84–92] специалистами опубликован ряд работ по формированию упрочненных слоев на железоуглеродистых и титановых сплавах. Сотрудниками кафедры «Материаловедение в машиностроении» Новосибирского государственного технического университета совместно с М.Г. Голковским были разработаны материалы со слоями различного функционального назначения [72–78].

Одним из важнейших достоинств наплавки порошковых смесей электронным лучом вне вакуума является возможность применения данной технологии для формирования защитных слоев из тугоплавких металлов и металлоподобных соединений (карбидов, боридов, силицидов и др.) на их основе. Высокие температуры, возникающие на обрабатываемой поверхности в процессе перехода кинетической энергии электронов в тепловую, позволяют осуществлять синтез тугоплавких частиц из отдельных компонентов непосредственно в процессе наплавки поверхностных слоев.

1.3 Формирование композиционных покрытий на основе самофлюсующихся никелевых сплавов, легированных твердыми соединениями

Самофлюсующиеся никелевые сплавы нашли широкое применение в качестве матричных материалов, составляющих основу композиционных покрытий. Пластичный γ -твердый никелевый раствор прочно удерживает упрочняющие фазы,

обладающие более высокой твердостью, стойкостью к изнашиванию и воздействию высоких температур. Следует отметить, что в процессе нанесения композиционных слоев со строением «*Ni-Cr-Si-B*-сплав + дополнительные упрочняющие соединения» независимо от способа обработки возможна добавка как тугоплавких соединений (преимущественно карбидов или боридов), так и материалов, вступающих в реакцию и образующих упрочняющие соединения непосредственно в процессе наплавки / напыления [27, 28, 36].

В обзорной работе *K. Simunovic* [27, 28] приведена систематизация экспериментальных данных по формированию поверхностных слоев на основе самофлюсующихся сплавов из работ, выполненных в период с 2000 по 2013 гг. (рисунок 1.5). Перечень упрочняющих фаз и элементов, используемых для модифицирования поверхностных слоев, приведен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Упрочняющие фазы и элементы, используемые для формирования поверхностных композиционных слоев на основе *Ni-Cr-Si-B*-сплавов

Добавка	Источник	Добавка	Источник
<i>WC</i>	[27, 28, 69, 70]	<i>TiC</i>	[27, 28, 71–73]
<i>WC-Co</i>	[27, 28, 74]	<i>VC</i>	[27, 28]
<i>WC-Ni</i>	[27, 28]	<i>B₄C</i>	[27, 28]
<i>WC/W₂C</i>	[27, 28]	<i>Cr₃C₂</i>	[27, 28, 39]
<i>W₂C</i>	[27, 28]	<i>Cr₃C₂-Ni</i>	[27, 28]
<i>ZrB₂</i>	[27, 28]	<i>CrC</i>	[27, 28]
<i>HfB₂</i>	[27, 28]	<i>SiC</i>	[27, 28]
<i>TiB₂</i>	[103]	<i>C</i>	[27, 28]
<i>La₂O₃</i>	[27, 28]	<i>Ce</i>	[27, 28]
<i>Y₂O₃</i>	[27, 28]	<i>Nb</i>	[27, 28, 45, 46, 75–78]
<i>Fe₂O₃</i>	[27, 28]	<i>Mo</i>	[27, 28]
<i>ZrO₂</i>	[27, 28]	<i>Ta</i>	[27, 28]

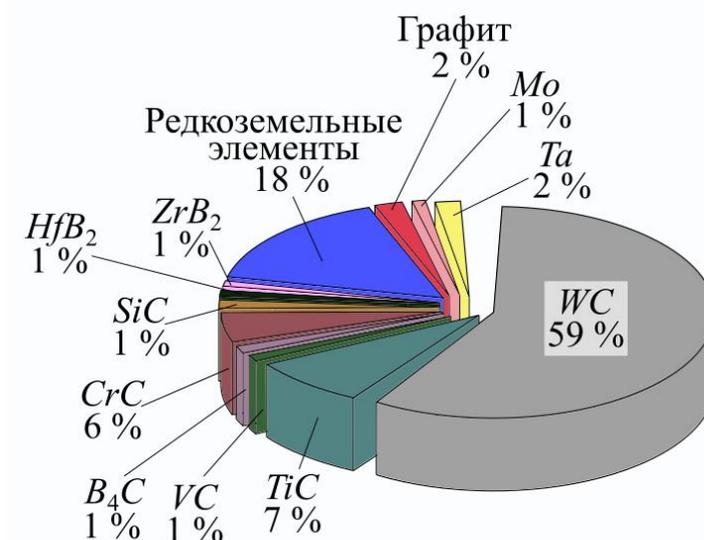


Рисунок 1.5 – Перечень упрочняющих элементов и химических соединений, используемых для легирования материалов системы *Ni-Cr-Si-B* [27, 28]

Большое число работ посвящено исследованию свойств покрытий на никелевой основе, упрочненных карбидами вольфрама WC/W_2C [36, 38, 39, 68, 69, 73] (рисунок 1.5). Уровень твердости поверхностных слоев, полученных методом лазерной наплавки порошковых смесей, содержащих 40 – 60 % WC , достигает 65 *HRC* [68, 69]. В неравновесных условиях плавления и кристаллизации возможно образование хрупких интерметаллидов и карбидных фаз различной формы и стехиометрии, например, Me_7W_6 , Me_6W_7 ($Me - Fe, Co, Cr, Ni$), M_6C , $M_{12}C$ ($M - W, Fe, Ni, Mo$). Несмотря на многочисленные преимущества, материалы системы *Ni-Cr-Si-B+WC* демонстрируют низкое сопротивление окислению в условиях критически высоких температур (диффузия кислорода происходит в более глубокие слои по фазовым границам) [106].

В литературе широко освещено влияние добавок карбида титана и хрома на триботехнические свойства самофлюсующихся сплавов [70–72, 78]. В работах Н.Н. Соболевой совместно с А.В. Макаровым [81–83] проведен анализ влияния объемной доли карбида титана TiC (5, 15, 25 мас. %) на структуру и износостойкость поверхностных слоев, сформированных по технологии газопорошковой лазерной наплавки смесей «*Ni-Cr-B-Si - TiC*». Композиционные

материалы с 15 и 25 вес. % TiC отличает высокая износостойкость в условиях сухого трения скольжения и при воздействии закрепленных абразивных частиц.

В работах Е.Е. Корниенко рассмотрено влияние добавки Nb (2 – 8 вес. %) на структуру, фазовый состав и свойства материалов из самофлюсующегося сплава, полученных по технологии искрового плазменного спекания [105] и плазменного напыления [104]. Печное оплавление (1100 °С, выдержка 10 минут, охлаждающая среда – воздух) стали с напыленными покрытиями сопровождается значительными структурными преобразованиями поверхностных слоев. Связанный углерод, содержание которого в сплаве не превышает 1 %, вступает в реакцию с ниобием, образуя карбид ниобия NbC . При реализации технологии искрового плазменного спекания на границах между частицами самофлюсующегося сплава $Ni-Cr-Si-B$ образуется соединение NbC . Легирование самофлюсующегося сплава на никелевой основе ниобием в количестве от 2 до 8 вес. % способствует увеличению уровня микротвердости и износостойкости исследуемых материалов.

Прочностные свойства и стойкость к окислению боридов переходных металлов в несколько раз превышают характеристики карбидов данных металлов [108]. Так, уровень твердости карбида титана TiC составляет 23 ГПа, а бориды титана TiB_2 – 27 ГПа [30]. Особо следует выделить дибориды переходных металлов, такие как TiB_2 , HfB_2 , NbB_2 и др. Высокий уровень их твердости объясняется особенностями строения, плотностью упаковки и жесткостью кристаллической решетки [108]. На рисунке 1.6 приведена схема элементарной ячейки соединений MeB_2 (гексагональная сингония, структурный тип $P6/mmm$).

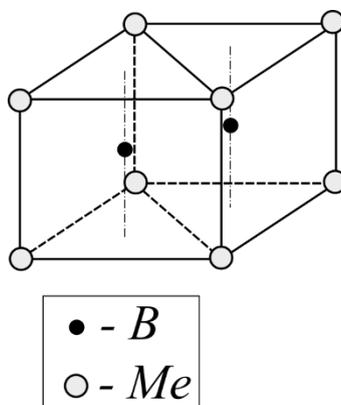


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение кристаллической структуры диборидов переходных металлов [108]

Кристаллическая решетка соединений данного типа состоит из трехгранных призм, в вершинах которых находятся атомы металла, а в центрах призм располагаются атомы бора. Металлические слои последовательно чередуются со слоями из атомов бора. Атом бора окружен шестью атомами металла и тремя другими атомами бора, атом металла соседствует с шестью другими атомами металла и двенадцатью атомами бора [108]. Связь $B-B$, как и $Me-Me$ имеет ковалентный характер и осуществляется за счет валентных sp -электронов бора и части нелокализованных валентных sd -электронов металла. Связь $Me-B$ отличается преимущественно металлическим характером.

Объем данных о модифицировании самофлюсующихся сплавов диборидами тугоплавких металлов в технической литературе относительно мал [95, 101].

Установлено, что соединение NbB_2 не растворяется в азотной и соляной кислотах, слабо растворяется в серной кислоте и в смеси кислот $H_2SO_4 + H_2C_2O_2$. В условиях длительной выдержки на воздухе при температуре $700\text{ }^\circ C$ диборид ниобия практически не окисляется [108]. Помимо соединения NbB_2 для системы « $Nb-B$ » характерно наличие еще четырех стабильных боридов – Nb_3B_2 , NbB , Nb_5B_6 и Nb_3B_4 (рисунок 1.7).

Изотермический разрез тройной системы « $Cr-Nb-B$ » при $1400\text{ }^\circ C$ (рисунок 1.8) показал, что соединение NbB_2 является стабильным в широком интервале концентраций.

1.4 Выводы

1. Самофлюсующиеся сплавы на никелевой основе представляют собой класс материалов, использование которых рационально при поверхностном упрочнении и восстановлении геометрии деталей машин, работающих в условиях абразивного изнашивания, при воздействии высоких температур и агрессивных сред. Кремний и бор, присутствующие в сплавах, на несколько сотен градусов снижают температуру их плавления и обеспечивают защиту поверхностных слоев от окисления. Основной структурной составляющей сплавов системы $Ni-Cr-Si-B$ является

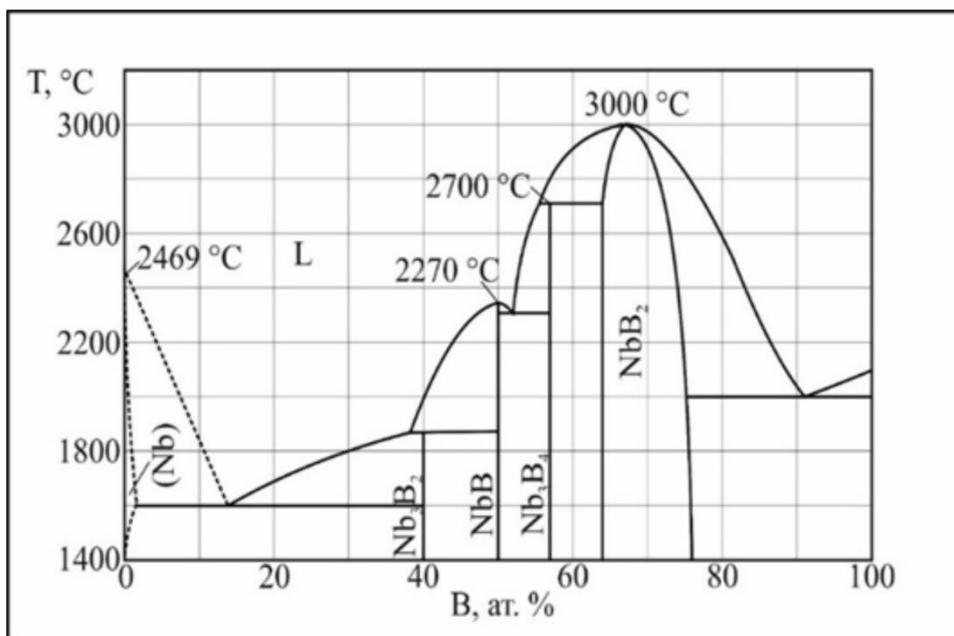


Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния *Nb-B*

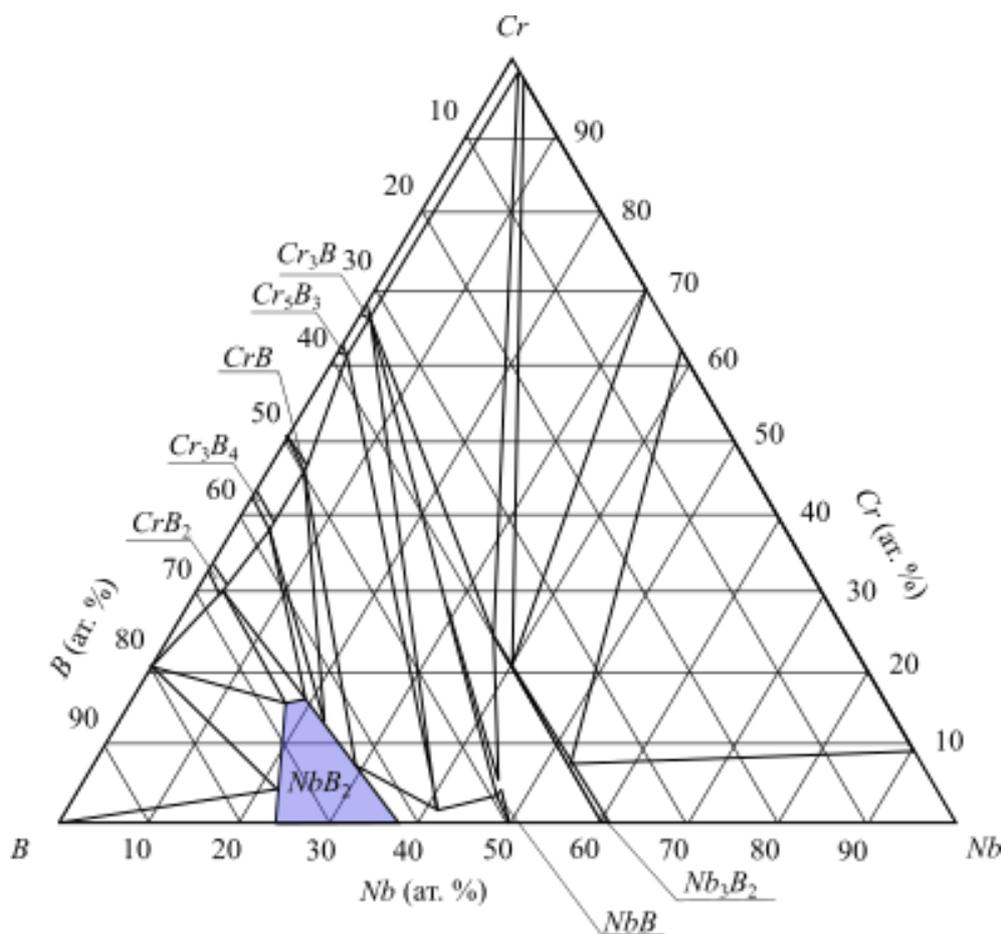


Рисунок 1.8 – Изотермический разрез тройной системы «*Cr-Nb-B*»

γ -твердый раствор на основе никеля (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), выполняющий функцию пластичной матрицы. Комплекс механических и триботехнических свойств наплавленных материалов обеспечивается широким набором высокопрочных соединений различной дисперсности (карбиды, бориды, карбобориды и др.). Возможность формирования широкого спектра стабильных и метастабильных структурных составляющих обусловлена отклонением температурно-временных условий от равновесных, имеющем место при реализации методов поверхностной обработки

2. Одним из наиболее технологичных способов нанесения защитных покрытий из самофлюсующихся сплавов является плазменное напыление. Оплавление полученных таким образом поверхностных слоев обеспечивает возможность снижения степени дефектности материала и повышения прочности соединения покрытий с основным металлом. Другим способом нанесения самофлюсующихся покрытий является лазерная наплавка, преимущества которой связаны с высокой плотностью мощности лазерных установок и кратковременностью высокотемпературного воздействия. Промышленное применение данной технологии ограничено высокими тепловыми потерями, обусловленными интенсивным отражением лазерного луча от обрабатываемой поверхности.

3. Самофлюсующиеся сплавы системы $Ni-Cr-Si-B$ могут рассматриваться в качестве матричных материалов для формирования композиционных покрытий на их основе. В современной технической литературе описаны многочисленные примеры использования отмеченных материалов для получения поверхностных слоев типа «самофлюсующийся сплав – дополнительный упрочняющий компонент». В ряде случаев функцию упрочняющей фазы эффективно выполняют частицы карбида титана и вольфрама.

4. Для упрочнения покрытий на основе самофлюсующихся сплавов рационально применять дибориды тугоплавких металлов (ZrB_2 , HfB_2). Широкой областью гомогенности в сочетании с высокой твердостью, стойкостью к абразивному

изнашиванию, коррозии и воздействию высоких температур характеризуется диборид ниобия NbB_2 . Отечественных и зарубежных работ по формированию комплексных покрытий «самофлюсующийся сплав – диборид ниобия» найдено не было.

5. Наплавка порошковых сплавов релятивистскими электронными пучками, выведенными в воздушную среду, является перспективным способом создания поверхностных слоев различного функционального назначения. Высокая энергия электронов позволяет синтезировать тугоплавкие соединения в процессе наплавки материалов. Анализ свойств диборида ниобия позволяет рассматривать это соединение в качестве фазы, обеспечивающей возможность повышения комплекса свойств самофлюсующихся сплавов, наплавляемых электронным пучком, выведенным в воздушную атмосферу. Решение отмеченных задач актуально как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для достижения поставленной цели и получения достоверных результатов в диссертационной работе был использован широкий спектр методов анализа структуры и оценки механических и функциональных свойств полученных материалов. Исследования проводились с применением современного аналитического и испытательного оборудования. Сочетание различных методов структурных исследований позволило объяснить структурно-фазовые преобразования, происходящие в процессе формирования защитных слоев, получаемых в условиях высокоэнергетического воздействия, и обосновать комплекс механических и функциональных свойств поверхностно-упрочненных материалов.

В данном разделе представлено описание исходных материалов, использованных при выполнении экспериментов, дано обоснование выбора режимов вневакуумной электронно-лучевой наплавки (ВЭЛН), описаны методики оценки структуры и свойств полученных материалов, включая процедуры подготовки образцов для каждого вида анализа.

2.1 Материалы исследования

В качестве базового материала для формирования износостойких защитных слоев был использован промышленный самофлюсующийся сплав марки ПН77Х15СЗР2 на никелевой основе производства ПАО «Тулачермет» (ТУ 147-1-3758-84) дисперсностью 80...150 мкм (рисунок 2.1 а). Дополнительно в данный материал вносили смесь порошка ниобия марки НБП-а и аморфного бора марки А (ТУ 2112-001-49534204) (рисунок 2.1 б, г). Выбор соотношения ниобия к бору осуществляли исходя из условий образования диборида ниобия NbB_2 [110]. Из рисунка 1.7 следует, что фаза NbB_2 характеризуется широкой областью гомогенности (от ~ 64 до ~ 76 % (ат.)). Данное соединение обладает высокой твердостью (до 30 ГПа), сопротивлением абразивному изнашиванию, высокой стойкостью к воздействию

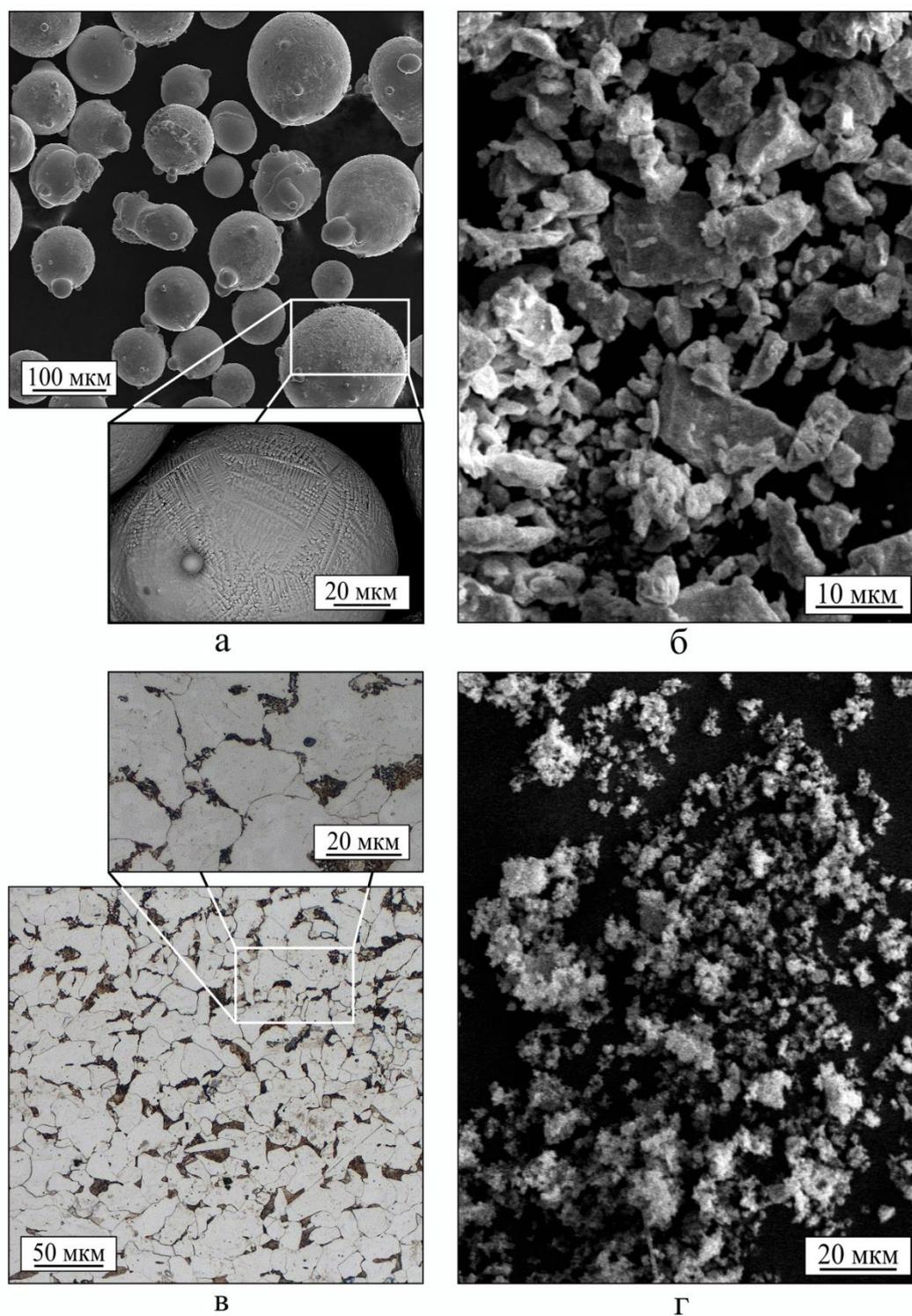


Рисунок 2.1 – Материалы, использованные для получения экспериментальных образцов: а – порошок промышленного самофлюсующегося сплава на никелевой основе ПН77Х15СЗР2, б – порошок ниобия, в – микроструктура стали 20, г – порошок аморфного бора

ряда кислот и окислению при нагреве до 1000 °С [108]. Для выполнения условий формирования соединения NbB_2 соотношение концентрации порошков ниобия к бору составляло 4:1 (вес.). Результаты предварительных экспериментов, подробно описанных в [110], показали, что данное соотношение компонентов в порошковой насыпке.

В качестве основного материала в работе использовалась низкоуглеродистая сталь 20. Выбор данной марки стали обусловлен ее широким распространением в промышленности и низкой стоимостью. Элементный состав материала основы, определенный с использованием оптико-эмиссионного спектрометра представлен в таблице 2.1. Следует подчеркнуть, что структурно-фазовые превращения, вызываемые температурным и деформационным воздействием на сталь 20, хорошо известны, что позволяет использовать ее в качестве модельного материала. Таким образом обеспечивается возможность косвенно оценивать параметры теплового воздействия на материал на основании микроскопических исследований его микроструктуры. Полученные с использованием стали 20 результаты могут быть в дальнейшем без значительных изменений перенесены на другие углеродистые и низколегированные стали.

Подготовка заготовок для наплавки размером 100 мм × 50 мм × 10 мм осуществлялась методом гидроабразивной резки на установке *OMAX 555 JetMachining CenterXX*. С целью формирования равновесной структуры исходный материал подвергали отжигу в воздушной атмосфере в камерной печи при температуре 900 °С. В результате термической обработки была получена структура, состоящая из перлитных колоний и полиэдрических зерен феррита, средний размер которых составлял 30 мкм (рисунок 2.1 б). Для достижения необходимого уровня шероховатости, а также очистки поверхностных слоев от окалина и других видов загрязнений подготовленные таким образом заготовки подвергались фрезерованию.

Таблица 2.1 – Элементный состав основного материала

Материал	Содержание элементов, вес. %					
	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>S</i>	<i>P</i>
Сталь 20	0,28	Ост.	0,12	0,50	0,04	0,03

2.2 Оборудование и режимы вневакуумной электронно-лучевой наплавки самофлюсующихся порошковых смесей

2.2.1 Устройство ускорителя электронов ЭЛВ-6

Технологические эксперименты по формированию защитных слоев осуществлялись в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск) на экспериментальном стенде, разработанном на базе ускорителя электронов ЭЛВ-6. В его основе лежит ускоритель прямого действия, оборудованный системой вывода концентрированного пучка электронов в воздушную атмосферу. Энергия электронов на выходе из ускорителя достигает 1,4 МэВ, что многократно превышает диапазон энергий, типичных для электронно-лучевых ускорителей, оборудованных вакуумными камерами. Схема ускорителя приведена на рисунке 2.2 а.

К основным узлам ускорителя относятся высоковольтный выпрямитель напряжения и ускорительная трубка (1 и 6 на рисунке 2.2 а соответственно), расположенные внутри цилиндрического бака (3), заполненного электроизолирующим газом SF_6 . В ускорительной трубке поддерживается вакуум на уровне 10^{-4} Па. В ее верхней части расположен катод (2), эмитирующий электроны. Через вакуумную систему (8), состоящую из трех камер с отдельной вакуумной откачкой, последовательно соединенных между собой диафрагмами с отверстиями диаметром ~ 1 мм осуществляется выпуск пучка электронов в воздушную атмосферу [4]. По мере

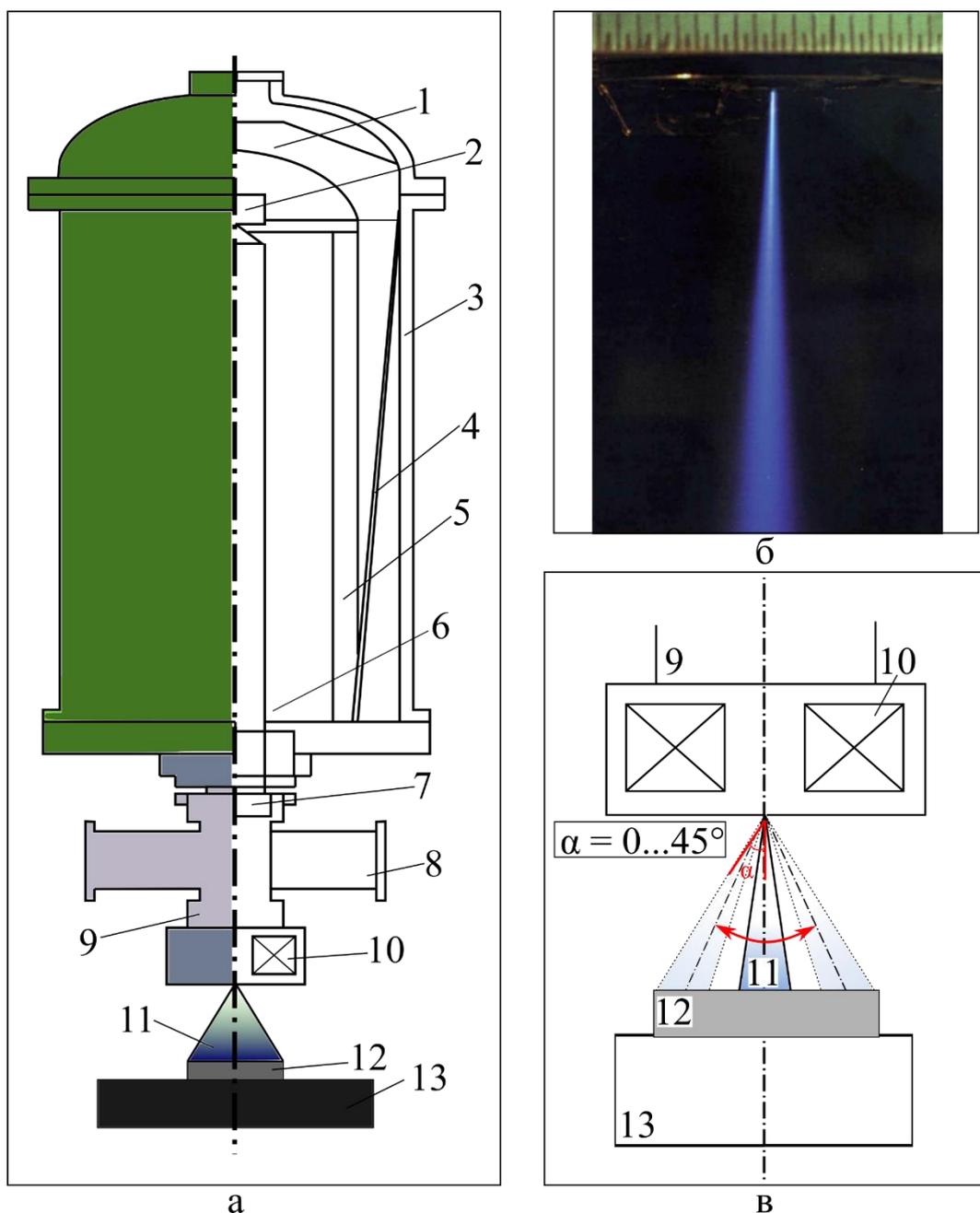


Рисунок 2.2 – Промышленный ускоритель электронов ЭЛВ-6: а – схема ускорителя, б – фотография электронного луча, выведенного в воздушную атмосферу [5], в – схема сканирования электронного луча, 1 – высоковольтный электрод, 2 – блок управления инжектором, 3 – сосуд, 4 – первичная обмотка, 5 – высоковольтный ускоритель, 6 – ускорительная трубка, 7 – электромагниты развертки, 8 – вакуумная система, 9 – выпускное устройство, 10 – магнитная катушка, 11 – электронный луч, 12 – обрабатываемая деталь, 13 – перемещающийся стол-манипулятор

приближения к устройству выпуска луча вакуум в камерах последовательно ухудшается (от 10^{-2} Па до 500 Па). Для того чтобы исключить возможность попадания посторонних частиц в выпускное устройство осуществляется обдув плоскости выпускного отверстия струей сжатого воздуха [77].

Вследствие упругого рассеяния на атомах газов, входящих в состав воздуха, луч, выведенный в атмосферу расширяется. Снимок электронного луча, распространяющегося в воздушной атмосфере, представлен на рисунке 2.2 б [77]. Распределение электронной плотности в поперечном сечении электронного луча является нормальным [80]. Непосредственно под зоной вывода электронного луча расположено устройство электромагнитной развертки, позволяющее управлять пучком электронов в атмосфере и отклонять его от вертикали на угол до 45° (рисунок 2.2 в). Обрабатываемая деталь располагается на подвижном столе под выпускным отверстием и поступательно перемещается в продольном направлении.

2.2.2 Выбор режима наплавки и составов наплавочных смесей

Одной из особенностей, характерных для наплавочных технологий, является разбавление формируемого слоя материалом основы, что усложняет прогнозирование его состава и в некоторых случаях является причиной ухудшения свойств полученного материала [8]. Одна из задач, решаемых в данной работе, заключалась в выборе параметров вневакуумной электронно-лучевой наплавки, минимизирующих степень разбавления основным металлом, но в то же время обеспечивающих условия для формирования жидкого расплава и его равномерного распределения по поверхности основного металла.

Основные параметры обработки материалов пучком электронов, выведенным в воздушную атмосферу, были выбраны на основании анализа выполненных ранее работ [80, 93–97]. Расстояние от выпускного отверстия до поверхности обрабатываемой детали составляло 90 мм. Сканирование электронным лучом по поверхности заготовки осуществлялось с частотой 50 Гц в поперечном направлении (относительно направления движения образца).

Для оценки технологических параметров вневакуумной электронно-лучевой наплавки были проведены две серии предварительных экспериментов. В экспериментах первой серии варьируемым параметром была скорость перемещения заготовки под пучком электронов (V , мм/с), во второй – сила тока пучка (I , мА). Диапазон скоростей перемещения и токов составлял 10...20 мм/с и 23...27 мА соответственно. Предварительно параметры обработки определяли при наплавке самофлюсующегося сплава ПН77Х15СЗР2 без дополнительных добавок. Кроме того, для получения наплавленных слоев с минимальной степенью разбавления основным металлом была проведена дополнительная серия экспериментов по наплавке многослойных (2 и 3 слоя) образцов. В таблице 2.2 приведены параметры вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Образцы обозначались следующим образом: «ПН77» – состав порошковой насыпки (сокращение от марки сплава ПН77Х15СЗР2). Далее указывали варьируемый параметр и его точное значение (в эксперименте 1 – скорость перемещения заготовки, в эксперименте 2 – сила тока пучка, в эксперименте 3 – количество слоев).

Удельную поверхностную энергию W рассчитывали с использованием следующего выражения [12]:

$$W = \frac{IU}{vl}, \quad (2.1)$$

где I – ток пучка, мА;

U – энергия электронов, МэВ;

V – скорость перемещения образца под электронным пучком, мм/с;

l – размах сканирования, мм.

Рассчитанные значения удельной поверхностной энергии W приведены в таблице 2.2.

В соответствии с подходом, предложенным *T. Tabata* и *R. Ito* [111], представляется возможным оценить глубину слоя, в котором происходит выделение максимального количества энергии.

Таблица 2.2 – Режимы предварительных экспериментов по вневакуумной электронно-лучевой наплавке самофлюсующегося сплава ПН77Х15С3Р2 на пластины из стали 20

	№	Маркировка образца	Состав порошковой насыпки, % (вес.) / масса, г	Ток пучка (I), мА	Скорость перемещения (V), мм/с	Удельная поверхностная энергия (W), кДж/см ²
Серия 1	1	«ПН77_V=10»	ПН77Х15С3Р2 100/22,5	25 (Const)	10	7,00
	2	«ПН77_V=12,5»			12,5	5,60
	3	«ПН77_V=15»			15	4,67
	4	«ПН77_V=17,5»			17,5	4,00
	5	«ПН77_V=20»			20	3,50
Серия 2	6	«ПН77_I=23»		15 (Const)	23	4,29
	7	«ПН77_I=24»			24	4,48
	8	«ПН77_I=25»			25	4,67
	9	«ПН77_I=26»			26	4,85
	10	«ПН77_I=27»			27	5,04
Серия 3	11	«ПН77_2 слоя»	То же 2 слоя	25 (Const)	-	
	12	«ПН77_3 слоя»	То же 3 слоя		-	

Согласно кривой распределения энергетических потерь пучка электронов по глубине порошковой насыпки, рассчитанной с использованием программного обеспечения [112], максимум интенсивности потерь энергии для самофлюсующегося сплава наблюдается на небольшом расстоянии от поверхности образца (рисунок 2.3 а). Интегрирование данной кривой (рисунок 2.3 б) позволяет определить суммарные потери энергии электронного пучка в зависимости от расстояния от поверхности. Из рисунка 2.3 б следует, что при толщине слоя порошковой насыпки ПН77Х15С3Р2 0,8 мм практически вся энергия пучка электронов будет рассеиваться в нем. Таким образом, нагрев и плавление материала основы будут ограничены и металлургического соединения между заготовкой и

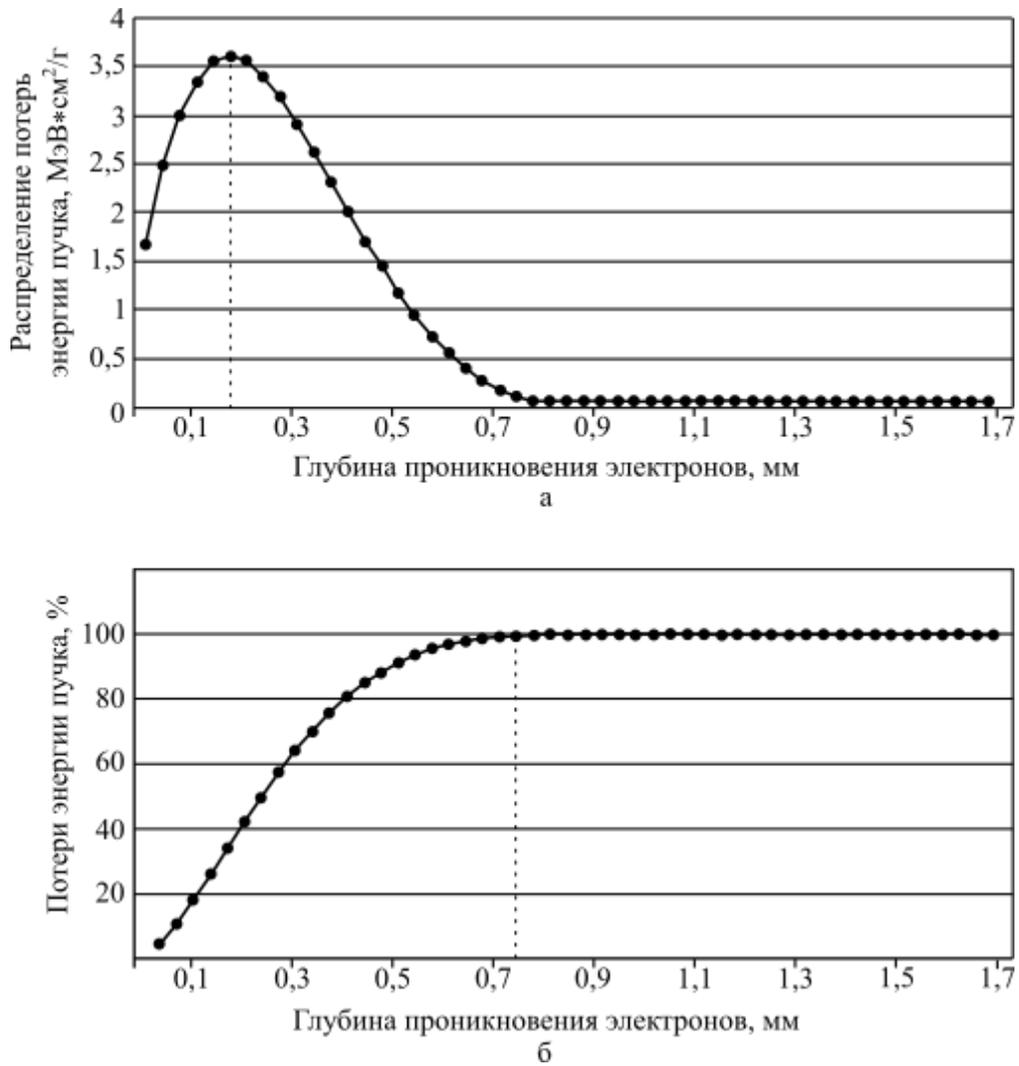


Рисунок 2.3 – Распределение потерь энергии пучка электронов по глубине проникновения в материал (а), абсолютная потеря энергии электронного пучка (б)

наплавленным слоем не произойдет. Следовательно, толщина наплаваемого материала должна находиться в диапазоне 0,5...0,6 мм. Такая насыпка, с одной стороны, обеспечивает формирование прочного соединения между наплавленным слоем и материалом основы, и, с другой стороны, не приводит к чрезмерному разбавлению наплавленного слоя основным металлом. Учитывая приведенные выше рассуждения, а также тот факт, что площадь поверхности экспериментальных образцов составляла 50 см², масса порошковой насыпки не превышала 22,5 грамма.

Следующий этап диссертационной работы заключался в исследовании влияния содержания ниобия (*Nb*) в сочетании с бором (*B*) в порошковой смеси на структуру и комплекс свойств сформированных слоев. В проведенных экспериментах доля порошковой насыпки *Nb-B* варьировалась в диапазоне от 5 до 40 % (вес. (таблица 2.3)). Соотношение ниобия к бору составляло 4:1 (вес.), что соответствовало условиям формирования диборида ниобия NbB_2 [110]. Для того чтобы обеспечить равномерность распределения частиц ниобия, бора и самофлюсующегося никелевого сплава в порошковой насыпке материалы перемешивались в планетарной шаровой мельнице *Fritsch Pulverisette 6* в течение 10 минут. Доля добавки *Nb-B* указана в маркировке образцов (таблица 2.3).

Как правило, в состав наплаваемых смесей входят три компонента – модифицирующий, смачивающий и защитный. В данной работе в роли смачивающего компонента выступал никель – основной элемент самофлюсующегося сплава.

Таблица 2.3 – Составы порошков, использованных в экспериментах по наплавке смеси самофлюсующегося сплава, ниобия и бора

	№	Маркировка образца	Состав наплавочной смеси, % (вес.)		
			ПН77Х15СЗР2	<i>Nb</i>	<i>B</i>
Серия 4	3	«ПН77_100%»	100	-	-
	13	«ПН77+5 % (<i>Nb-B</i>)»	95	4,1	0,9
	14	«ПН77+10 % (<i>Nb-B</i>)»	90	8,1	1,9
	15	«ПН77+15 % (<i>Nb-B</i>)»	85	12,2	2,9
	16	«ПН77+30 % (<i>Nb-B</i>)»	70	24,3	5,7
	17	«ПН77+35 % (<i>Nb-B</i>)»	65	28,4	6,7
	18	«ПН77+40 % (<i>Nb-B</i>)»	60	32,4	7,6

Модифицирующий компонент, обеспечивающий необходимые свойства наплавленного слоя, был представлен смесью «ниобий – бор». Защитный компонент (флюс) необходим для предотвращения окислительного воздействия атмосферы. В ряде работ [80, 93–97] в качестве флюса используют фтористые соединения щелочных и щелочноземельных металлов (*Ca, Li, Mg*). Важнейшим достоинством самофлюсующихся сплавов является наличие в их составе кремния и бора (суммарно не более 10 % вес.), которые в процессе нагрева образуют тонкую стекловидную пленку, защищающую расплавленный металл от негативного воздействия кислорода воздуха. Таким образом, самофлюсующийся сплав на никелевой основе выполнял функцию двух компонентов одновременно – смачивающего и защитного. Обеспечения дополнительной защиты от агрессивного воздействия кислорода воздуха не требовалось.

На рисунке 2.4 приведена схема процесса наплавки, реализуемой за один и несколько проходов. Порошковую смесь наносили на предварительно очищенную и обезжиренную поверхность стальной заготовки. После распределения по поверхности смесь подпрессовывали с усилием 20–50 кПа. Готовый полуфабрикат устанавливали на движущийся стол-манипулятор, где под действием электронного луча, выведенного в воздушную атмосферу, происходили процессы плавления нанесенного порошка и материала основы, интенсивного перемешивания расплава и быстрой кристаллизации, обусловленной высокими скоростями теплоотвода вглубь ненагретых слоев стальной заготовки. В случае многопроходной наплавки поверхность материала с уже наплавленным слоем зачищали от шлаковой корки и повторяли процедуру наплавки повторно.

После наплавки поверхности полученных образцов оценивали визуально. Основными критериями оценки являлись равномерность сформированного слоя, отсутствие трещин, крупных пор, нерасплавленных частиц порошка.

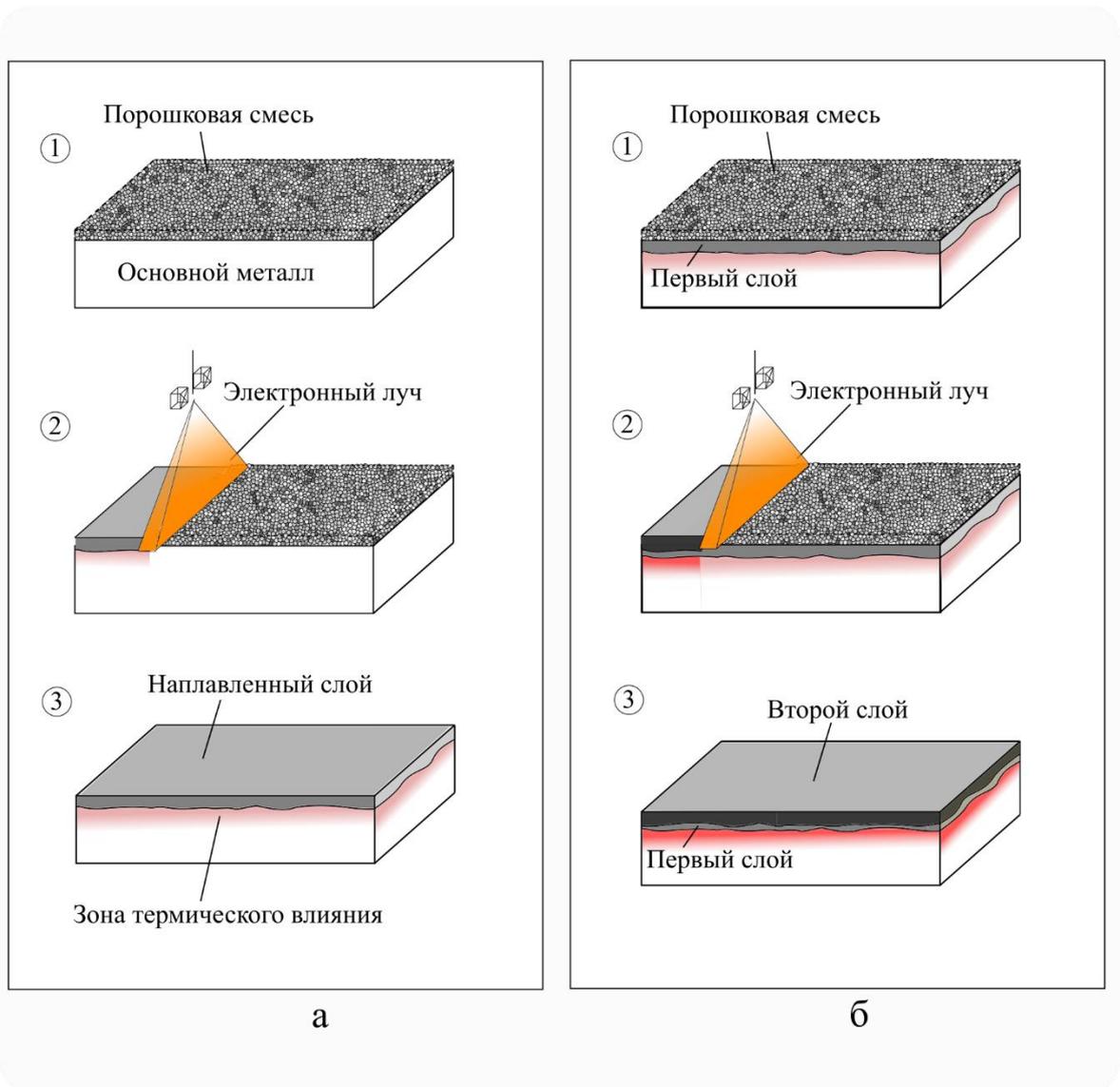


Рисунок 2.4 – Схема процесса вневакуумной электронно-лучевой наплавки:
а – однопроводной, б – многопроводной

2.3 Методы исследования структуры материалов

В рамках диссертационной работы особое внимание уделялось взаимосвязи «структура – комплекс свойств» материалов со слоями, полученными по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Исследования структуры поверхностно-упрочненных слоев проводили на различных масштабных уровнях с применением средств оптической металлографии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. Совместно со специалистами Университета прикладных наук г. Ландсхут (Германия) с использованием метода рентгеновской компьютерной томографии была проведена 3D-реконструкция материалов с наплавленными слоями.

На рисунке 2.5 приведена схема вырезки объектов из стальной пластины с наплавленным слоем, которые были использованы для структурных исследований, механических и триботехнических испытаний. Для того чтобы избежать влияния краевых эффектов, образцы для испытаний вырезались на расстоянии не менее 10 мм от внешних кромок.

2.3.1 Оптическая металлография

Структурные исследования полученных образцов проводили с использованием оптического микроскопа (*Carl Zeiss Axio Observer Z1m*) в диапазоне увеличений от 20 до 1000 крат в режиме светлого поля.

Образцы для металлографических исследований были подготовлены по стандартной технологии, включающей в себя операции шлифования и полирования. Исследуемый материал вырезали из массивных заготовок с использованием отрезного станка *Struers Discotom-65*. С помощью прессы *Buehler SimpliMet 1000* подготовленный образец запрессовывали в полимерную смолу. Для изучения градиентной структуры наплавленных слоев исследованию подвергались сечения образца, перпендикулярные поверхностному слою и вектору скорости движения образца относительно электронного луча.

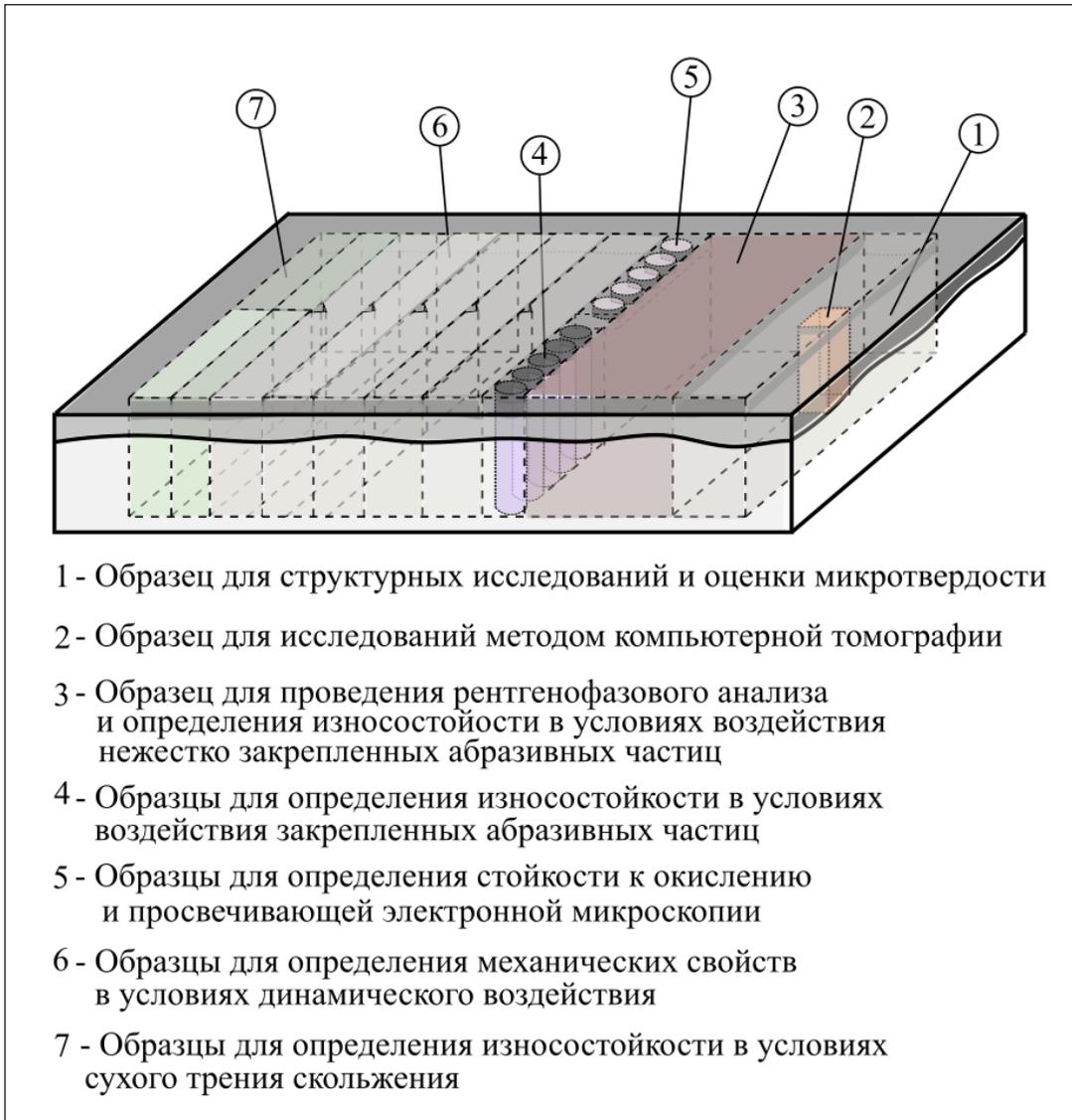


Рисунок 2.5 – Схема вырезки экспериментальных образцов из заготовок с наплавленными слоями для проведения структурных исследований и оценки механических и функциональных свойств

Рабочие поверхности микрошлифов подвергались шлифованию и полированию на автоматическом станке *Buehler EcoMet 250* с постепенным уменьшением размера абразивных частиц до 3 мкм. Финишную обработку проводили с использованием коллоидного раствора оксида кремния. Для выявления структуры наплавленных слоев использовали травитель, состоящий из 10 мл HCl , 0,1 мл HNO_3 и 10 г $FeCl_3$.

Объемную долю структурных составляющих определяли с использованием точечного метода А.А. Глаголева [113]. Окончательный расчет проводили в соответствии с формулой:

$$V_{\alpha} = \frac{m_i}{z} \times 100 \%, \quad (2.2)$$

где V_{α} – объемная доля структурной составляющей, %

m_i – число точек, попавших на определяемую структурную составляющую,

z – общее число точек в сетке.

Для определения количества основного металла, перешедшего в наплавленный слой в процессе его формирования, была использована количественная характеристика – степень разбавления (СР, %), предложенная авторами работы [114]:

$$СР = 1 - \frac{V_{н.м.}}{V_{в.р.}} \quad (2.3)$$

где $V_{н.м.}$ – объем наплаваемого металла, см³;

$V_{в.р.}$ – объем ванны расплава, см³.

В данной работе величину СР определяли с использованием значений площади поперечных сечений наплаваемого металла $S_{н.м.}$ и наплавленного слоя $S_{н.с.}$:

$$СР = 1 - \frac{S_{н.м.}}{S_{н.с.}} \quad (2.3)$$

2.3.2 Компьютерная томография

Детальные представления о наличии дефектов в объеме полученных слоев были получены с использованием средств рентгеновской компьютерной томографии (*X-Ray computed tomography – CT*). При проведении испытаний исследуемый образец помещали в камеру томографа, где в процессе поэтапного вращения под различными углами снимали его рентгеновские изображения. Схема процесса приведена на рисунке 2.6. После проведения съемки выполнялась автоматическая компьютерная 3D реконструкция полученного образца. В данной работе метод компьютерной томографии был реализован с использованием прибора *GE Nanotom M* (Университет прикладных наук г. Ландсхут, Германия) при следующих параметрах – напряжение (U) – 120 кВт, ток (I) – 100 мкА. 3D реконструкция исследуемых материалов проводилась с использованием программного пакета *VGStudio Max 2.2*. Размер исследуемого образца составлял 2 мм × 2 мм × 10 мм (образец 2 на рисунке 2.5). Пространственная разрешающая способность прибора составляла 2,5 мкм.

2.3.3 Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ

Для исследования формы, размеров и элементного состава исходных порошковых материалов, выявления особенностей строения наплавленных слоев, а также анализа топографии поверхности после триботехнических и механических испытаний использовали растровый электронный микроскоп *Carl Zeiss EVO50 XVP* (рабочий диапазон увеличений от 50 до 30000 крат). Исследования осуществляли в режиме вторичных (*SE – secondary electrons*) и обратно рассеянных электронов (*BSE – back scattered electrons*). Концентрацию химических элементов в локальных микрообъемах оценивали с применением энергодисперсионного детектора *X-Act (Oxford Instruments)*. Структурные особенности наплавленных слоев изучали на

микрошлифах, подготовленных для металлографических исследований. Для удаления загрязнений с поверхности исследуемых образцов после проведения испытаний образцы промывались в спирте с использованием ультразвукового воздействия.

2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследования тонкой структуры самофлюсующихся покрытий, сформированных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки, осуществляли с использованием просвечивающих электронных микроскопов, *FEI Tecnai 20 G2 TWIN* (Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск) и *Philips CM200* (Исследовательский институт в г. Гестхахт, Германия).

Объектами исследования для просвечивающей электронной микроскопии являлись тонкие фольги диаметром 3 мм, вырезанные из наплавленных электронным лучом слоев. Подготовка образцов происходила по стандартной методике [115] с применением операций механического шлифования с последующим ионным утонением пластины. Шлифование образцов до толщины 100 мкм производилось вручную на абразивных шкурках на основе оксида алюминия. После этого с применением установки *Gatan Dimple Grinder Model 656* в центральной части образца мелкодисперсными алмазными пастами вышлифовывалось углубление. Толщина образца в центральной части после этого этапа составляла ~ 20 мкм. Финальная стадия подготовки фольги заключалась в ионной бомбардировке центральной части образца в течение 30–50 минут на установке *Gatan PIPS Model 691*. В процессе воздействия ионов аргона (обычно два ионных пучка воздействуют сверху и снизу под углами ~10–15 °) в центральной части образца возникает отверстие. Толщина участков фольги, непосредственно прилегающих к сквозному отверстию, находилась в диапазоне от 50 до 100 нм. Тонкие структурные исследования проводились непосредственно в данных областях, так как микрообъемы такой толщины эффективно просвечиваются пучками электронов.

Анализ картин дифракции электронов позволил достоверно определить фазовый состав локальных областей наплавленных слоев, сформированных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки.

2.3.5 Рентгенофазовый анализ

Фазовый анализ наплавленных слоев осуществляли на рентгеновском дифрактометре *ARL X'TRA*, реализующем геометрию Брэгга-Брентано (θ - 2θ) [115]. Анализ проводился с использованием излучения *Сu K $\alpha_{1,2}$* ($\lambda \approx 0,154$ нм) в диапазоне углов $30 \dots 80^\circ$ (2θ). Образец помещался в центре дифрактометра таким образом, чтобы ось вращения гониометра находилась на исследуемой поверхности образца. Дифракционные картины регистрировались в режиме сканирования с шагом $2\theta = 0,05^\circ$ при времени накопления 5 секунд на одну точку. Размер исследуемых образцов составлял $30 \times 30 \times 10$ мм (образец 3 на рисунке 2.5). Подготовку поверхности проводили с использованием операций шлифования и полирования абразивными материалами различной зернистости. Максимальная площадь облучаемой поверхности составляла 300 мм^2 . Профильный экспресс-анализ полученных дифрактограмм осуществляли с использованием программы *Fityk*. Идентификацию фаз выполняли на основе данных, приведенных в базе *ICDD PDF-4*.

2.4 Методы исследования механических и триботехнических свойств материалов

Одной из наиболее важных эксплуатационных характеристик материалов, используемых в парах трения, является износостойкость их поверхностных слоев. Для оценки триботехнических свойств полученных в работе материалов были использованы методы определения стойкости к истиранию в условиях воздействия закрепленных и нежестко закрепленных абразивных частиц, а также в условиях

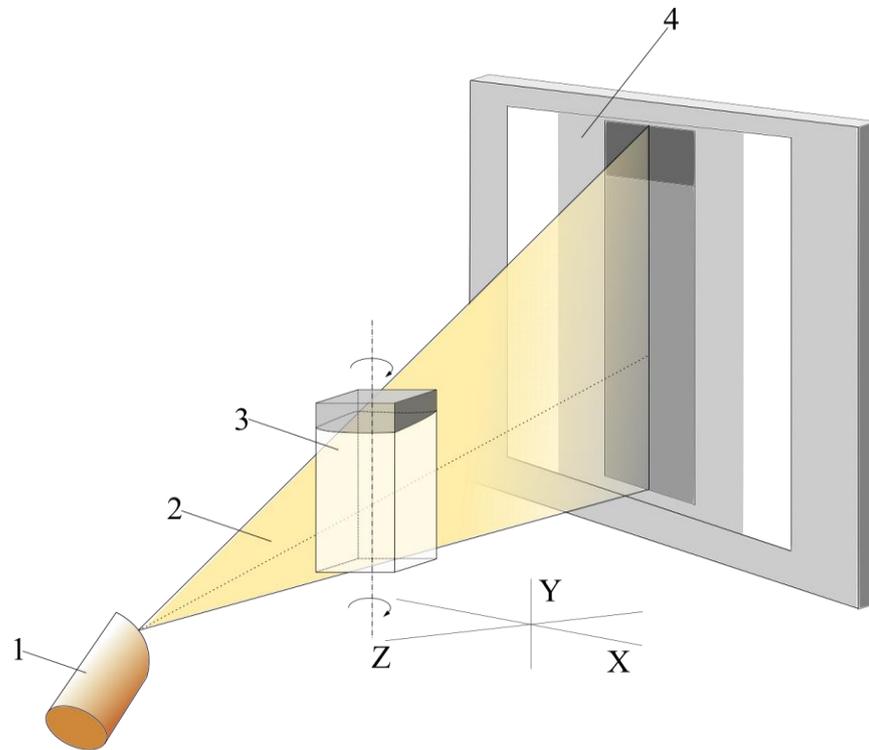


Рисунок 2.6 – Схема реализации метода рентгеновской компьютерной томографии:
1 – источник рентгеновского излучения, 2 – рентгеновский луч, 3 – исследуемый образец, 4 – матричный детектор

сухого трения скольжения. Также были проведены испытания на стойкость к окислению при воздействии высоких температур и оценивался комплекс механических свойств исследуемых материалов.

Для сравнительного анализа в работе был использован материал с покрытием, полученный по технологии плазменного напыления с последующим печным оплавлением. Данный способ формирования покрытий является одним из наиболее применяемых. Технологические эксперименты по напылению производили на установке «Термоплазма 50-01» в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН по следующим режимам: сила тока – 140 А, напряжение – 265 В, дистанция напыления – 170 мм. Оплавление осуществляли в электрической печи камерного типа при температуре 1030 °С в течение 10 минут с последующим охлаждением на воздухе.

2.4.1 ДюрOMETрические исследования

Микротвердость поверхностно-упрочненных материалов оценивали в соответствии с ГОСТ 9450-76 по методу восстановленного отпечатка с применением полуавтоматического микротвердомера *Wolpert Group 402 MVD* [116]. Для того чтобы определить характер изменения микротвердости по глубине наплавленного слоя измерения выполнялись в поперечном сечении образца в направлении от его поверхности к основному материалу (рисунок 2.7). Нагрузка на алмазный индентор составляла 0,981 Н. Расстояние между центрами соседних отпечатков составляло 100 мкм и превышало размер отпечатка не менее чем в три раза. Все измерения были проведены на полированных поверхностях микрошлифов.

Измерения микротвердости отдельных структурных составляющих осуществляли на травленной поверхности при нагрузке на индентор 0,245 Н. Методами статистической обработки (при доверительной вероятности $P = 95 \%$) были рассчитаны средние значения микротвердости и определены доверительные интервалы по результатам не менее пяти измерений.

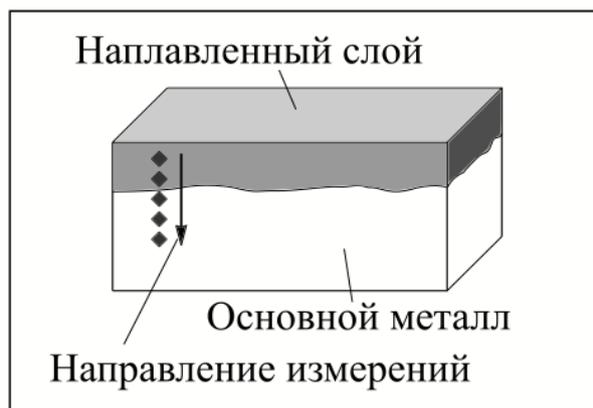


Рисунок 2.7 – Схема измерения микротвердости материалов с упрочненными слоями

2.4.2 Испытания на ударный изгиб

Оценка показателей ударной вязкости является распространенным способом определения уровня механических свойств материалов. Этот метод испытаний позволяет оценить влияние структуры и глубины упрочненного слоя на поведение материалов в условиях динамического нагружения. Ударные испытания проводились в соответствии с ГОСТ 9454-78 [117] на маятниковом копре *Metrocom*. Максимальная энергия удара составляла 300 Дж, скорость движения маятника в момент удара – $5 \pm 0,5$ м/с. Для проведения испытаний были подготовлены прямоугольные образцы размерами 10 мм × 10 мм × 50 мм с нанесенными V-образными концентраторами напряжений глубиной 2 мм (рисунок 2.8). Концентраторы наносили с использованием проволочного электроискрового станка *Sodick AG400L*.

Величину ударной вязкости композиции «основной металл – наплавленный слой» рассчитывали как отношение работы разрушения (Дж) к площади поперечного сечения (см²) в месте надреза по результатам испытаний не менее пяти образцов. Поверхности разрушения после испытаний исследовали на растровом электронном микроскопе в режиме вторичных электронов.

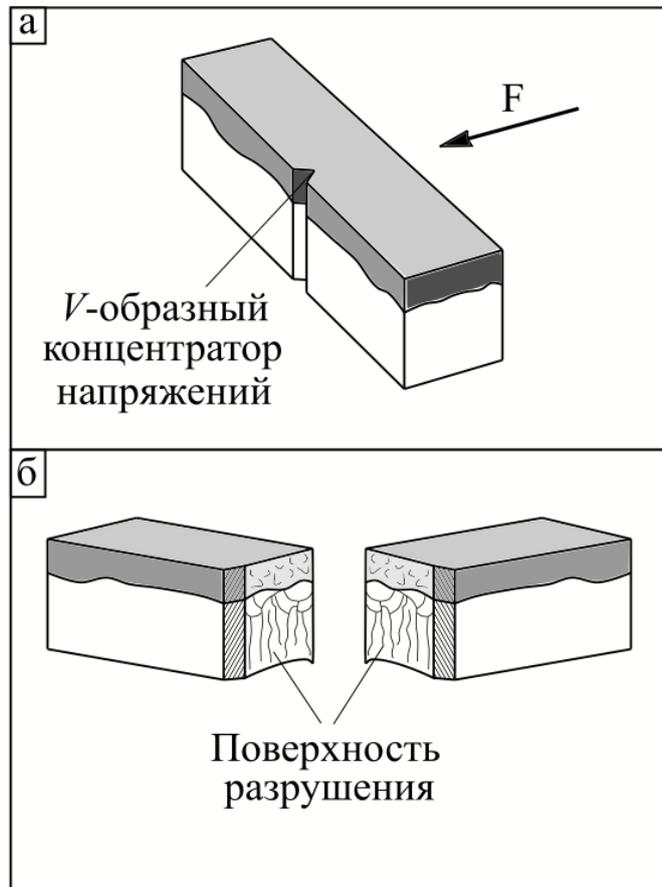


Рисунок 2.8 – Схема испытания поверхностно упрочненных материалов в условиях динамического воздействия: а — до испытаний, б – после испытаний

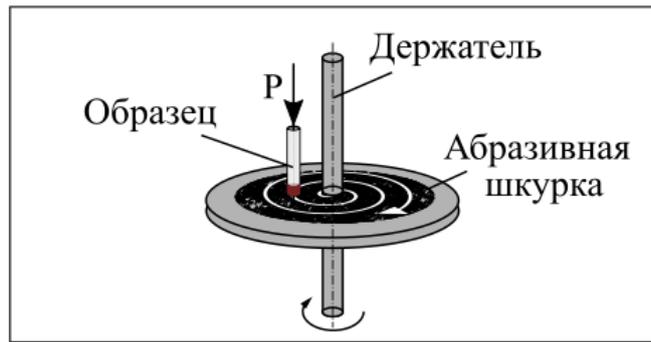
2.4.3 Испытания образцов на трение о закрепленные частицы абразива

Износостойкость поверхностно упрочненных материалов в условиях воздействия закрепленных абразивных частиц оценивали в соответствии с ГОСТ 17367-71 [75]. Схема проведения испытаний приведена на рисунке 2.9 а.

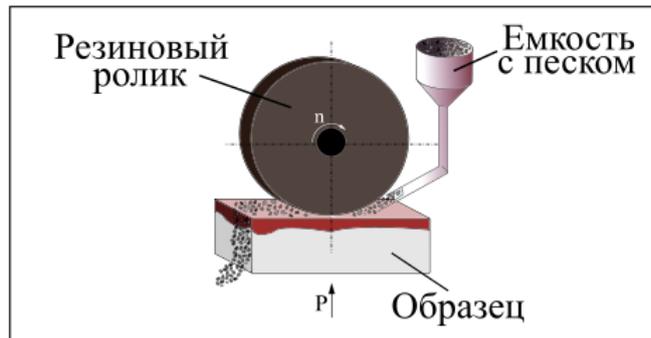
Для проведения экспериментальных исследований с использованием проволочно-вырезного электроискрового станка *Sodick AG400L* были подготовлены образцы цилиндрической формы диаметром 2 мм (образец 4 на рисунке 2.5). Непосредственно перед проведением испытания образцы прирабатывали на абразивной шкурке, что обеспечивало полное прилегание рабочей поверхности к истирающей плоскости. Исследуемый образец помещали в специальный держатель и с усилием 4 Н прижимали к диску, вращающемуся со скоростью 100 об/мин, с закрепленной на нем абразивной шкуркой на основе карбида кремния зернистостью 8 (в соответствии с ГОСТ 6556-82) [118].

Посредством передачи «винт – гайка» держатель с образцом перемещался в радиальном направлении относительно вращающегося диска. Траектория перемещения образца описывала спираль Архимеда, что обеспечивало постоянный контакт истираемой поверхности образца с новыми абразивными частицами. В качестве образца сравнения использовали сталь с покрытием из самофлюсующегося сплава, сформированным по технологии плазменного напыления с последующим печным оплавлением. Износостойкость этого материала была принята за единицу. В соответствии с ГОСТ 17367-71 эталонным образцом (для материалов твердостью более 150 *HV*) является отожженное технически чистое железо. Для того чтобы оценить уровень износостойкости исследуемых материалов они были испытаны в тех же условиях, что и эталон.

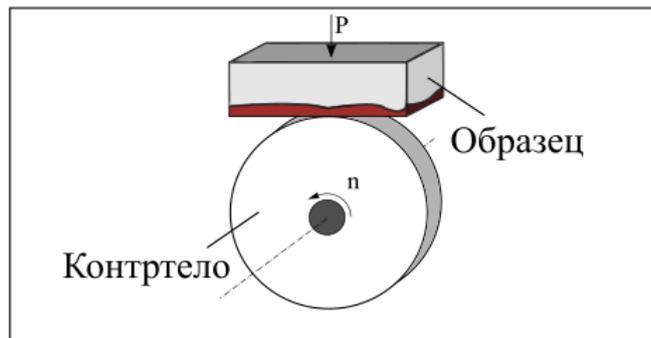
Относительную износостойкость оценивали по отношению абсолютных линейных и весовых износов с учетом значений плотности материалов эталонного и испытываемых образцов в соответствии с соотношениями (2.4) и (2.5):



а



б



в

Рисунок 2.9 – Схема испытаний материалов с направленными слоями на износостойкость в различных условиях: а – трение о закрепленные абразивные частицы, б – трение о нежестко закрепленные абразивные частицы, в – сухое трение скольжения (наплавленный слой выделен красным)

$$\varepsilon = \Delta l_3 / \Delta l_{\text{и}} \times (d_3 / d_{\text{и}})^2, \quad (2.4)$$

$$\varepsilon = \Delta m_3 / \Delta m_{\text{и}} \times (d_3 / d_{\text{и}})^2, \quad (2.5),$$

где Δl_3 , $\Delta l_{\text{и}}$ – абсолютный линейный износ эталонного и испытуемого образцов (мм);

Δm_3 , $\Delta m_{\text{и}}$ – абсолютный весовой износ эталонного и испытуемого образцов (г);

d_3 , $d_{\text{и}}$ – фактический диаметр эталонного и испытуемого образцов (мм).

Для определения абсолютного весового износа исследуемые образцы взвешивали на аналитических весах *Pioneer PA 214C*. Абсолютный линейный износ измеряли с использованием микроскопа *Nikon MM-400*. Значения износостойкости каждого исследуемого материала определяли по результатам измерений пяти образцов. После испытаний рабочие поверхности образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии.

2.4.4 Испытания материалов на трение о нежестко закрепленные абразивные частицы

Оценка уровня износостойкости в условиях воздействия нежестко закрепленных абразивных частиц осуществлялась в соответствии с ГОСТ 23.208-79 [119]. Схема испытаний приведена на рисунке 2.9 б. Размеры исследуемых образцов составляли 30 мм × 30 мм × 10 мм (образец 3 на рисунке 2.5). Суть используемого метода заключается в следующем: при одинаковых условиях образцы из эталонного и исследуемого материалов истираются абразивными частицами, подающимися в зону трения и прижимаемыми к поверхности образца с определенным усилием вращающимся резиновым роликом. Оценка потери массы образцов после проведения испытаний позволяет определить износостойкость исследуемых материалов (в сравнении с эталоном).

Согласно ГОСТ 23.208-79, функцию эталонного материала выполняла сталь 45 (ГОСТ 1050-88 [120]) в отожженном состоянии ($\sim 200 HV$). В работе также сравнивали триботехнические свойства образцов, наплавленных электронным лучом, с

материалами, полученными по технологии плазменного напыления в сочетании с последующим оплавлением. Абразивным материалом являлся речной песок зернистостью ~ 200 мкм.

2.4.5 Испытания материалов на трение скольжения по схеме

«ДИСК - ПЛОСКОСТЬ»

Износостойкость в условиях трения скольжения по схеме «диск - плоскость» определяли на машине трения СМТ-1. Испытания проводили в соответствии с международным стандартом *ASTM G-77* [121]. Схема испытаний приведена на рисунке 2.9 в. Образцы для проведения исследований размерами $15 \text{ мм} \times 10 \text{ мм} \times 10 \text{ мм}$ вырезали согласно схеме, представленной на рисунке 2.5 (образец 7). В качестве контртела использовали диск внешним диаметром 50 мм и шириной 10 мм, изготовленный из закаленной стали 45 твердостью *HRC 55*. Функцию эталонного материала (образца сравнения) выполняла сталь 20. Непосредственно перед испытаниями рабочие поверхности исследуемого образца и контртела подвергали приработке, обеспечивающей уровень шероховатости *Ra 0,32*. Трение взаимодействующих поверхностей исследуемого образца и контртела осуществляли в сухом состоянии (без добавления смазочного материала). Нагрузка на образец была одинаковой во всех случаях и составляла 100 Н, частота вращения была равной 500 об/мин. Время проведения испытаний одного материала с покрытием составляло 3 часа. В процессе испытания через каждые 20 минут с использованием лупы Бринелля измеряли параметры лунки, возникавшей в процессе изнашивания. По результатам измерений вычисляли объем изношенного материала V (см³) в соответствии с выражением:

$$V = \frac{R^2}{2} \left(\arccos \left(1 - \frac{l^2}{2 \times R^2} \right) - \sqrt{1 - \left(1 - \frac{l^2}{2 \times R^2} \right)^2} \right) \times d, \quad (2.6)$$

где R – радиус контртела, мм;

l – длина лунки, мм;

d – толщина истирающего диска (контртела), мм.

Для оценки рельефа поверхности после триботехнических испытаний с использованием оптического интерферометра *Zygo NewView 7300* были построены трехмерные картины, а также определен уровень шероховатости образцов в зоне трения.

2.4.6 Испытания на стойкость к окислению

Сопротивление окислению поверхностно упрочненных слоев, сформированных с использованием технологии вневакуумной электроннолучевой наплавки *Ni-Cr-Si-B*-сплава в сочетании с ниобием и бором, взятых в различных весовых соотношениях исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием системы синхронного термического анализа *NETZSCH Jupiter STA 449 C* с масс-спектрометром *QMS 403C Aeolos II (TG-QMS)*. Исследуемые образцы диаметром 3 мм и высотой 1 мм вырезались из наплавленного слоя методом электроэрозионной резки с использованием станка *Sodick AG400L*. Внешняя поверхность исследуемых образцов подвергалась шлифовке на шкурке зернистостью 14–20 мкм. С целью удаления следов абразивной шкурки, исследуемые образцы промывали в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны.

Изотермическое окисление осуществлялось при 900 °С в воздушной среде в течение трех часов. Скорость нагрева составляла 10 °С в минуту. Измерение прироста/убыли массы регистрировалось с секундным интервалом.

3 СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ НАПЛАВКОЙ САМОФЛЮСУЮЩЕГОСЯ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ, ВЫВЕДЕННЫМ В ВОЗДУШНУЮ АТМОСФЕРУ

Основной особенностью процесса электронно-лучевой наплавки в воздушной атмосфере, реализуемого на ускорителях типа ЭЛВ-6, является большая глубина проникновения электронов в поверхностные слои заготовки. Торможение электронов и преобразование их кинетической энергии в тепловую приводит к интенсивному нагреву и плавлению компонентов наплавочной смеси и основного материала [77].

Одна из задач исследования заключалась в выборе рациональных технологических параметров вневакуумной электронно-лучевой наплавки, обеспечивающих условия для формирования равномерного по толщине упрочненного слоя с минимальной степенью разбавления основным металлом. При выполнении диссертационной работы были реализованы три серии экспериментов. В первой серии варьируемым параметром являлась скорость перемещения заготовки относительно электронного луча (таблица 2.2. режимы 1–5), во второй – ток пучка (режимы 6–10), в третьей – количество наплавляемых слоев (режимы 11 и 12). Для формирования защитных слоев при реализации всех трех серий экспериментов был использован промышленный самофлюсующийся сплав марки ПН77Х15СЗР2 без каких-либо упрочняющих добавок. Кремний и бор, входящие в состав сплава, выступали в роли флюсующего компонента, поэтому дополнительного использования флюсов не требовалось.

3.1 Обоснование выбора технологических параметров вневакуумной электронно-лучевой наплавки

На рисунке 3.1 приведены макрофотографии поверхностно-упрочненных материалов после реализации трех серий экспериментов.

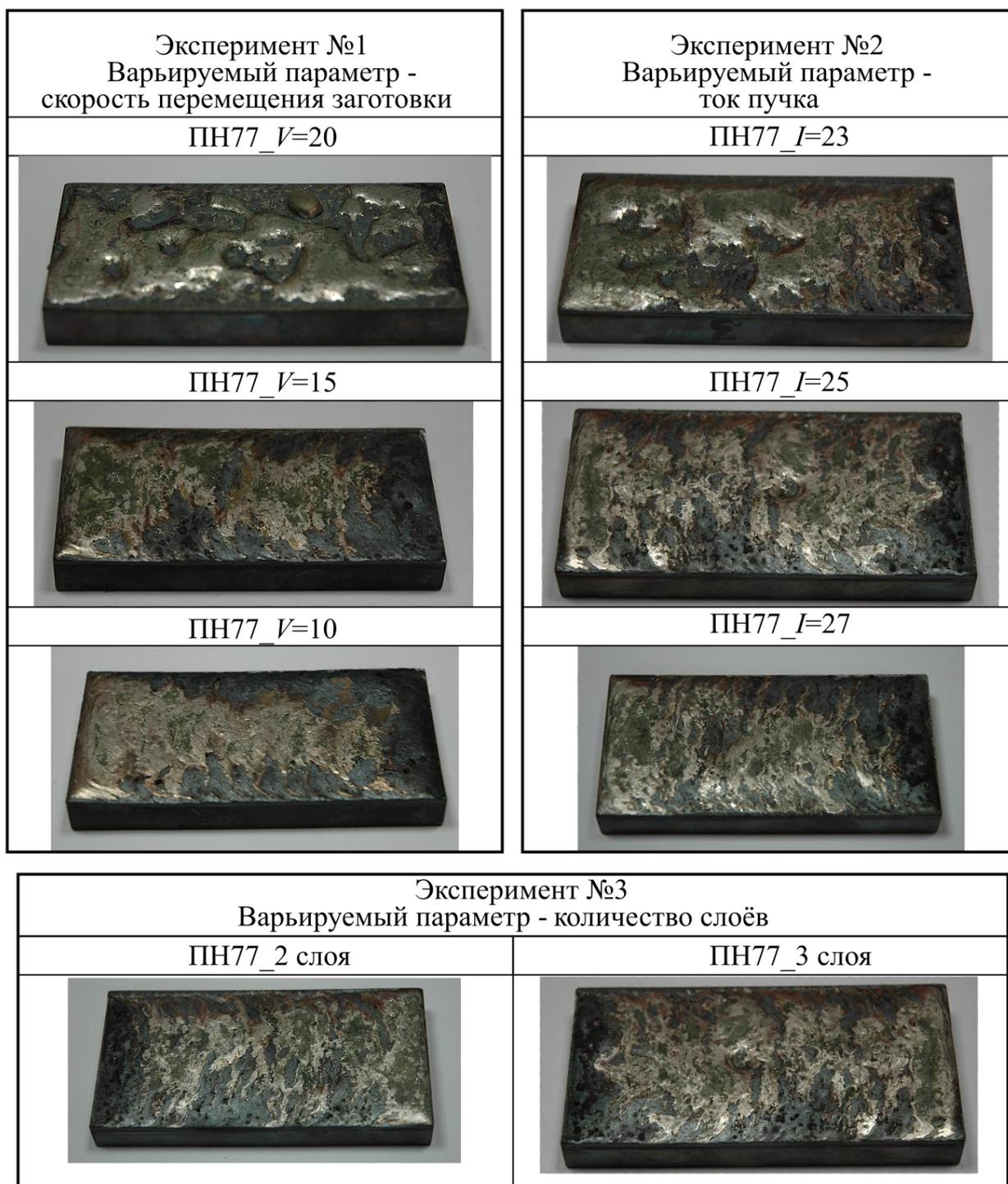


Рисунок 3.1 – Общий вид стальных заготовок с наплавленными слоями на основе самофлюсующегося сплава *Ni-Cr-Si-B*, сформированных при реализации трех серий экспериментов (таблица 2.2)

Основными критериями при первичной оценке качества полученных образцов являлись равномерность распределения наплавленных слоев по основному материалу и отсутствие дефектов в виде трещин, пор, непроплавов на поверхности упрочненных слоев.

Качество поверхности образцов 4–7, величина удельной поверхностной энергии W которых варьировалась в диапазоне от 3,50 до 4,48 кДж/см² (табл. 2.2), было признано неудовлетворительным. Равномерное смачивание стальной основы и растекание расплава по поверхности основного материала реализовано на режимах 1–3 и 8–10 (табл. 2.2).

Основным фактором, определяющим равномерность наплавленного слоя, является уровень адгезионных сил, проявляющихся между расплавом и поверхностью основного металла [2]. Вектор силы поверхностного натяжения, действующий на расплав, направлен перпендикулярно поверхности во всех ее точках и стремится сократить площадь расплава до минимума. При отсутствии действия других сил жидкость стремится принять форму шара, т.е. тела с наименьшей поверхностью при данном объеме [4]. Отмеченный эффект явно прослеживается на образцах, сформированных по режимам 5 и 6 («ПН77_V = 20» и «ПН77_I = 23», таблица 2.2, рисунок 3.2 в и 3.3 а соответственно).

С увеличением энерговклада в процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавки глубина проплавления повышается. Возрастают объем, вес и время существования жидкой фазы. Под действием силы тяжести растекание расплава происходит более интенсивно, позволяя сформировать равномерный поверхностный слой (рисунок 3.2 а). При переизбытке вводимой энергии доля основного металла, растворяемого в расплаве, значительно возрастает, что может привести к снижению функциональных свойств полученных материалов.

Результаты оценки степени разбавления наплавленных слоев основным металлом (СР, %), вычисленной в соответствии с расчетными формулами (2.2) и (2.3), представлены в таблице 3.1. Разбавление основным металлом слоев, сформированных на режимах с высоким энерговложением, достигает 70 %.

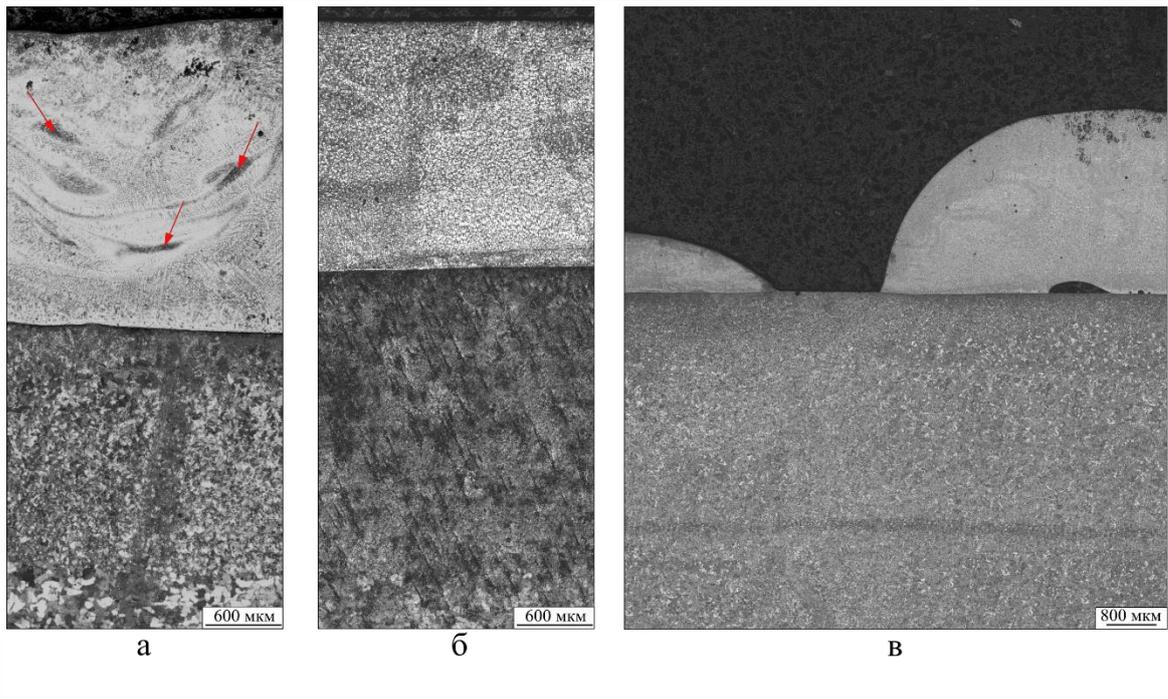


Рисунок 3.2 – Поперечное сечение образцов первой серии: а – «ПН77_V=10»,
б – «ПН77_V=15», в – «ПН77_V=20»

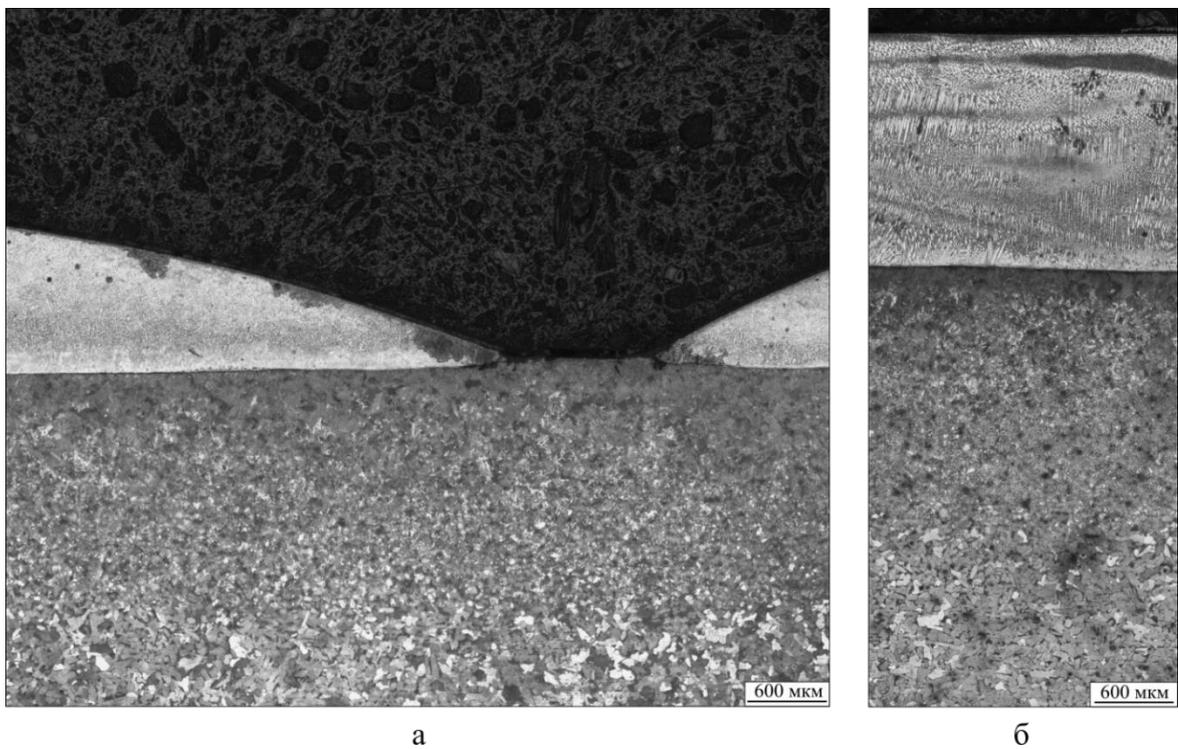


Рисунок 3.3 – Поперечное сечение образцов второй серии: а – «ПН77_I=23»,
б – «ПН77_I=27»

Данная особенность процесса наплавки материалов релятивистским электронным пучком объясняется его высокой проникающей способностью.

Таблица 3.1 – Зависимость степени разбавления (СР, %) и толщины наплавленных слоев (h , мкм) от удельной поверхностной энергии

№ режима	Исследуемый образец	Удельная поверхностная энергия (W), кДж/см ²	Толщина наплавленного слоя (h), мкм	Степень разбавления (СР), %
Серия 1				
1	«ПН77_V=10»	7	2800	73
3	«ПН77_V=15»	4,67	1200	63
5	«ПН77_V=20»	3,5	–	52
Серия 2				
6	«ПН77_I=23»	4,29	–	39
8	«ПН77_I=25»	4,67	1300	64
10	«ПН77_I=27»	5,04	2600	70

Гидродинамические процессы массопереноса жидкого металла в зоне обработки могут являться причиной формирования дефектов в поверхностных слоях упрочненных материалов [2]. Перемещение потоков ванны расплава в процессе перемещения заготовки относительно электронного луча может приводить к образованию пустот в объеме наплавленного слоя. Появление ряда дефектов при взаимодействии электронного луча с материалом объясняется процессами парообразования. Подобные дефекты были обнаружены при изучении структуры образцов, сформированных по режиму № 1 («ПН77_V=10»). На рисунке 3.2 а пустоты указаны стрелками.

Исходя из визуальной оценки качества поверхности наплавленных слоев и первичного анализа поперечного сечения поверхностно-упрочненных материалов, режим № 3 (табл. 2.3) был принят в качестве базового для формирования многослойных материалов. Толщина двух- и трехслойных поверхностно-упрочненных материалов в 1,75 и 2 раза соответственно превышает толщину материала с наплавленным слоем, сформированным за один проход (рисунок 3.4).

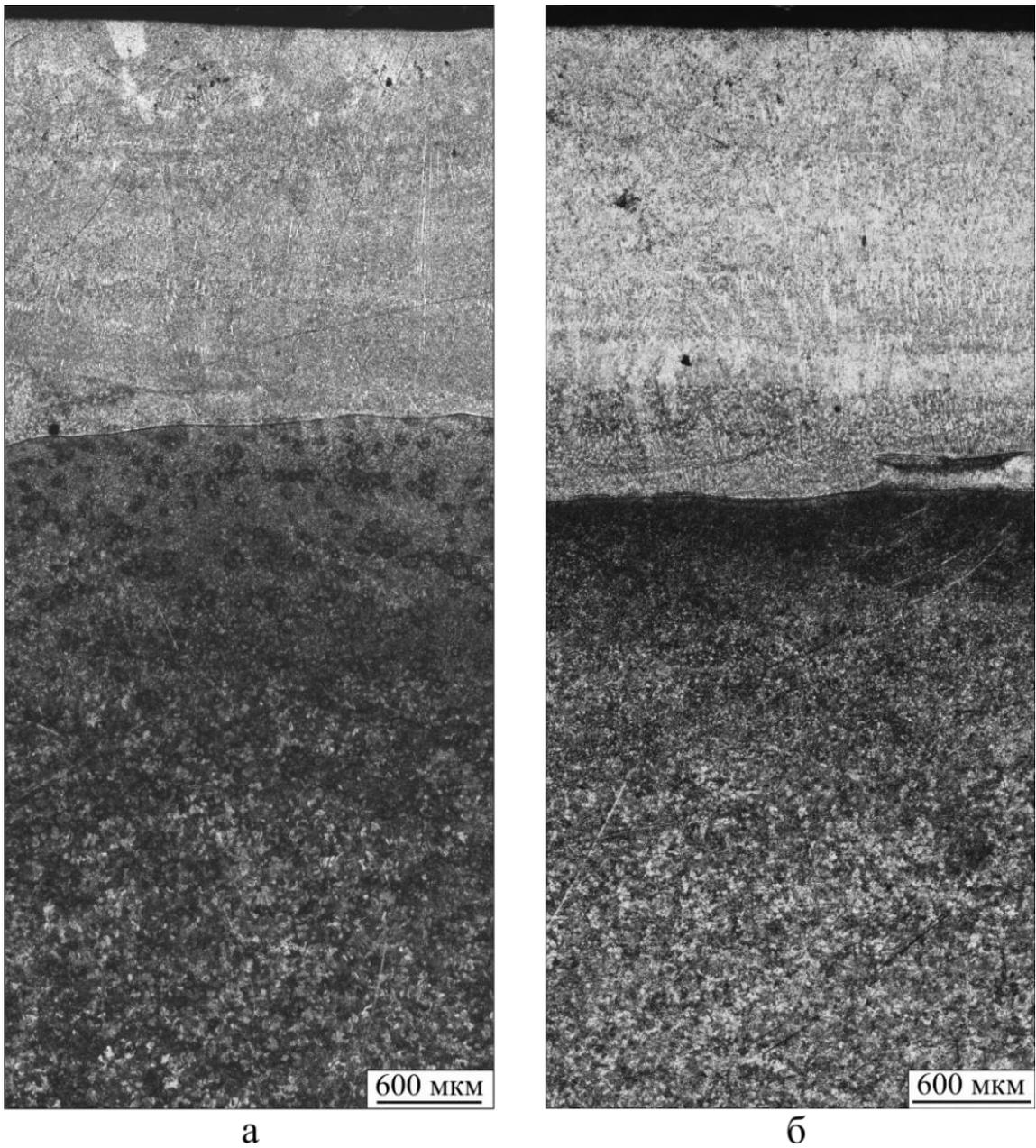


Рисунок 3.4 – Поперечное сечение поверхностно упрочненных образцов (серия образцов 3): а – «ПН77_2 слоя», б – «ПН77_3 слоя»

3.2 Особенности строения поверхностно-упрочненных материалов, сформированных с использованием метода вневакуумной электронно-лучевой наплавки

Структурные исследования с использованием методов оптической металлографии, растровой электронной микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и 3D-сканирования позволили выявить характер влияния режимов вневакуумной электронно-лучевой наплавки самофлюсующегося никелевого сплава на структуру и фазовый состав поверхностно-упрочненных слоев.

Одним из основных достоинств метода рентгеновской компьютерной томографии является возможность реконструкции 3D-изображения и выявления дефектов (трещин, макропор, отслоений) в объеме исследуемых материалов. На рисунке 3.5 приведены результаты 3D-реконструкции образца с наплавленным слоем, сформированным за два прохода (режим 11, «ПН77_2 слоя», табл. 2.2). Наблюдаемый на изображениях слабый контраст является результатом разбавления самофлюсующегося сплава системы *Ni-Cr-Si-B* железом из основы (рисунок 3.5 – в, е).

Пример трещины, зафиксированной методом реконструкции 3D-изображения, показан на рисунке 3.5 а. Появление дефектов такого рода обусловлено термическими напряжениями, возникающими в результате многократного воздействия пучка электронов. На границе между первым и вторым наплавленными слоями (рисунок 3.5 б) зафиксировано большое количество пор размером до 10 мкм. Причина этого явления обусловлена, вероятно, влиянием газов, адсорбированных на поверхности образца при формировании первого слоя.

Методом микрорентгеноспектрального анализа была оценена концентрация никеля, хрома и железа в многослойных материалах в направлении основного металла. Из рисунка 3.6 следует, что концентрация железа незначительно снижается в верхней части наплавленного слоя. То есть разбавление самофлюсующегося сплава наблюдается даже в верхнем (втором) слое, что соответствующим образом отражается на эксплуатационных свойствах поверхностно упрочненных материалов. Анализ полученных результатов позволил сделать вывод о том,

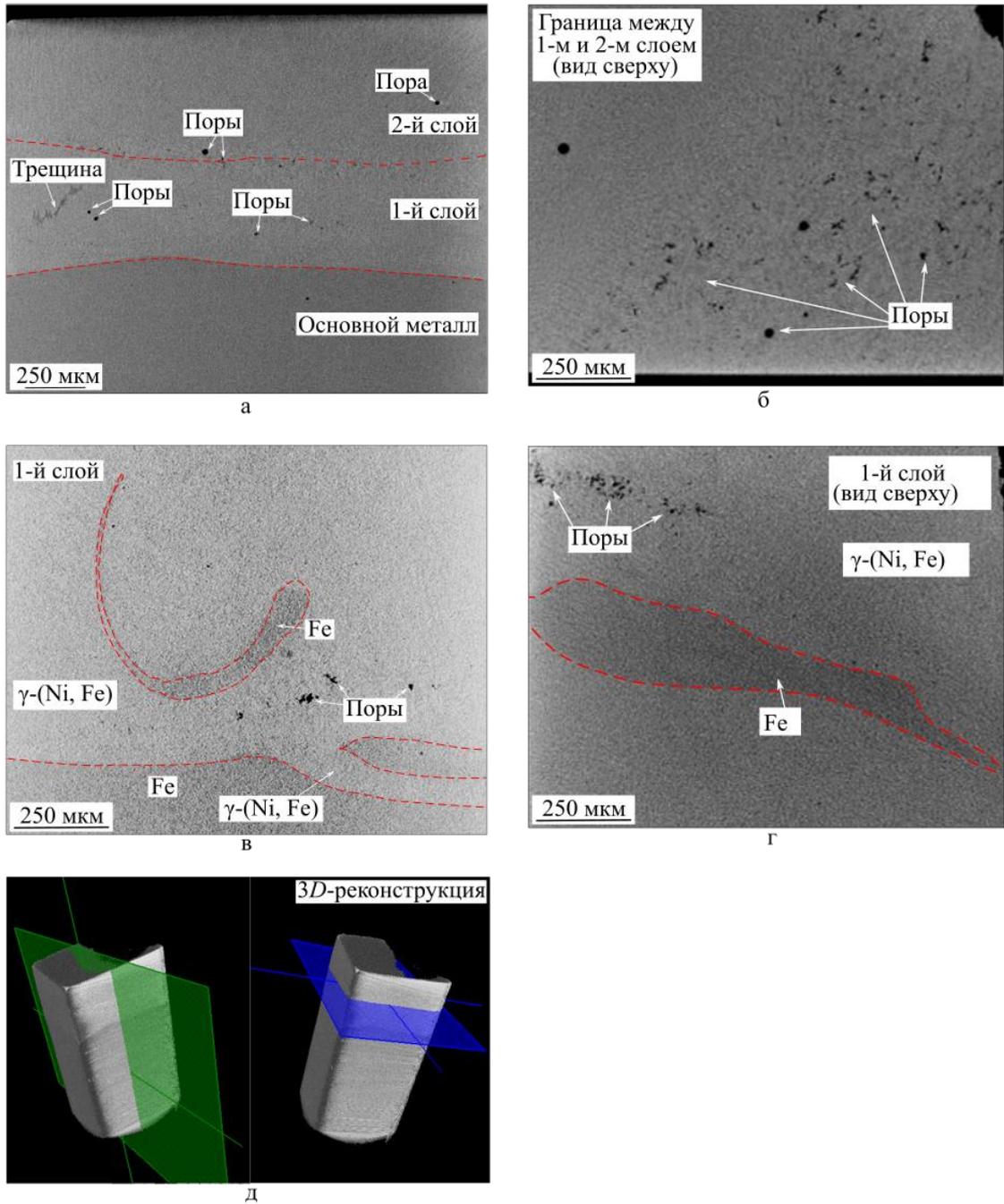


Рисунок 3.5 – 2D- (а-г) и 3D-реконструкция (д) поверхностно-упрочненного материала, сформированного методом многопроходной вневакуумной электронно-лучевой наплавки самофлюсующегося никелевого сплава на заготовки из низкоуглеродистой стали (образец 11, табл. 1). а, в – результаты сканирования по поперечному сечению, б, г – перемещение плоскости сканирования по глубине поверхностно-упрочненного материала.

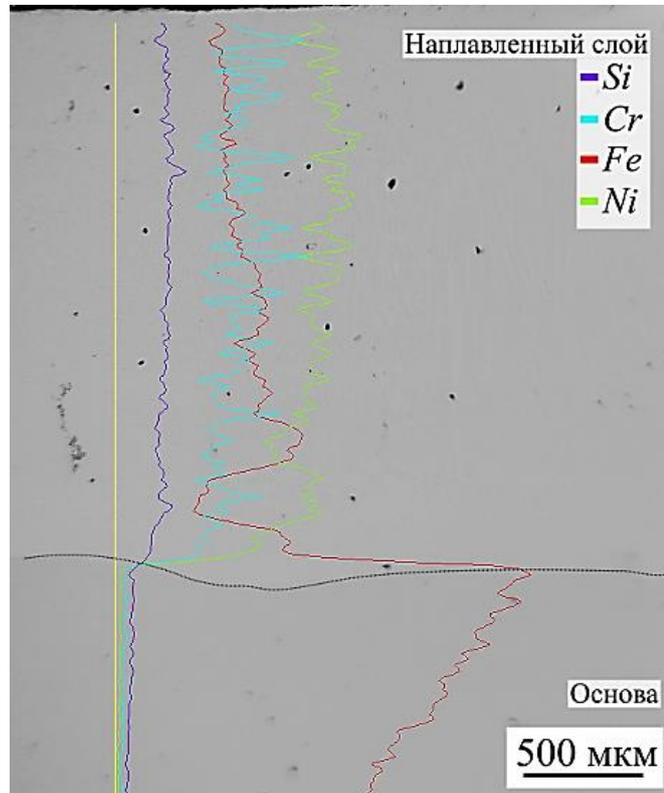


Рисунок 3.6 – Распределение химических элементов по глубине сечения наплавленных слоев, сформированных за два прохода методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки самофлюсующегося сплава системы $Ni-Cr-Si-B$

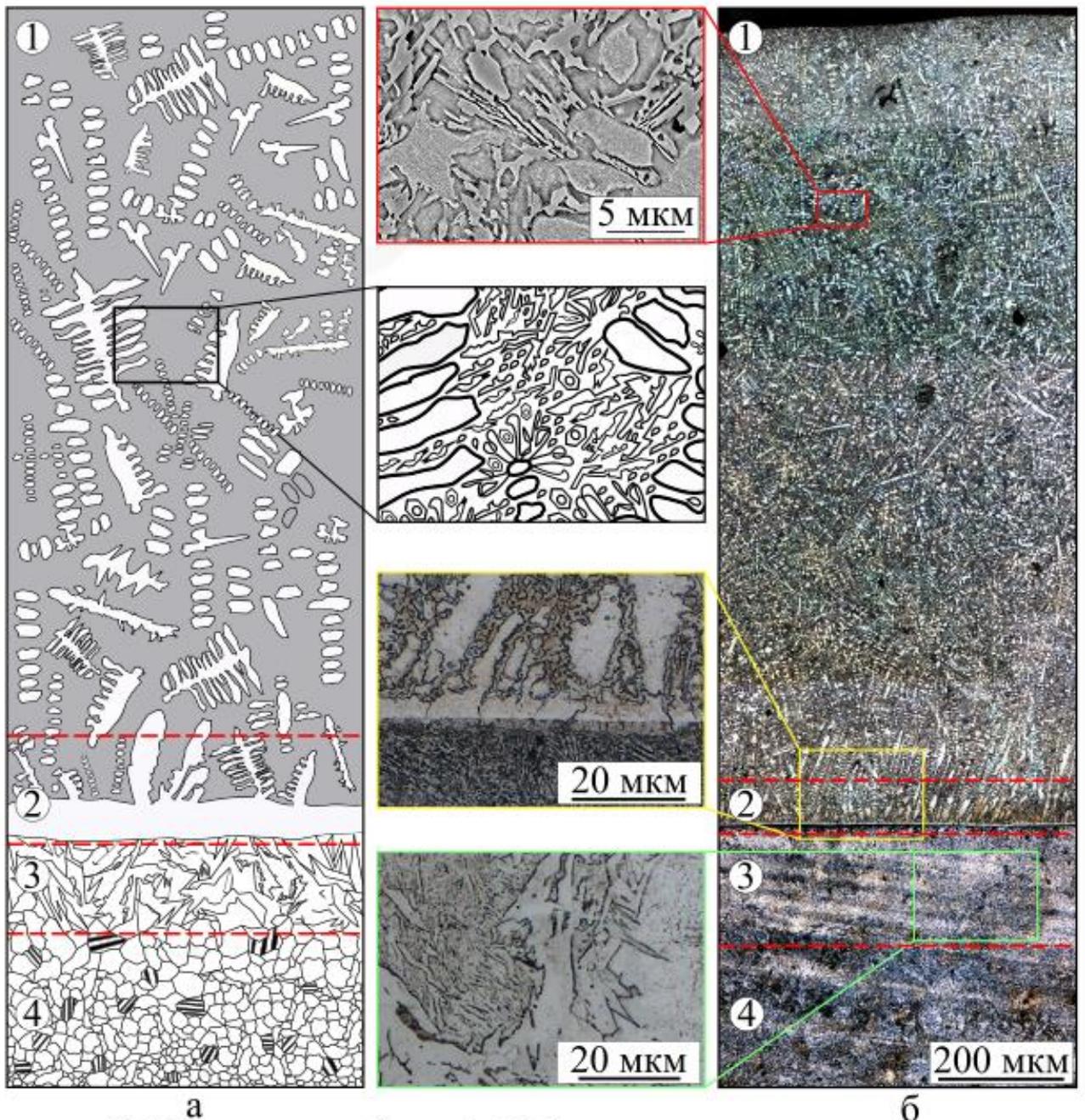
что формирование поверхностно-упрочненных материалов на основе самофлюсующегося сплава системы *Ni-Cr-Si-B* с использованием многократной электронно-лучевой наплавки не рационально.

Результаты металлографического анализа слоев, полученных по технологии наплавки релятивистским пучком электронов самофлюсующегося никелевого сплава на стальные заготовки, свидетельствуют о формировании структуры, характерной для слоев с литым строением. На типичном снимке микроструктуры (рисунок 3.7 б) и соответствующей ему схеме поверхностно упрочненного материала (рисунок 3.7 а) выделены четыре характерные области. Наплавленный слой (область 1) имеет структуру доэвтектического типа. Размер дендритных кристаллов твердого раствора достигает 100 мкм. По границам ячеек твердого раствора расположены эвтектические колонии.

При продвижении к границе с основным металлом размер и объемная доля дендритных кристаллов резко возрастает (область 2 на рисунке 3.7). Следует отметить, что оси первого порядка дендритных кристаллов преимущественно ориентированы перпендикулярно поверхности основного металла. На границе наплавленного слоя и основного металла наблюдается тонкая полоса твердого раствора толщиной 5–10 мкм. Детали строения данной области объясняются высокими скоростями процессов теплоотведения и кристаллизации расплава на границе наплавленного слоя и основного металла.

На рисунке 3.8 представлена микроструктура поверхностно-упрочненных слоев, сформированных при различных режимах электронно-лучевой наплавки самофлюсующегося никелевого сплава на пластинах из низкоуглеродистой стали. Объемная доля твердого раствора в наплавленном слое возрастает с увеличением вводимой удельной поверхностной энергии.

Методом точечного анализа Глаголева была определена объемная доля твердого раствора в наплавленных слоях. Кривые зависимостей объемной доли твердого раствора от варьируемых параметров представлены на рисунке 3.9. С увеличением энергозатрат доля твердого раствора достигает 80 %.



- ① Наплавленный слой ③ Зона термического влияния
 ② Переходная зона ④ Основной металл

Рисунок 3.7 – Схема строения (а) и структура (б) поверхностно упрочненного материала (в поперечном сечении), сформированного наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава на заготовку из низкоуглеродистой стали пучком электронов, выведенным в воздушную атмосферу (образец № 3, табл. 2.3)

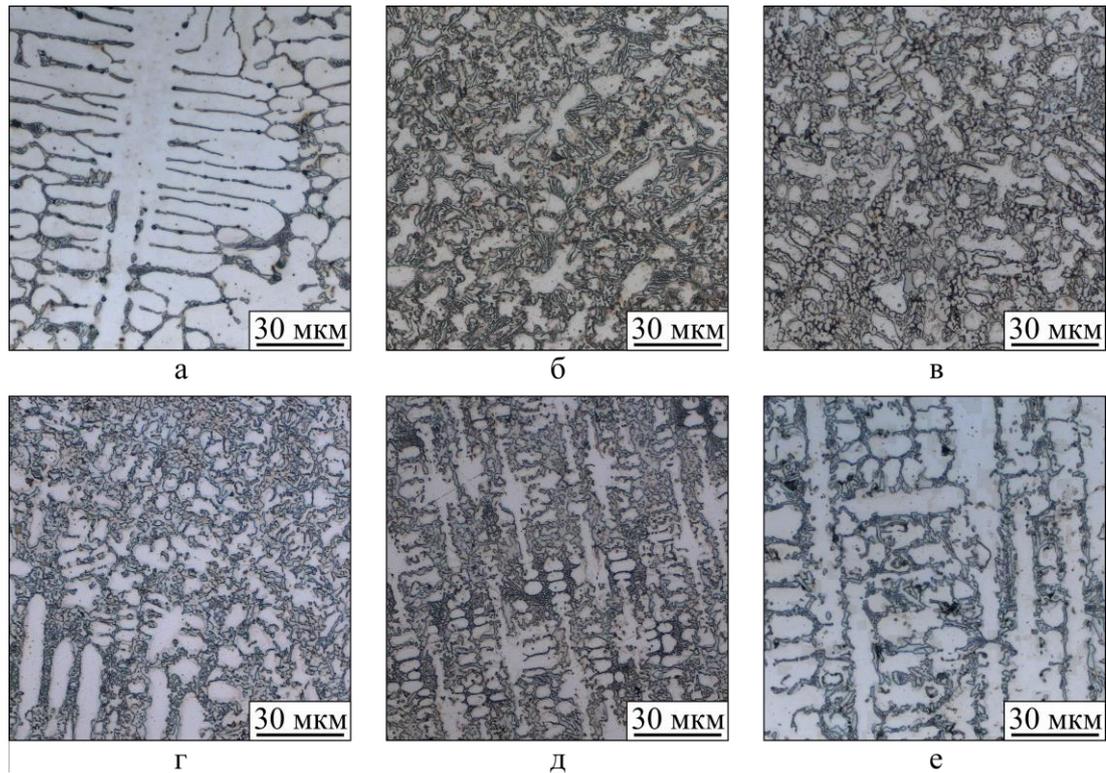


Рисунок 3.8 – Строение наплавленных слоев, зафиксированное методом световой микроскопии: а – «ПН77_V=10», б – «ПН77_V=15», в – «ПН77_V=20», г – «ПН77_I=23», д – «ПН77_I=25», е – «ПН77_I=27»

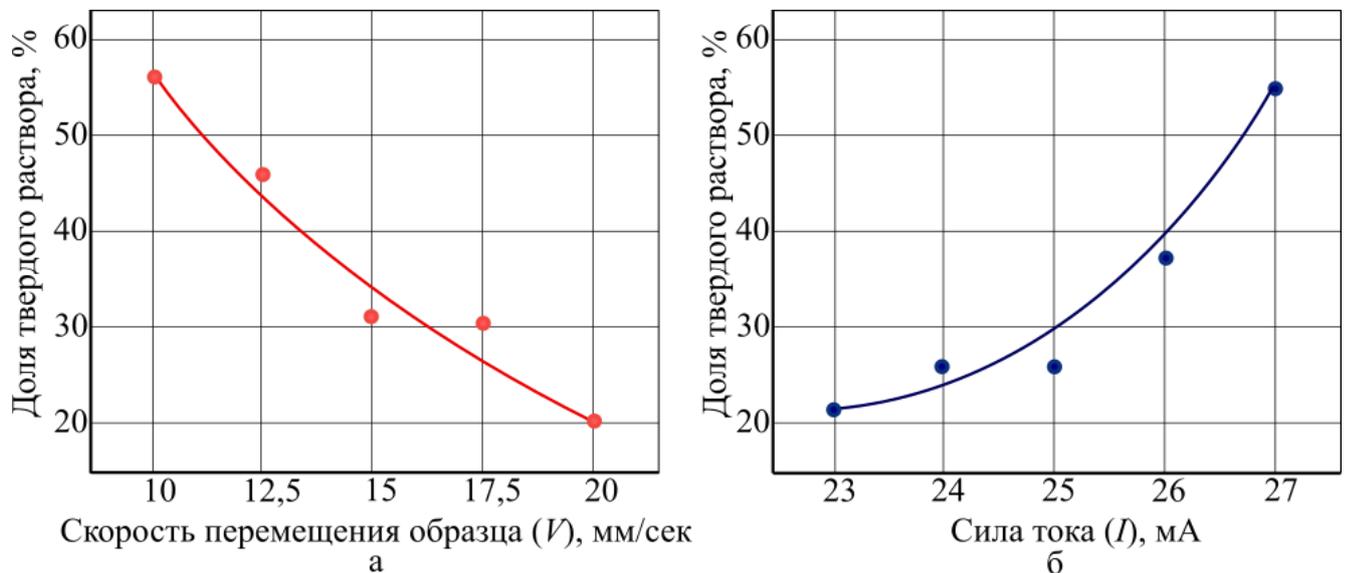


Рисунок 3.9 – Зависимость доли твердого раствора в наплавленном слое от скорости перемещения заготовки под электронным лучом (а) и величины тока пучка (б)

Методом рентгенофазового анализа установлено, что основной структурной составляющей наплавленных слоев является γ -твердый раствор (Ni, Fe). Данная фаза характеризуется решеткой типа ГЦК с периодом $a = 0,35296$ нм, относится к группе симметрии $Fm\bar{3}m$. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 3.10. Красным цветом указана штрих-дифрактограмма данной фазы согласно теоретическим данным кристаллографической базы *ICDD*. Из рисунка 3.10 б, можно сделать вывод о том, что для образца «ПН77_V=15» наблюдается несоответствие интенсивностей рефлексов γ -(Ni, Fe) теоретической и экспериментальной рентгенограмм. Данная особенность объясняется наличием текстуры в наплавленном слое.

Кроме того, зафиксировано смещение позиций рефлексов γ -(Ni, Fe) в сторону больших углов, что позволяет сделать вывод об уменьшении параметра решетки по сравнению с данными кристаллографической базы *ICDD*. Известно, что параметр элементарной ячейки a для никеля составляет 0,352 нм, а для железа 0,364 нм. Таким образом, полученные результаты подтверждают, что в поверхностном слое образца «ПН77_V=20» содержится меньшая доля железа по сравнению с образцами «ПН77_V=15» и «ПН77_V=10». Кроме фазы γ -(Ni, Fe) в структуре материалов зафиксировано наличие боридов железа Fe_2B (кристаллизуется в тетрагональной сингонии, $I4/mcm$) и хрома CrB (кристаллизуется в ромбической сингонии, $Cmcm$). Отсутствие других упрочняющих фаз может быть объяснено растворением легирующих элементов в матрице твердого раствора. Следует иметь в виду, что методом рентгенофазового анализа проблематично фиксировать упрочняющие соединения, доля которых не превышает 5 %.

Микротвердость наплавленных слоев оценивали по методу восстановленного отпечатка в соответствии с ГОСТ 9450-76. Измерения проводили в поперечных сечениях образцов в направлении от поверхности наплавленного слоя к основному материалу. Данные дюрOMETрических испытаний материалов с наплавленными слоями, сформированными по трем отмеченным в таблице 2.2 сериям экспериментов приведены на рисунках 3.11–3.13. Установлено, что технологические параметры наплавки оказывают существенное влияние на уровень микротвердости

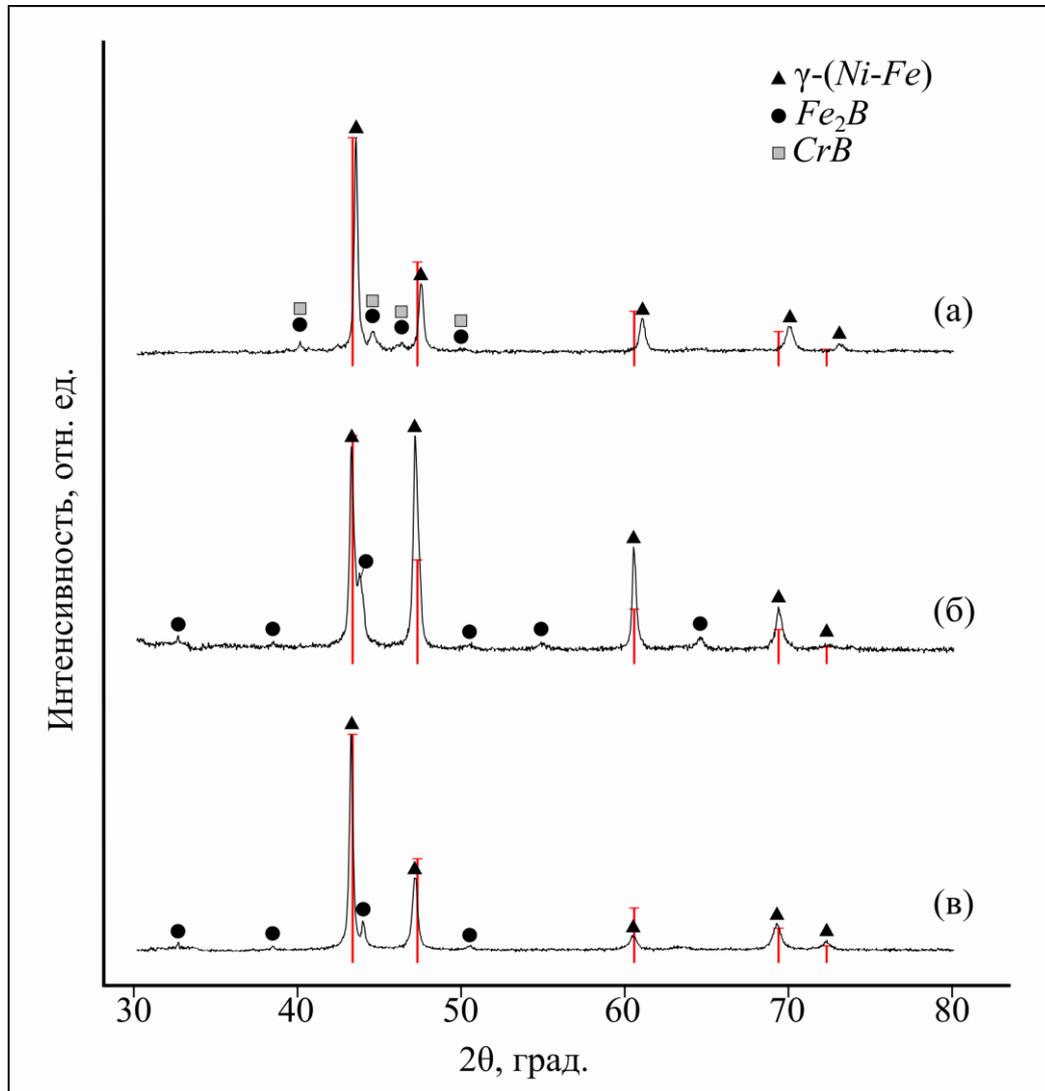


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы слоев, сформированных при различных режимах вневакуумной электронно-лучевой наплавки самофлюсующегося сплава на заготовки из низкоуглеродистой стали: а – «ПН77_V=10», б – «ПН77_V=15», в – «ПН77_V=20»

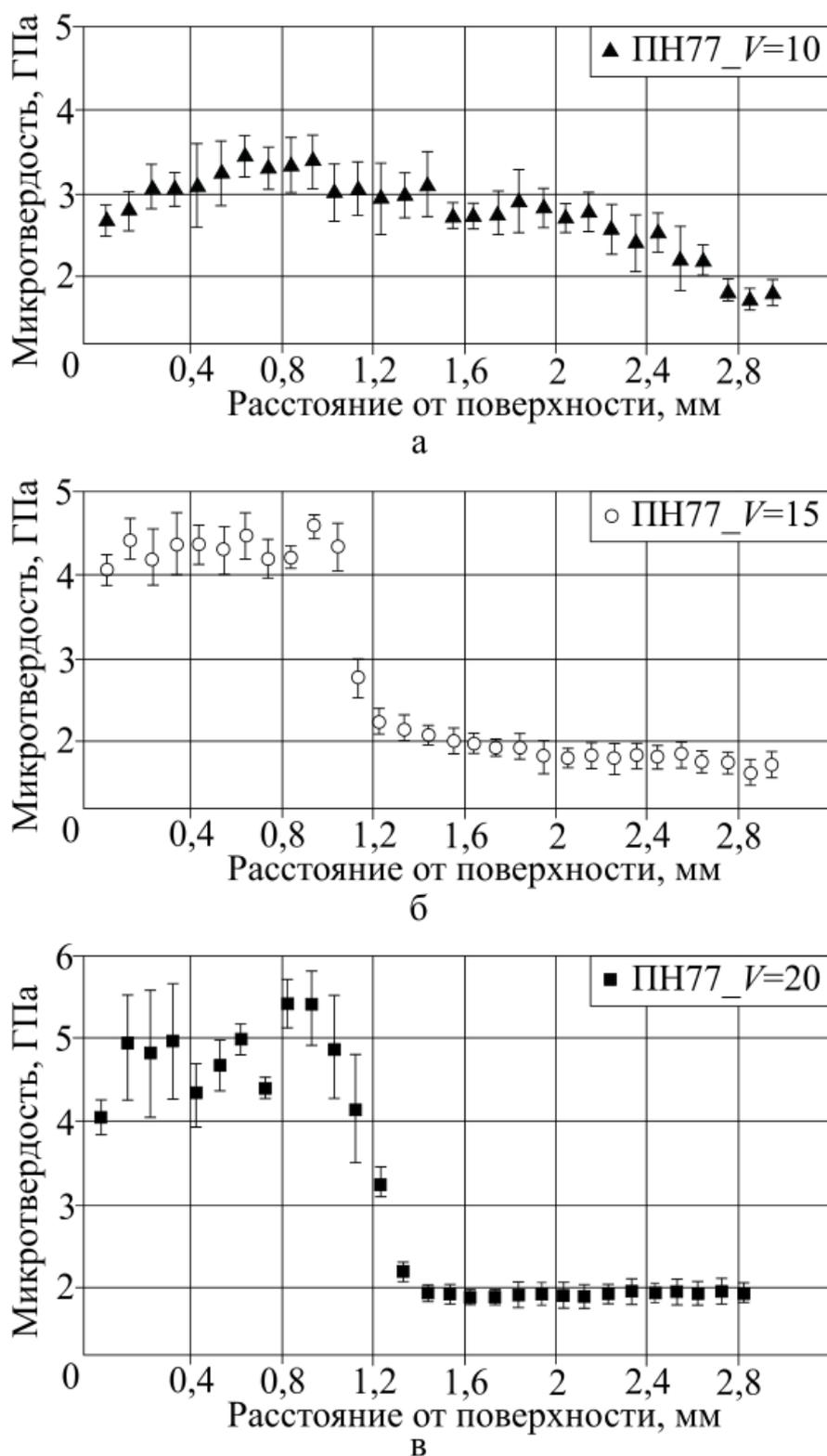


Рисунок 3.11 – Распределение микротвердости по глубине поверхностно-упрочненных материалов, сформированных в процессе наплавки самофлюсующегося никелевого сплава на стали при различных значениях скорости перемещения электронного луча. а – 10 мм/с, б – 15 мм/с, в – 20мм/с

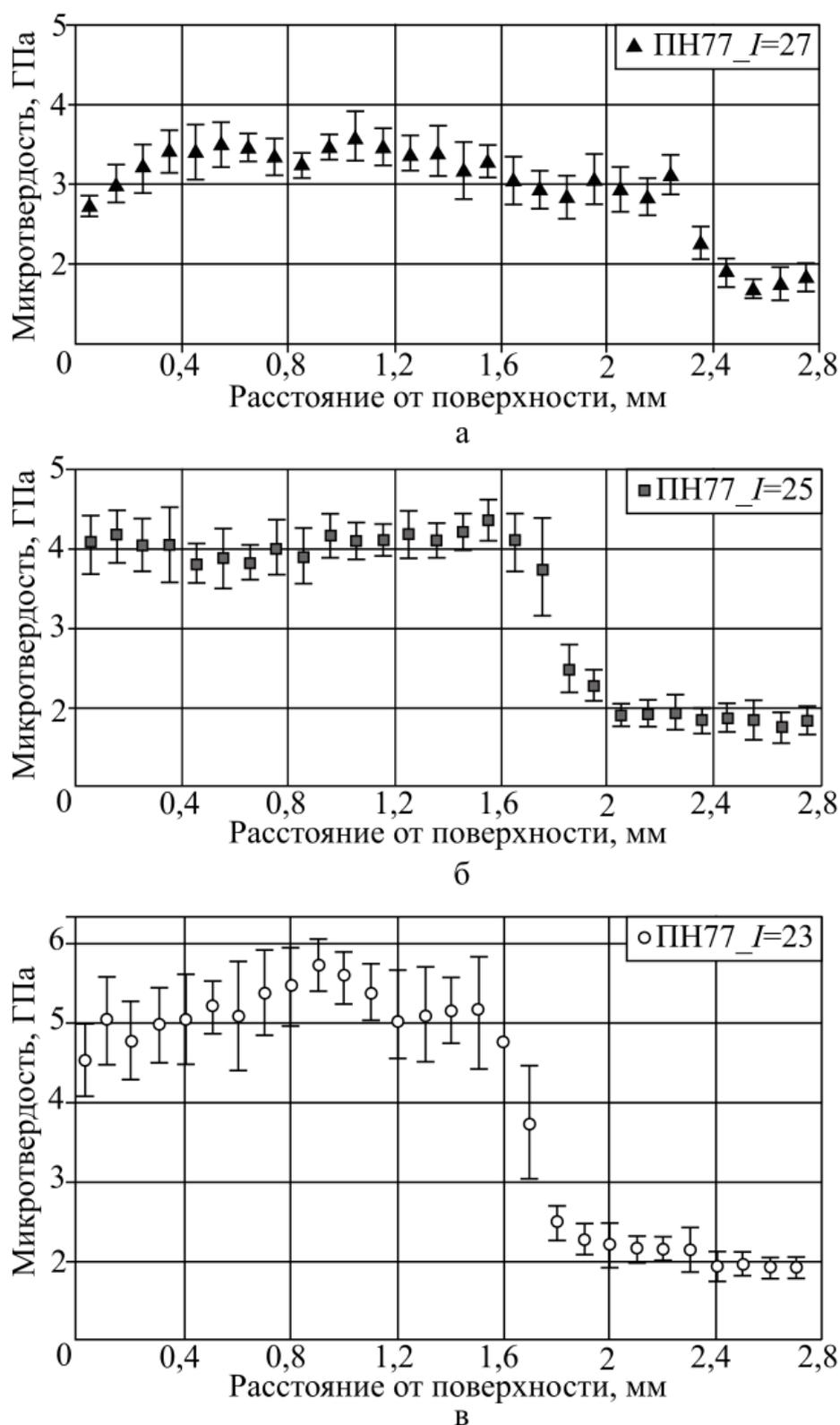


Рисунок 3.12 – Распределение микротвердости по глубине поверхностно-упрочненных материалов, сформированных в процессе наплавки самофлюсующегося никелевого сплава на стали при различных значениях тока пучка: а – 27 мА, б – 25 мА, в – 23 мА

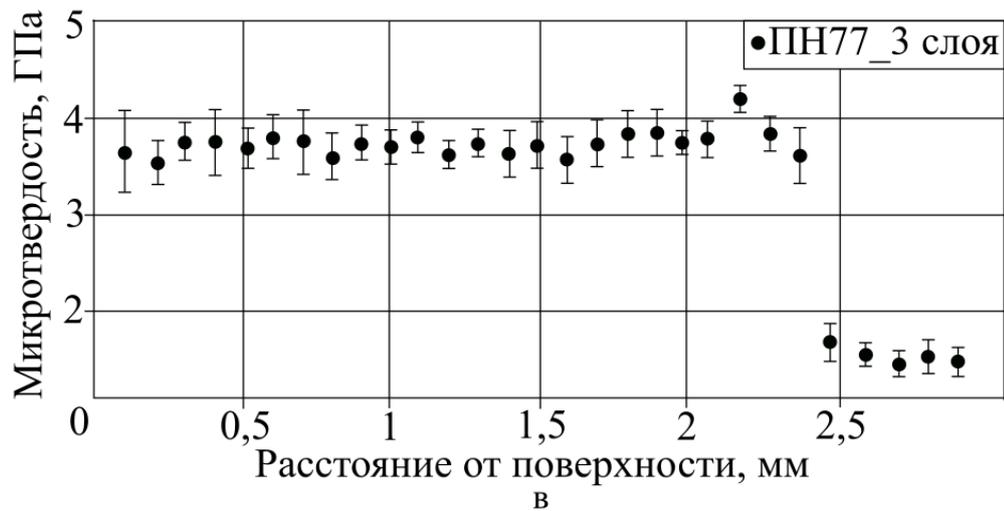
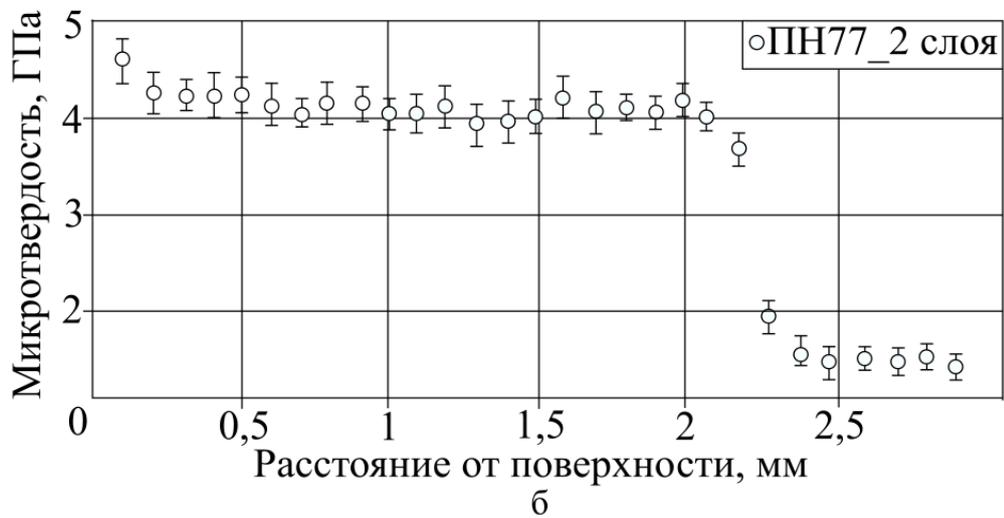
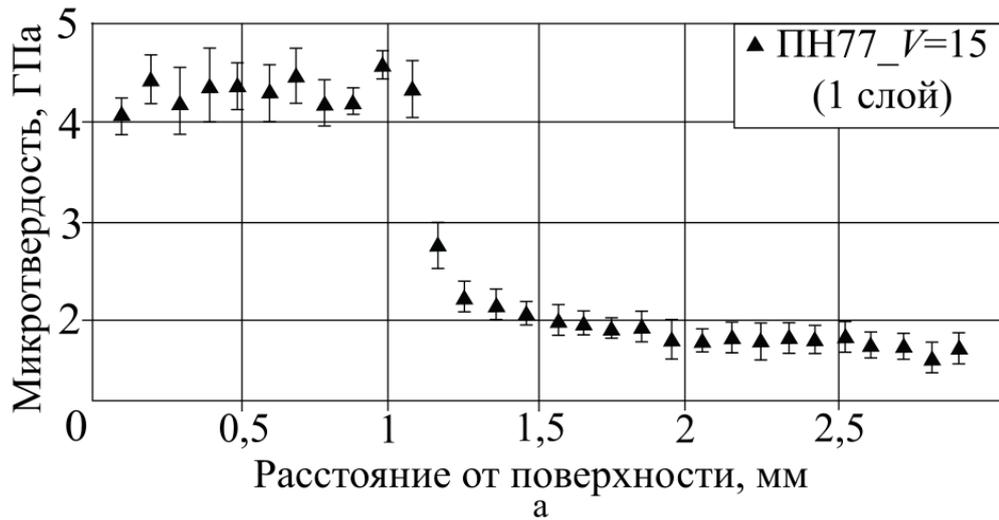


Рисунок 3.13 – Распределение микротвердости по глубине поверхностно-упрочненных материалов, сформированных при одно- и многопроходной наплавке самофлюсующегося никелевого сплава на стальной заготовке: а – 1 слой, б – 2 слоя, в – 3 слоя

упрочненных слоев. Так, увеличение энерговложения, а, следовательно, степени обогащения наплавленного слоя железом из основного металла приводит к снижению значений микротвердости до 2,5–3,5 ГПа, т.е. до уровня, который незначительно превышает микротвердость основного материала (1,8–2,2 ГПа). Уровень твердости слоев, сформированных при наплавке с меньшей степенью энерговложения (режимы 3–8, табл. 2.2), находится в диапазоне 4,0–5,6 ГПа. Микротвердость слоев, сформированных за два и три прохода, находится в том же диапазоне, что и для материалов, сформированных за один проход (рисунок 3.13).

Отсутствие трещин, равномерность наплавки, высокий уровень микротвердости поверхностных слоев, сформированных по режиму 3 (табл. 2.2.), позволили рекомендовать его как наиболее рациональный. Наплавка слоев на основе *Ni-Cr-Si-B*-сплава, упрочненных *Nb*-содержащими соединениями, была реализована по указанному выше режиму.

3.3 Выводы

1 Технология вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошка самофлюсующегося сплава системы *Ni-Cr-Si-B* позволяет формировать высококачественные слои толщиной до 2 мм на заготовках из низкоуглеродистой стали. Режимы обработки, характеризующиеся низким уровнем энерговложения (< 4 кДж/см²), не обеспечивают условия для равномерного смачивания основного материала расплавом. Наплавка по режимам с высокой степенью энерговложения (5–7 кДж/см²) также не рациональна из-за значительного разбавления наплавленных слоев основным металлом.

2. Последовательная наплавка нескольких слоев самофлюсующегося никелевого сплава сопровождается формированием высокого уровня термических напряжений, а также проявлением склонности материала к разрушению и по этой причине не может быть принята в качестве рационального технологического решения. Высокая пористость на межслойных границах, обусловленная выходом газов, адсорбированных на поверхности образца при формировании предыдущего слоя,

негативно отражается на уровне эксплуатационных характеристик полученных материалов.

3. Наиболее качественные *Ni-Cr-Si-B* слои формируются при следующих параметрах наплавки: ток пучка (I) – 25 мА, скорость перемещения заготовки относительно электронного пучка (V) – 15 мм/с. Удельная поверхностная энергия, соответствующая этим параметрам электронно-лучевой обработки, составляет 4,67 кДж/см², степень разбавления наплавленного слоя основным металлом достигает ~ 60 %.

4 Основной структурной составляющей при наплавке самофлюсующегося сплава на стальные заготовки является γ -твердый раствор на основе никеля, железа. По границам ячеек твердого раствора расположены эвтектические колонии. Объемная доля эвтектической составляющей для режима, выбранного в качестве базового и использованного для наплавки сложных порошковых композиций, составляет ~ 45 %. Функцию упрочняющих фаз выполняют бориды типа Fe_2B и CrB . Уровень микротвердости поверхностно-упрочненного материала, сформированного при реализации базового режима электронно-лучевой обработки, составляет ~ 4,5 ГПа.

4 СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ «САМОФЛЮСУЮЩИЙСЯ НИКЕЛЕВЫЙ СПЛАВ – НИОБИЙ - БОР» НА ЗАГОТОВКИ ИЗ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Одна из основных задач диссертационной работы была связана с установлением влияния состава и структуры на комплекс свойств исследуемых материалов. Для изучения структурно-фазовых преобразований, происходящих в процессе наплавки релятивистским электронным пучком порошковых смесей самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора на заготовки из низкоуглеродистой стали, были использованы методы рентгенофазового анализа, световой металлографии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. С использованием средств рентгеновской компьютерной томографии (*X-ray computed tomography*) оценивали наличие макродефектов по объему материалов с наплавленными слоями.

4.1 Рентгенофазовый анализ наплавленных слоев

Одним из основных факторов, оказывающих влияние на структуру поверхностных слоев, является химический состав наплавляемой порошковой смеси. Высокая мощность концентрированного электронного пучка позволяет при воздействии его на заготовку достигать высоких температур, что обеспечивает плавление тугоплавких металлов и соединений на их основе. Для формирования дополнительных упрочняющих соединений в объеме наплавленных слоев в порошковые смеси вводили ниобий и бор.

Соотношение между ниобием и бором выбирали таким образом, чтобы в процессе кристаллизации наплавляемых слоев формировался диборид ниобия (NbB_2). Хром и углерод, входящие в состав промышленного самофлюсующегося сплава ПН77Х15СЗР2, а также железо, поступающее в расплав из основного металла, также оказывали существенное влияние на фазовый состав наплавленных слоев.

Анализ рентгенограмм поверхностных слоев, полученных с использованием технологии наплавки релятивистскими пучками электронов самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора, взятых в различных весовых соотношениях, показал, что основными фазами, присутствующими в материалах, являются γ -твердый раствор на основе никеля и железа, карбид ниобия NbC , борид железа Fe_2B , а также карбид хрома $Cr_{23}C_6$. Полученные рентгенограммы приведены на рисунке 4.1.

Многообразие структурных составляющих в наплавленных слоях объясняется набором легирующих элементов, способных к образованию стабильных и метастабильных соединений, а также существенным отклонением температурно-временных условий кристаллизации от равновесных.

Для всех сформированных слоев характерным является наличие соединений, обогащенных железом (γ - (Ni, Fe) , Fe_2B , а также сложного карбида $(Cr, Fe)_{23}C_6$. Разбавление материалов железом оказывает существенное влияние на параметры решетки твердого раствора и легированного карбида хрома, что выражается в смещении рефлексов от позиций, характерных для сплавов в отсутствие железа.

Сравнение экспериментальных результатов с теоретическими данными кристаллографической базы *ICDD* выявило смещение пиков γ - $(Ni-Fe)$ в сторону меньших углов, а также несоответствие распределения интегральных интенсивностей рефлексов. Вышеуказанные особенности свидетельствуют об увеличении параметра решетки a (с $3,5238 \text{ \AA}$ до $3,578 \pm 0,005 \text{ \AA}$ в соответствии с данными базы *ICDD*) и наличии направленной ориентации зерен твердого раствора.

Анализ рентгенограмм наплавленных слоев показал, что диборид ниобия NbB_2 формируется при содержании в наплавочной смеси более 15% смеси порошков $(Nb-B)$ (рисунок 4.1 в – д).

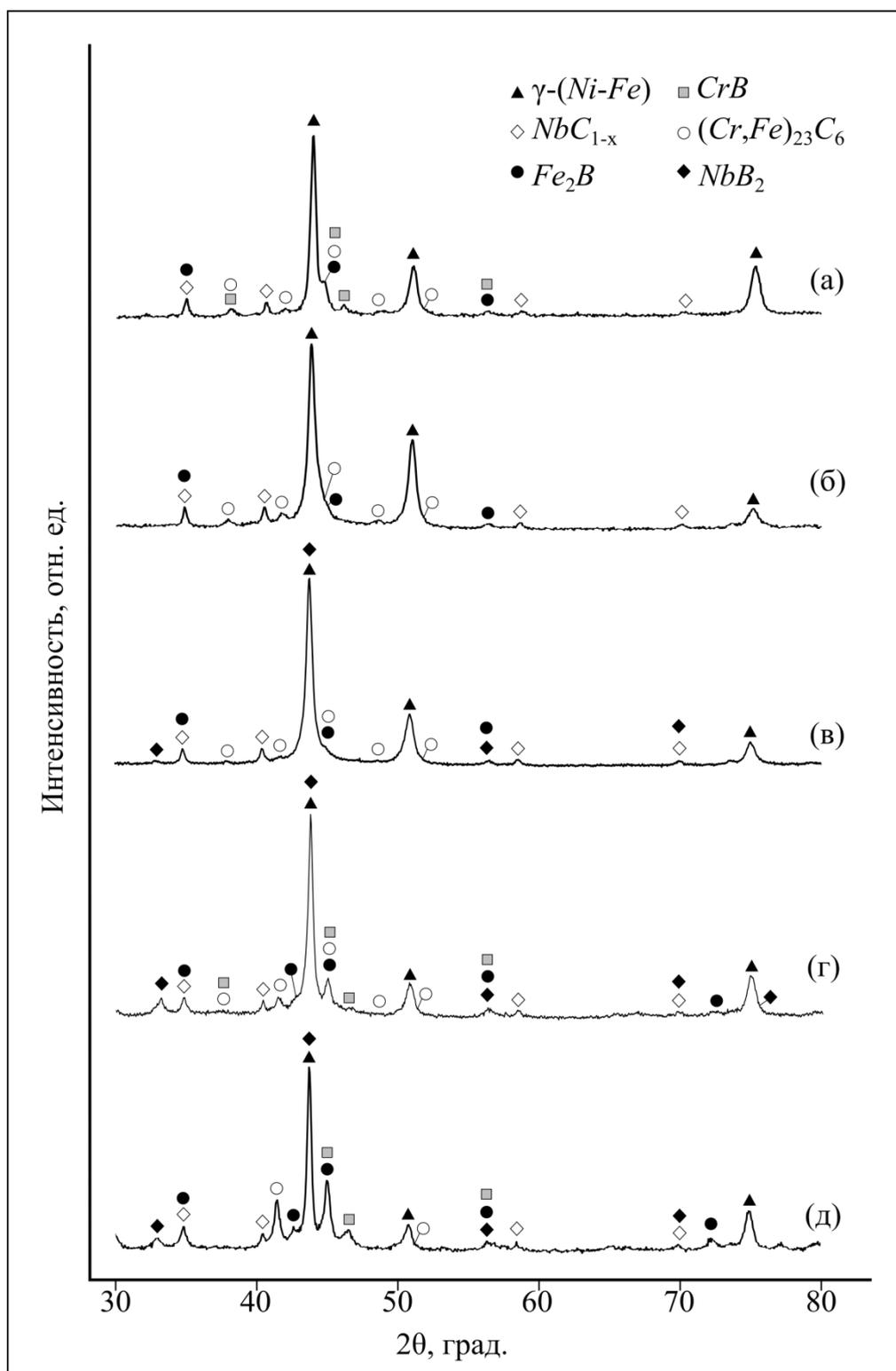


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы поверхностных слоев, сформированных на заготовках из низкоуглеродистой стали методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с ниобием и бором: а – ПН77 + 5 %($Nb-B$), б – ПН77 + 10 %($Nb-B$), в – ПН77 + 15 %($Nb-B$), г – ПН77 + 35 %($Nb-B$), д – ПН77 + 40 %($Nb-B$)

4.2 Структурные исследования поверхностно-упрочненных материалов, полученных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора

Анализ наплавленных материалов методом рентгеновской компьютерной томографии свидетельствует об отсутствии трещин, пор и отслоений в объеме исследуемых материалов. На рисунке 4.2 приведена 3D-реконструкция образца с наплавленным слоем, сформированным наплавкой самофлюсующегося *Ni-Cr-Si-B* сплава в сочетании с 40 вес. % смеси (*Nb-B*). Упрочняющие частицы (более светлые включения на рисунке 4.2 в, г) распределены равномерно по всей глубине наплавленного слоя. Зафиксированы сплавленные агрегаты на основе *Nb*-содержащих частиц.

Толщина наплавленных слоев составляет 1100–1500 мкм. Одна из причин уменьшения глубины проплавления связана с высокой температурой плавления входящих в порошковые смеси ниобия и бора. Железо, поступившее из основного металла, входит в γ -твердый раствор, а также в образующиеся при наплавке карбиды и бориды. По сравнению с материалом, полученным при наплавке чистого самофлюсующегося сплава, обработка по тем же режимам электронным пучком смеси «*Ni-Cr-Si-B + Nb + B*» сопровождается двукратным снижением степени разбавления основным металлом (СР, %), вычисленной в соответствии с расчетными формулами 2.2 и 2.3. Так, для образцов, сформированных наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с 10–40 % смеси (*Nb-B*), степень разбавления не превышает 30 %.

На рисунке 4.3 приведены общий вид (а) и схема (б) поперечного сечения стальной заготовки с поверхностно упрочненным слоем (образец «ПН77+35 % (*Nb-B*)»). В структуре материалов, полученных при наплавке смеси самофлюсующегося сплава, ниобия и бора, можно условно выделить пять характерных зон. В верхней зоне (область 1 на рисунке 4.3), толщина которой варьируется от 300 до 500 мкм, наблюдается плотное скопление упрочняющих частиц различной формы. Морфология частиц варьируется от глобулярной до лепестковидной.

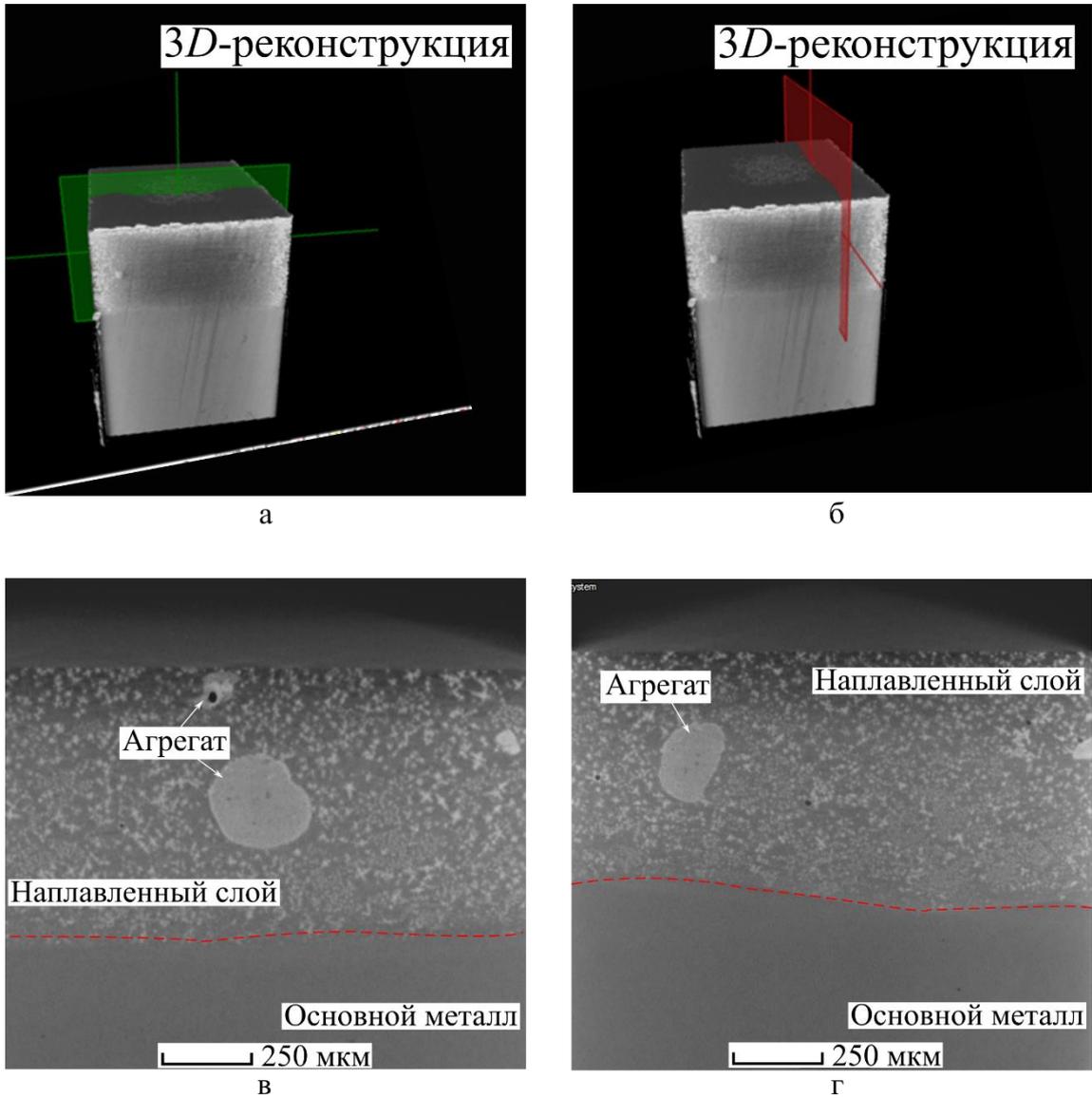


Рисунок 4.2 – 3D- (а, б) и 2D-реконструкция (в, г) образца «ПН77+40 % (Nb-B)» (табл. 2.3). На изображениях в и г представлены сечения, соответствующие покрашенным плоскостям на снимках а и б

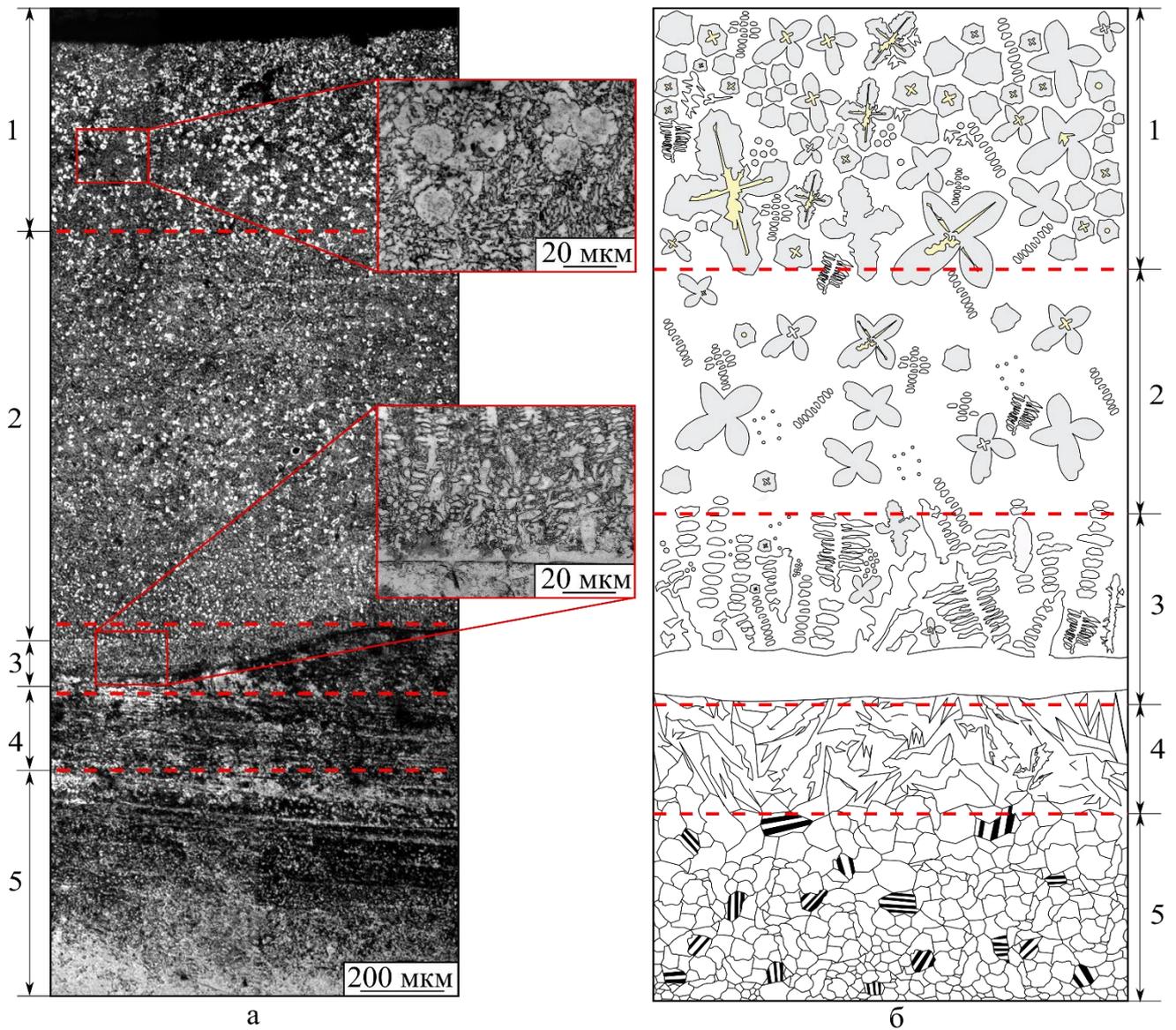


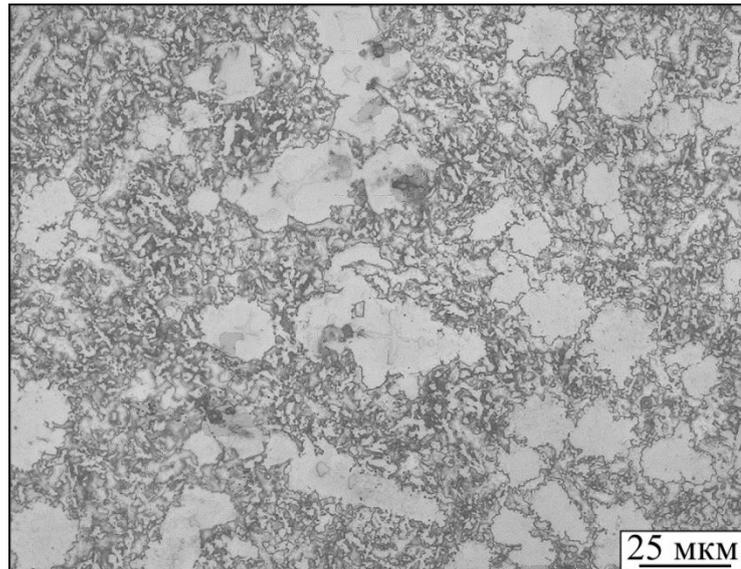
Рисунок 4.3 – Общий вид (а) и схема (б) поперечного сечения слоя, сформированного на пластине из низкоуглеродистой стали наплавкой порошковой смеси самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора пучком электронов, выведенным в воздушную атмосферу (образец № 13, табл. 3)

Их схематическое изображение и особенности строения приведены на схеме 4.3 б.

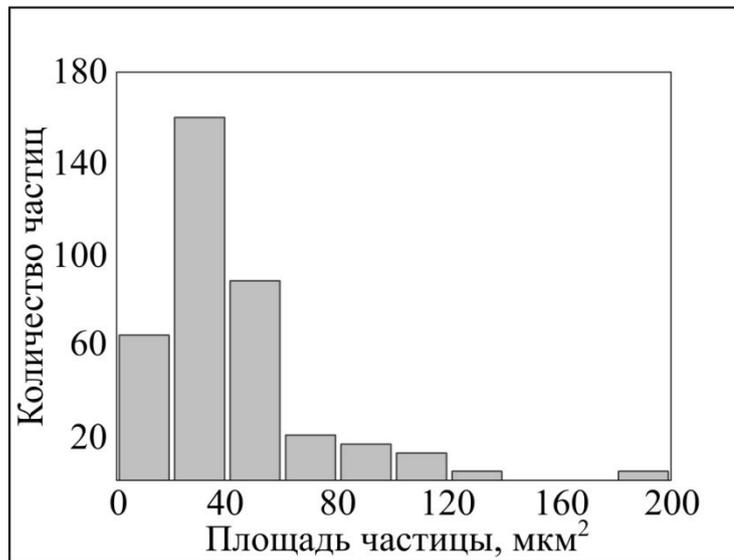
Оценку размеров частиц и их объемной доли в наплавленном слое выполняли с использованием программного комплекса *ImageJ*. Гистограмма распределения частиц по размерам приведена на рисунке 4.4 б. Размер наиболее крупных включений в области 1 достигает ~ 40 мкм. Объемная доля упрочняющих частиц в данной области составляет ~ 48 %. Пространство между частицами заполнено эвтектикой. Во второй области, толщина которой составляет от 800 до 1100 мкм, зафиксировано снижение объемной доли упрочняющих частиц. Доля эвтектической составляющей возрастает.

Вблизи границы с основным металлом концентрация упрочняющих частиц резко снижается. Основной структурной составляющей в этой области является твердый раствор никеля и железа в форме дендритных кристаллов (область 3 на рисунке 4.3 б). Объясняется это рядом факторов, среди которых следует отметить более высокую степень разбавления расплава приграничного слоя материалом основы, а также более высокими скоростями охлаждения материала приграничной области вследствие ускоренного теплоотвода вглубь заготовки. Толщина данной области достигает 50 мкм. Зоны термического влияния (область 4) и области основного металла (5), не подверженного термическому воздействию, по строению аналогичны образцам, полученным наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава без каких-либо добавок.

Влияние добавок ниобия и бора на особенности строения наплавленных материалов отражено на рисунке 4.5. В поверхностном слое образца «ПН77 + 5 % (Nb-B)» (рисунок 4.5 а) зафиксированы дисперсные частицы практически сферической формы, средний размер которых составляет ~ 1 мкм. Повышение доли ниобия и бора в порошковой насыпке до 10 и 15 вес. % приводит к увеличению размеров частиц и изменению их морфологии (рисунок 4.5 б, в). Наряду с частицами сферической формы в структуре формируются также включения размером 5–10 мкм, имеющие в поперечном сечении форму неправильных многогранников.



а



б

Рисунок 4.4 – Структура наплавленного слоя «ПН77+35% (*Nb-B*)» (а) и распределение значений площади упрочняющих частиц (б) распределение *Nb*-содержащих частиц по размерам

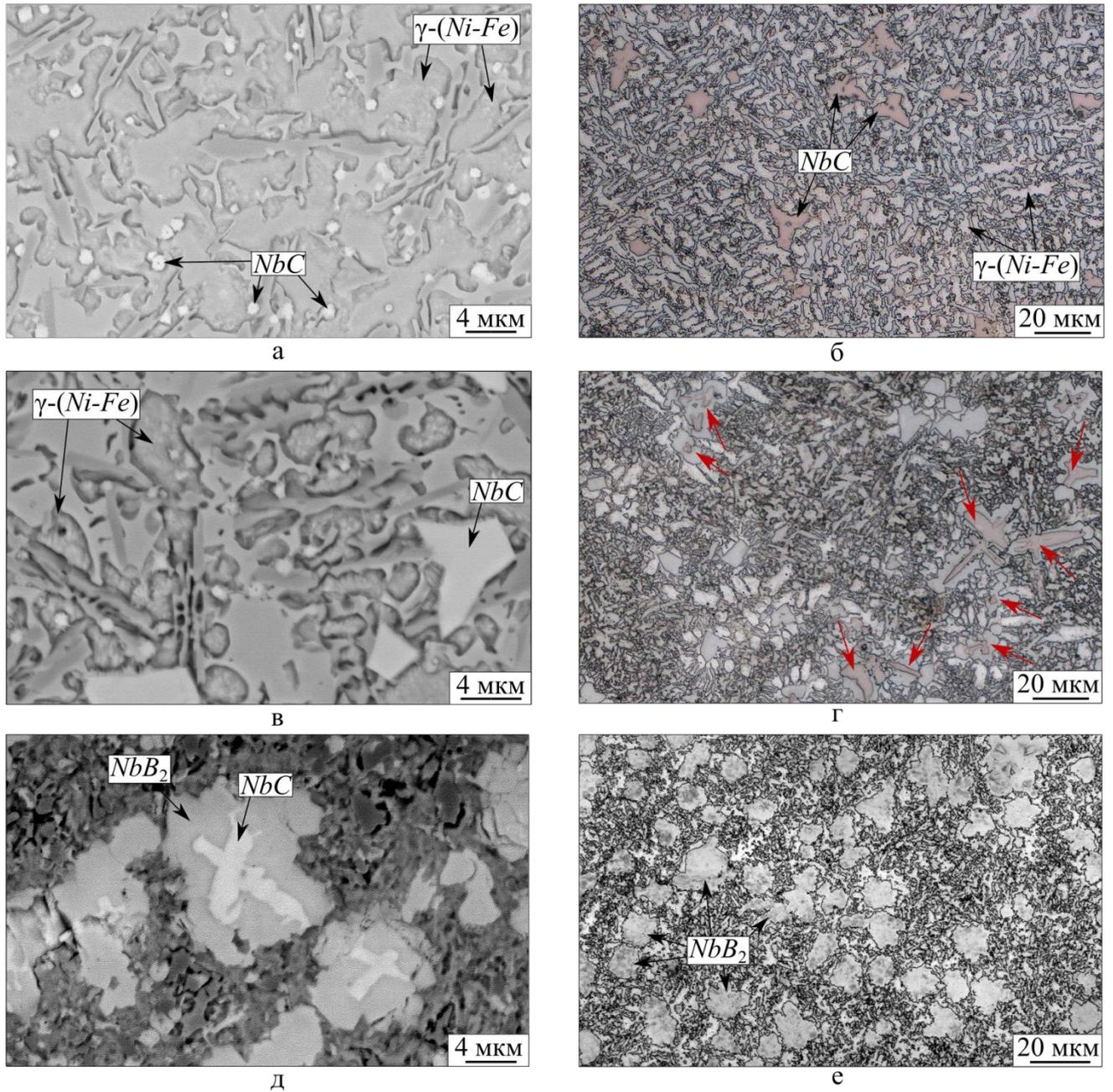


Рисунок 4.5 – Особенности строения поверхностно-упрочненных материалов, сформированных с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей самофлюсующего сплава, ниобия и бора: а – «ПН77 + 5 % ($Nb-B$)», б – «ПН77 + 10 % ($Nb-B$)», в – «ПН77 + 15 % ($Nb-B$)», г – «ПН77 + 30 % ($Nb-B$)», д – «ПН77 + 35 % ($Nb-B$)», е – «ПН77 + 40 % ($Nb-B$)»

Повышение доли смеси «*Nb-B*» до 30 вес. % и более приводит к значительным структурным преобразованиям наплавленных слоев. Так, в материалах с повышенным содержанием ниобия и бора обнаружены сложные по строению частицы (рисунок 4.5 г, отмечены стрелками). Анализируя их методами световой и растровой электронной микроскопии, можно четко выделить зону ядра и окружающей его оболочки. Различная травимость этих зон позволяет сделать вывод о двухфазном строении полученных при наплавке структурных образований. Внутренняя часть данных включений имеет характерное дендритное строение. На полученных снимках можно надежно показать направление осей возникших дендритов. Нарастающая на дендрит оболочка имеет неправильную форму. Пространство между анализируемыми композиционными включениями заполнено эвтектическими колониями.

Размер анализируемых двухфазных частиц составляет 5–20 мкм. Следует отметить, что с увеличением доли смеси «*Nb-B*» (30, 35, 40 вес. %) в порошковой насыпке размер и объемная доля частиц возрастает. Зависимость объемной доли композиционных включений от количества порошковой смеси ниобия и бора в наплавочной смеси представлена на рисунке 4.6. Детальные структурные исследования упрочняющих частиц показали, что с ростом доли смеси «*Nb-B*» до 40 вес. % наблюдается увеличение толщины внешней оболочки и уменьшение размера внутренней составляющей.

Учитывая, что температура кристаллизации карбида и диборида ниобия составляет 3600 °С и 3000 °С соответственно, можно сделать вывод, что первым из расплава выделяется карбид ниобия. Частицы *NbC* представляют собой центры кристаллизации, возникающие по всему объему наплавляемого слоя. Процесс роста первичных карбидов продолжается до того момента, пока температура не снижается до значений, при которых становится возможным выделение диборида ниобия *NbB₂* на поверхности раздела «*NbC* – расплав». Диборид ниобия выделяется в форме полиэдрической оболочки вокруг частиц *NbC*.

Согласно равновесной квазибинарной эвтектической системе, подробно рассмотренной авторами [122], в процессе эвтектической реакции происходит одновременное выделение карбида ниобия *NbC* и диборида ниобия *NbB₂* из жидкости (рисунок 4.7). На рисунке 4.8 схематически отображены стадии выделения

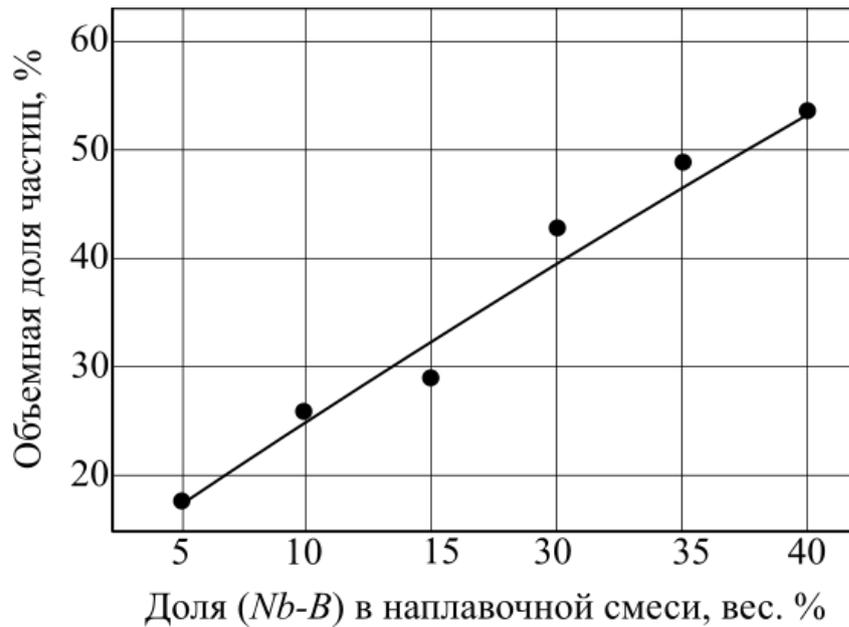


Рисунок 4.6 – Зависимость доли упрочняющих частиц в наплавленном слое от содержания смеси «Nb-B» в исходной порошковой насыпке

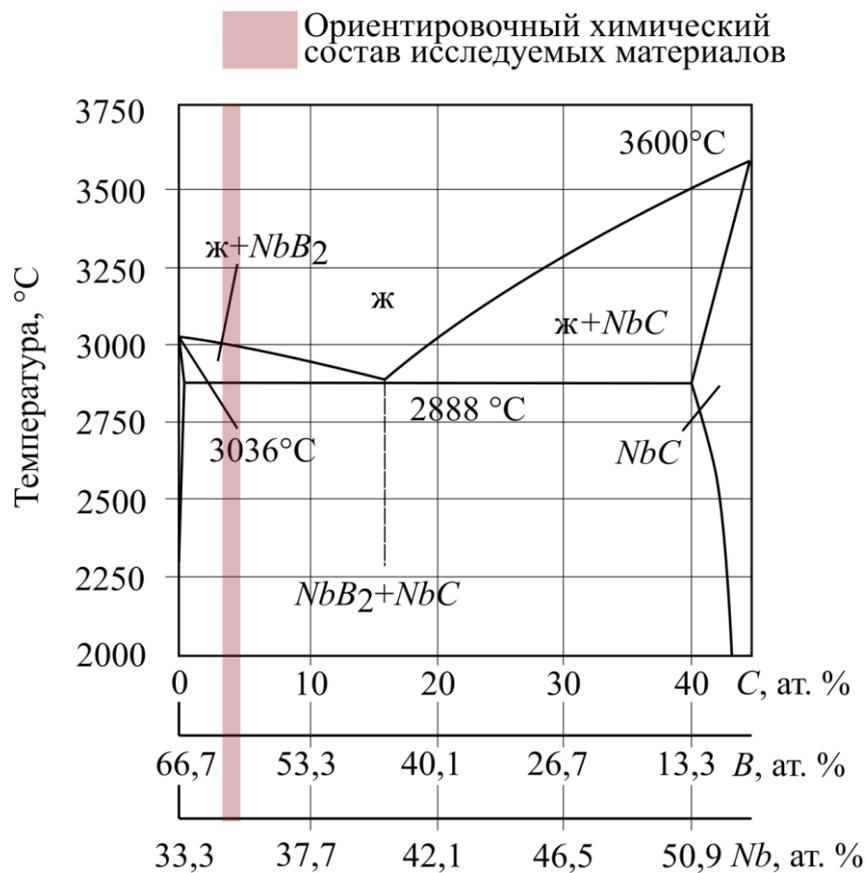


Рисунок 4.7 – Диаграмма состояния «NbB₂-NbC» [122]

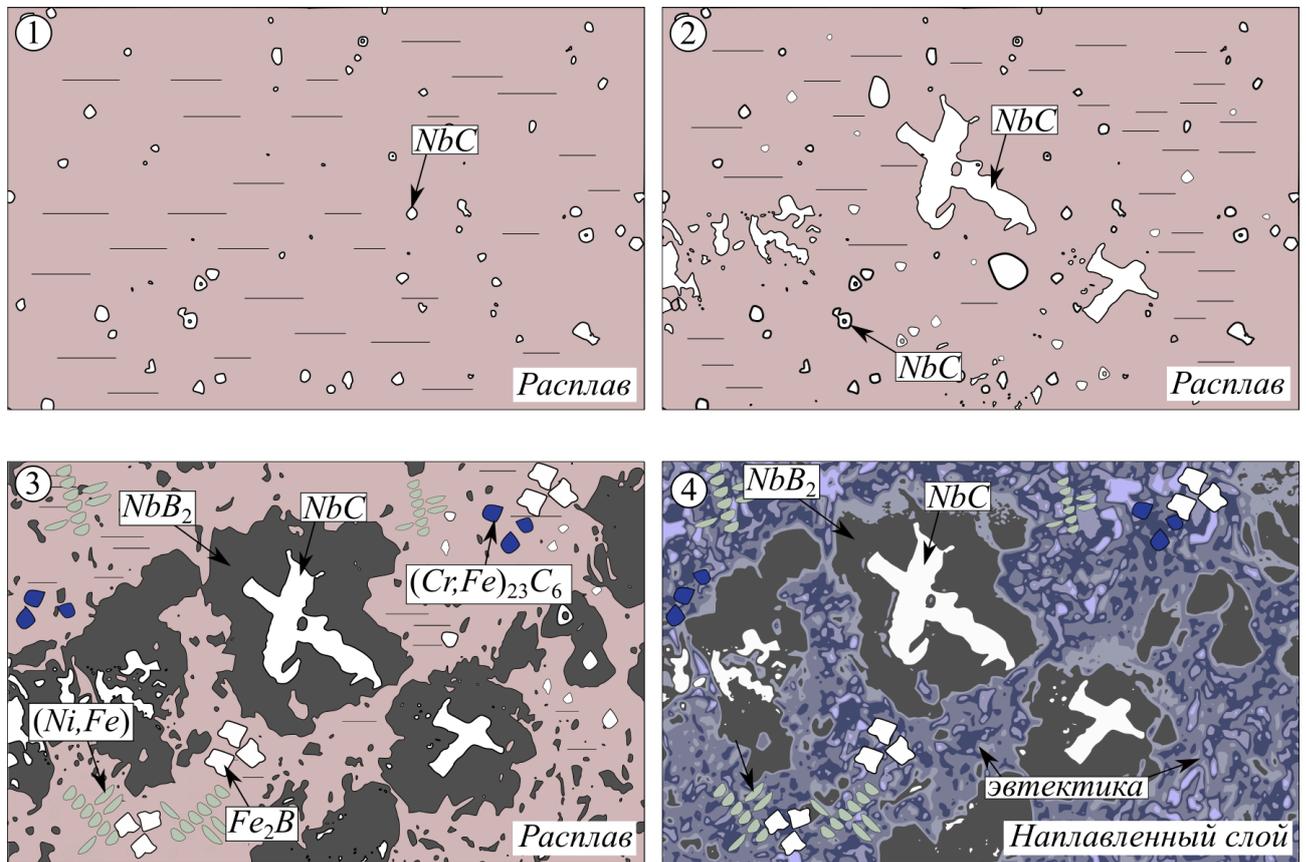


Рисунок 4.8 – Особенности кристаллизации слоев, сформированных наплавкой смеси порошков самофлюсующегося $Ni-Cr-Si-B$ -сплава, ниобия и бора

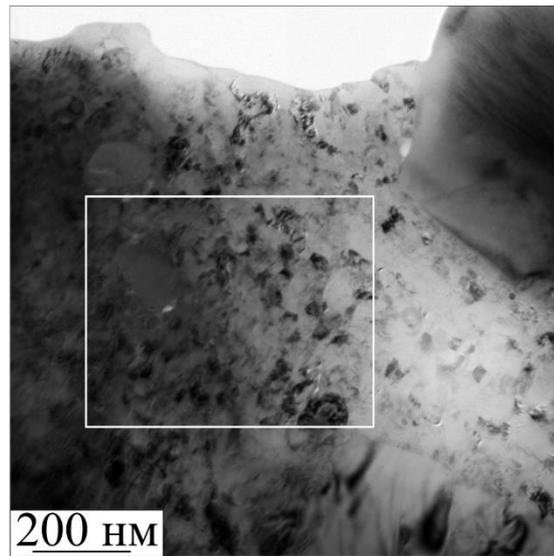
упрочняющих соединений в процессе охлаждения наплавляемого слоя. Наряду с выделением сложных по строению частиц формируются включения легированного карбида хрома и бориды железа. Кристаллизация железоникелевой матрицы происходит в последнюю очередь.

4.3 Исследование наплавленных слоев методами просвечивающей электронной микроскопии

Для анализа тонкой структуры сформированных слоев использовался метод просвечивающей электронной микроскопии в комбинации с дифракционным анализом и энергодисперсионным микрорентгеноспектральным анализом выбранных участков.

На рисунке 4.9 представлен участок γ -твердого раствора, элементный анализ которого показал, что его основными компонентами являются Ni и Fe . В связи с высоким сродством Nb и Cr к углероду и бору данные элементы были полностью израсходованы на образование химических соединений и не вошли в состав твердого раствора. Можно отметить, что соотношение железа и никеля в составе раствора близко к эквиатомному.

Анализ дифракционных картин, полученных от γ -фазы на основе никеля и железа, показал, что в матричной фазе развиваются процессы упорядочения. Твердый раствор $Ni-Fe$ в неупорядоченном состоянии имеет ГЦК структуру типа $A1$ и относится к пространственной группе симметрии (ПГС 225 ($Fm\bar{3}m$)). Однако в ряде работ авторами наблюдалось упорядочение атомов, которое может происходить двумя путями. Структура сплавов состава, близкого к Fe_3Ni (Ni_3Fe), трансформируется в менее симметричную упорядоченную сверхструктуру типа $L1_2$ (ПГС 221 – $Pm\bar{3}m$) [25, 123]. Такой тип решетки характерен для твердого раствора Cu_3Au , где атомы меди находятся в позициях Вайкоффа $3c$ (атомы, находящиеся в центре боковых граней кубической решетки), а золота – в позициях $1a$ (в вершинах элементарной ячейки). В рассматриваемой системе один из компонентов (никель или железо) занимают позиции $3c$, а другой – $1a$ (рисунок 4.10, б). Однако при изменении



<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Nb</i>
53,4	—	46,6	—

Рисунок 4.9 – Участок твердого раствора *Ni-Fe* и результаты элементного анализа, подтверждающие близкий к эквиаtomному состав γ -фазы

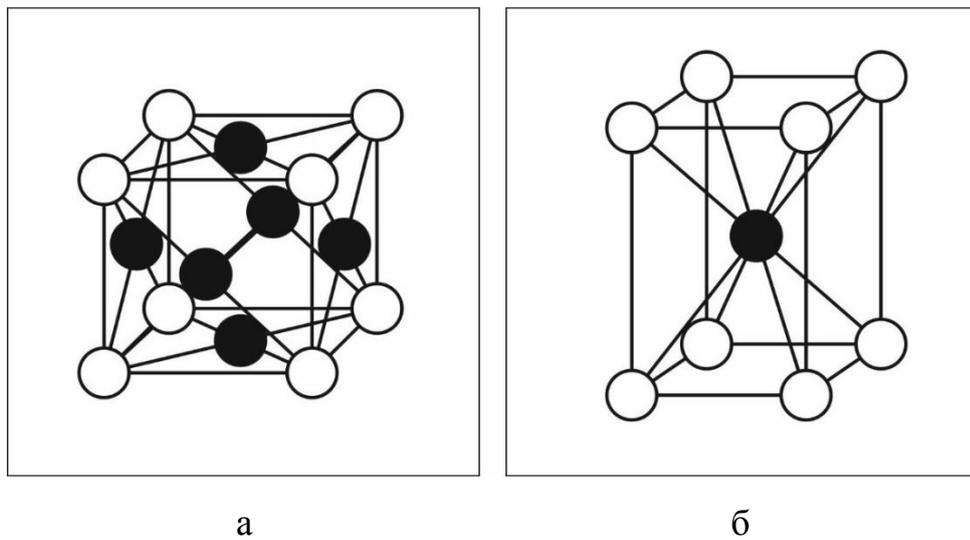
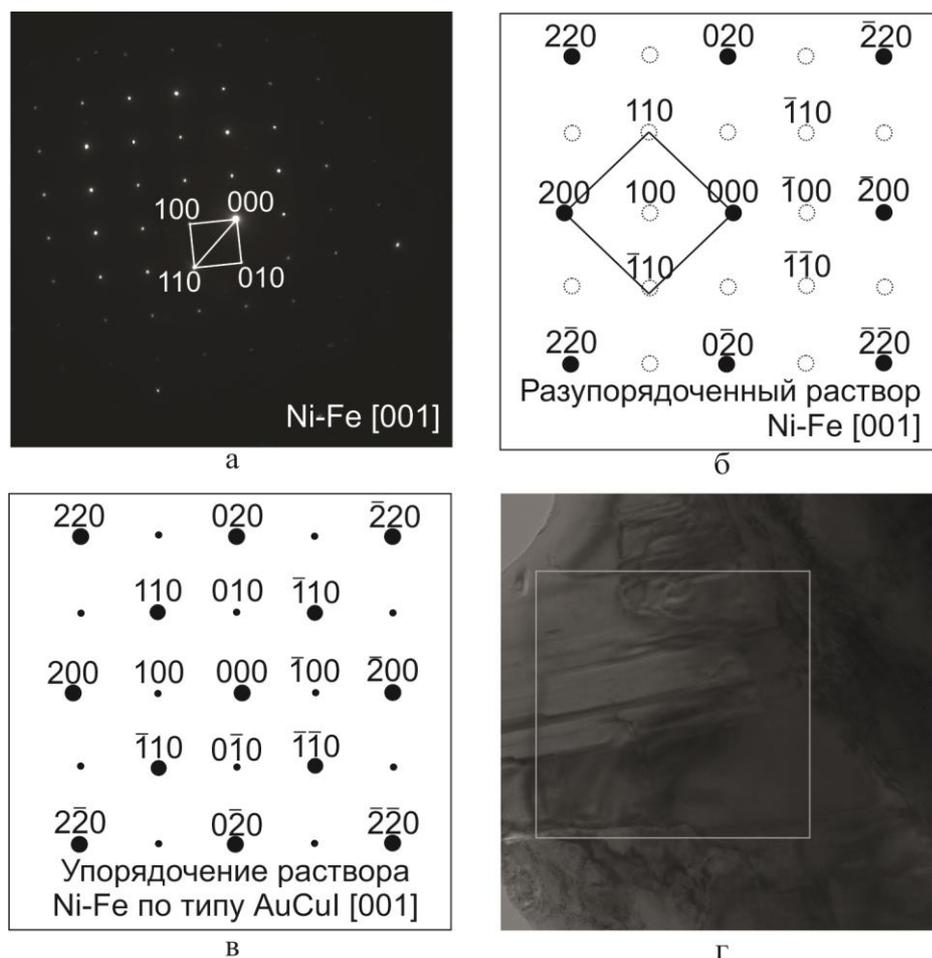


Рисунок 4.10 – Упорядочение сплавов системы *Ni-Fe* по типу Cu_3Au (а) и по типу $CuAuI$ (б).

концентрации элементов в твердом растворе может происходить упорядочение по типу $CuAuI$ [124]. Структура такого типа имеет тетрагональную объемно-центрированную решетку (ПГС 123 – $P4/mmm$) с уменьшенным относительно исходной ГЦК фазы параметром a (соотношение $c/a = \sqrt{2}$) Состав сплава при этом должен быть близок к эквиаtomному. При подобном упорядочении в сплаве системы $Ni-Fe$ атомы одного элемента занимают позиции $1a$ (по углам ячейки), а другого – $1d$ (в центре ячейки).

Анализ электронограммы, приведенной на рисунке 4.11, а, показал, что в данном случае мы наблюдаем упорядочение второго типа. В случае полностью разупорядоченного состояния на дифракционной картине должен наблюдаться стандартный набор рефлексов от ГЦК структуры (рисунок 4.11, б). Однако фактически на электронограмме появляются запрещенные рефлексы семейства плоскостей (110). При этом рефлексы от плоскостей (100) должны оставаться запрещенными. Расчет электронограмм, проведенный для приведенных выше упорядоченных структур позволил говорить о том, что в процессе электронно-лучевой наплавки был сформирован твердый раствор со структурой типа $CuAuI$ (рисунок 4.11 а, в).

Кроме γ -фазы при исследованиях материалов с использованием ПЭМ были обнаружены и другие типы фаз – карбиды и бориды, зафиксированные ранее при исследовании методом рентгеновской дифракции. Следует отметить, что идентификация отмеченных фаз с использованием просвечивающей электронной микроскопии требует проведения тщательного анализа, обязательного привлечения метода электронной дифракции или просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. В качестве примера на рисунке 4.12 представлен карбид хрома $Cr_{23}C_6$. На рисунке 4.13 а приведено изображение кристалла Fe_2B , полученное с использованием просвечивающего микроскопа высокого разрешения ($HRTEM$). Обработка изображения с использованием быстрого преобразования Фурье, представленная на рисунке 4.13 б, подтверждает формирование борида Fe_2B .



- - интенсивный рефлекс
- - рефлекс с низкой интенсивностью
- - запрещенный рефлекс

Рисунок 4.11 – Электронограмма, полученная с участка, соответствующего γ -твердому раствору *Ni-Fe* с упорядочением типа *CuAuI* (а), расчетная электронограмма разупорядоченного твердого раствора с ГЦК решеткой (б) и расчетная электронограмма твердого раствора *Ni-Fe* с упорядочением типа *CuAuI* (в). На рисунке (г) представлен участок образца, соответствующий анализируемой электронограмме

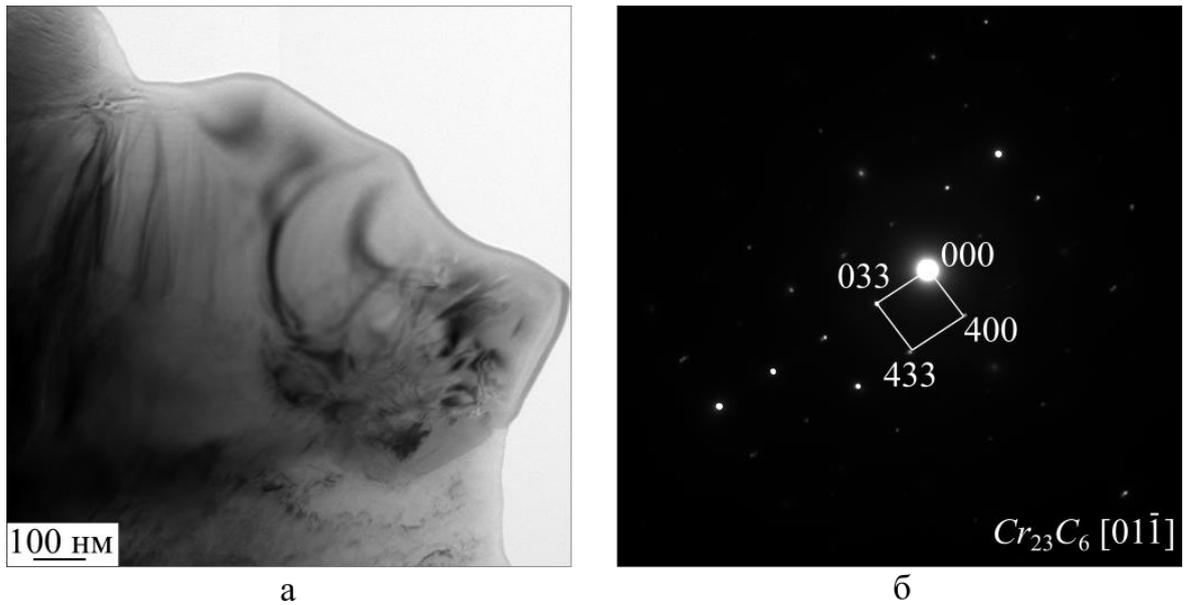


Рисунок 4.12 – Изображение карбида $Cr_{23}C_6$ (а) и соответствующая ему электронограмма (б)

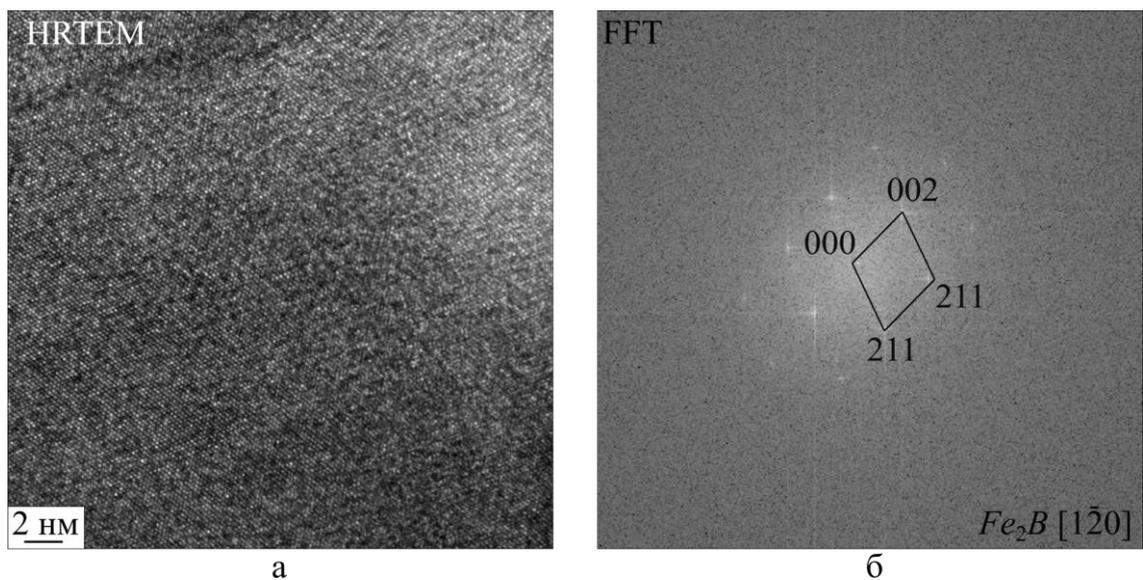


Рисунок 4.13 – Изображение структуры борида Fe_2B , полученное с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (а) и соответствующая ему обратная решетка, полученная методом быстрого преобразования Фурье (б)

4.4 Выводы

1. Технология вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора на заготовки из низкоуглеродистой стали обеспечивает формирование поверхностно-упрочненных слоев с градиентным строением. Максимальная объемная доля упрочняющих частиц, распределенных в твердом растворе на основе никеля и железа, наблюдается вблизи поверхности и составляет ~ 48 %. В направлении от поверхности наплавленного слоя к основному металлу объемная доля и размеры высокопрочных частиц упрочняющих соединений снижаются. Исследование наплавленных материалов методом 3D-сканирования свидетельствует о формировании малодефектных слоев толщиной до 2 мм.

2. Степень разбавления основным металлом упрочненных слоев (CP, %), сформированных наплавкой порошковых композиций «*Ni-Cr-Si-B*-сплав + *Nb* + *B*», в два раза меньше по сравнению с материалом, полученным наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава без легирующих добавок. Основными типами упрочняющих соединений в наплавленных слоях «*Ni-Cr-Si-B*-сплав + *Nb* + *B*» являются бориды железа и хрома (Fe_2B , CrB , $(Cr, Fe)_{23}C_6$), а также тугоплавкие соединения на основе ниобия (NbC , NbB_2). Диборид ниобия NbB_2 образуется в слоях, сформированных наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с 15–40 вес. % упрочняющей смеси «*Nb-B*».

3. В материалах, полученных наплавкой смеси *Ni-Cr-Si-B*-сплава и 5–10 % вес. % (*Nb-B*), образования диборида ниобия не зафиксировано. Частицы карбида ниобия, выступающие в роли упрочняющих соединений, выделяются в форме многогранников различной формы размером от 1 до 7 мкм. В слоях, сформированных наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с 30 – 40 вес. % смеси (*Nb-B*), образуются сложные по строению двухфазные включения типа «*NbC-NbB_2*», размерами до 20 мкм. Внутренняя часть включений, характеризующаяся дендритной морфологией, представлена соединением NbC .

Диборид ниобия выделяется по внешнему краю карбида NbC в виде полиэдрической оболочки.

4. Анализ тонкой структуры слоев, сформированных наплавкой порошковых смесей на основе самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что в матричной γ -фазе (Ni, Fe) происходит упорядочение по типу $CuAuI$. Фактором, способствующим упорядочению твердого раствора по данному типу, является соотношение никеля и железа, близкое к эквиатомному. Подтверждена стехиометрия упрочняющих фаз ($Fe_2B, Cr_{23}C_6$ и др.).

5 СВОЙСТВА ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Поверхностно упрочненные материалы, сформированные наплавкой смеси самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора, электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу, по своему назначению являются конструктивными. Исследование комплекса свойств полученных материалов, в том числе твердости, износостойкости, сопротивления ударному воздействию, стойкости к окислению позволяет сделать вывод о соответствии композиции «наплавленный слой – основной металл» требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в конкретных условиях эксплуатации. Результаты оценки комплекса механических и функциональных характеристик полученных материалов рассмотрены в данном разделе диссертационной работы.

5.1 ДюрOMETрические исследования

Микротвердость оценивали по глубине наплавленного слоя в поперечном направлении. Такой подход позволил выявить градиент свойств в поперечных сечениях образцов и толщину наплавленных слоев. Результаты дюрOMETрических испытаний поверхностно упрочненных материалов, сформированных электронно-лучевой наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с порошками ниобия и бора, введенными в различных весовых соотношениях, приведены на рисунках 5.1 – 5.2. Из представленных рисунков следует, что толщина наплавленных слоев находится в диапазоне от 1300 до 1600 мкм.

Введение 5–10 вес. % смеси ниобия и бора в самофлюсующий никелевый сплав существенного влияния на микротвердость поверхностных слоев по сравнению с наплавкой чистого самофлюсующегося никелевого сплава не оказывает. Среднее значение микротвердости модифицированных таким образом сплавов не превышает 4,5 ГПа, что соответствует свойствам поверхностно упрочненных материалов, полученных наплавкой ПН77Х15С3Р2 без упрочняющих добавок (рисунок 3.11 б).

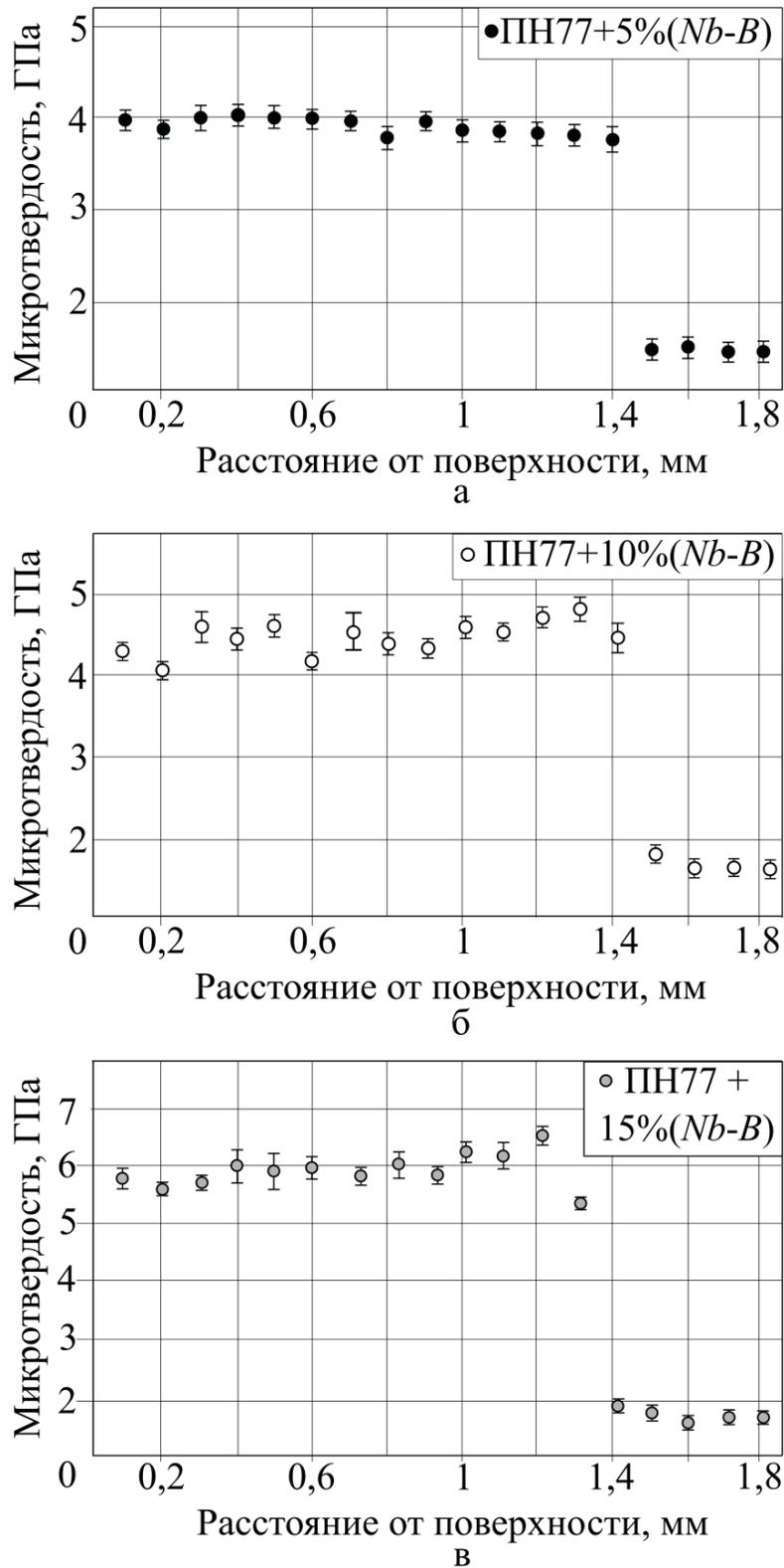


Рисунок 5.1 – Распределение микротвердости по глубине поверхностно упрочненных материалов, сформированных при электронно-лучевой обработке смеси порошков ПН77Х15С3Р2, ниобия и бора на стальные заготовки по режимам 13–15 (табл.2.3): а – ПН77 + 5 % (Nb-B), б – ПН77 + 10 % (Nb-B), в – ПН77 + 15 % (Nb-B)

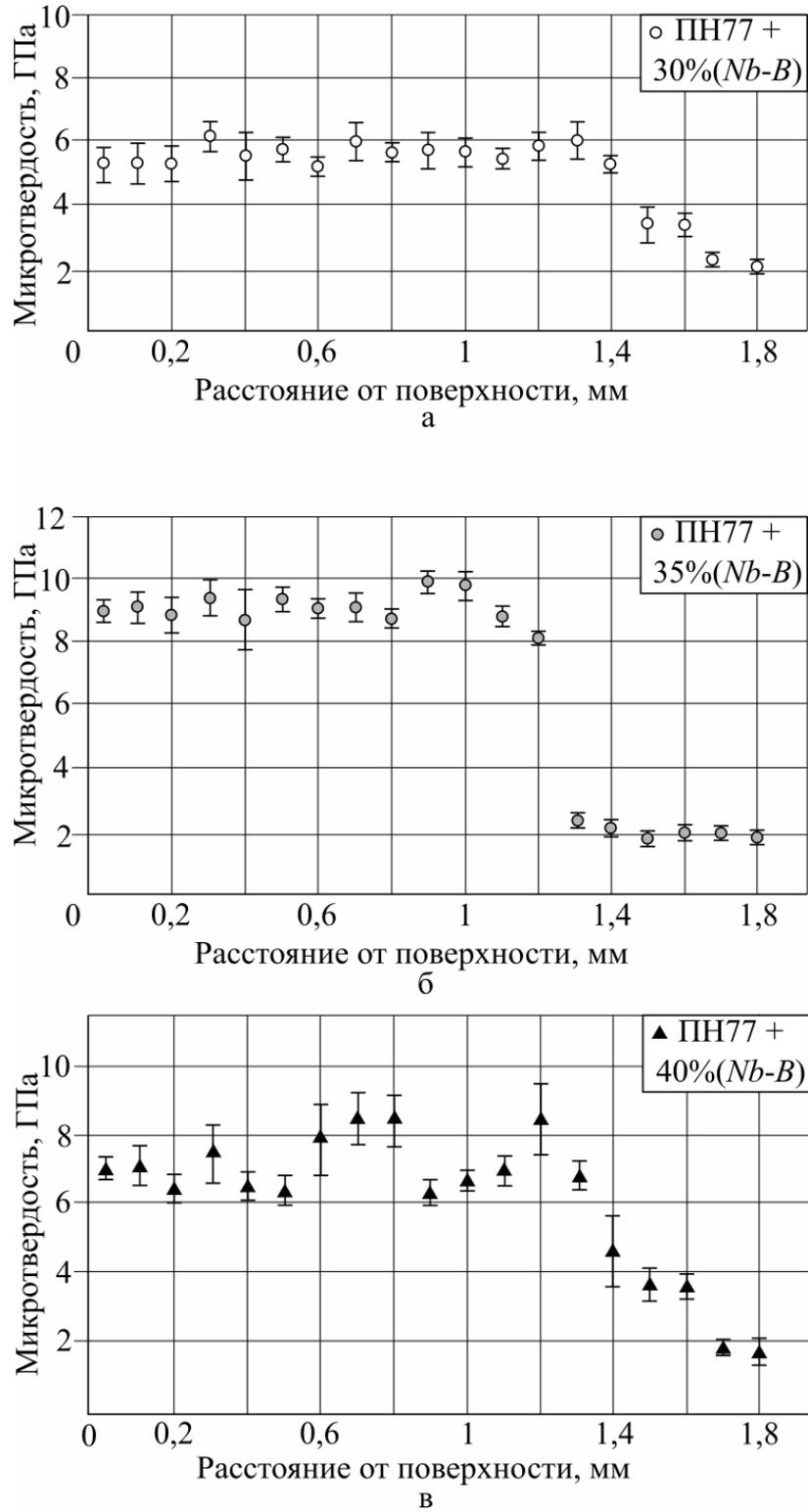


Рисунок 5.2 – Распределение микротвердости по глубине поверхностно упрочненных материалов, сформированных при электронно-лучевой обработке смеси порошков ПН77Х15С3Р2 ниобия и бора на стальные заготовки по режимам 16–18 (табл.2.3): а – ПН77 + 30 % (Nb-B), б – ПН77 + 35 % (Nb-B), в – ПН77 + 40 % (Nb-B)

Уровень твердости наплавленных слоев определяется, главным образом, объемной долей присутствующих в них упрочняющих соединений. Как было отмечено выше, добавка к самофлюсующемуся сплаву 5 и 10 % смеси *Nb-B* не сопровождается изменением микротвердости материалов. Повышение доли ниобия и бора в наплавочной смеси до 15 вес. % приводит к увеличению уровня микротвердости до ~ 6 ГПа (рисунок 5.1 в).

Максимальная степень упрочнения характерна для образца «ПН77 + 35 % (*Nb-B*)» (рисунок 5.2 б). Микротвердость этого материала составила ~ 9 ГПа, что существенно выше по сравнению с основным металлом (~ 1,2 ГПа). Такие высокие значения микротвердости объясняются формированием в наплавленном слое двухфазных высокопрочных частиц типа *NbC-NbB₂*, а также других соединений ((*Cr, Fe*)₂₃*C₆*, *Fe₂B*), объемная доля которых достигает 50 %.

Повышение в наплавляемой порошковой насыпке доли смеси *Nb-B* до 40 вес. % сопровождается снижением уровня микротвердости до 6,3–8,2 ГПа, а также проявлением на диаграмме скачков, что свидетельствует о неоднородности структуры материала (рисунок 5,2 в). Данный результат хорошо коррелируют с результатами исследования микроструктуры материала, представленными в разделе 4.

На диаграммах распределения микротвердости четко проявляется граница «наплавленный слой – основной металл». Резкое падение микротвердости при переходе от наплавленных слоев к основному металлу обусловлено снижением объемной доли и размеров упрочняющих частиц (рисунок 5.2). Уровень твердости в зонах термического влияния соответствует свойствам основного материала.

С целью определения микротвердости отдельных фаз проводились дюрOMETрические исследования при пониженной нагрузке (0,245 Н). Результаты исследований приведены на рисунке 5.3. Максимальная твердость (~ 15 ГПа) соответствует дибориду ниобия *NbB₂* (рисунок 4.5 д). Микротвердость эвтектической матрицы составляет ~ 7 ГПа, дендритных построений – ~ 3,2 ГПа.

Известно, что в общем случае износостойкость материалов находится в корреляции с их твердостью. Анализ микротвердости поверхностно упрочненных

сплавов позволил сделать предварительные выводы об ожидаемом уровне их износостойкости.

5.2 Ударная вязкость исследуемых материалов

Способность материалов выдерживать динамические нагрузки характеризуется показателями их ударной вязкости. При испытаниях на ударный изгиб определяется работа удара, отнесенная к площади поперечного сечения исследуемого образца в месте его разрушения, т.е. в месте нанесения концентратора напряжений. Вид концентратора выбирали согласно ГОСТ 9454-78 [117]. Ударным испытаниям подвергались поверхностно-упрочненные материалы, сформированные по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки самофлюсующегося никелевого сплава без легирующих компонентов, а также в сочетании с порошками ниобия и бора, взятыми в различных весовых соотношениях. В аналогичных условиях испытывали также образцы из исходной низкоуглеродистой стали 20.

Результаты испытаний в условиях ударного воздействия приведены на рисунке 5.4. Наиболее высоким значением ударной вязкости обладает исходный материал. Уровень KCV стали 20, выполнявшей функцию основного металла, составляет 83 Дж/см². Формирование на поверхности низкоуглеродистой стали наплавленных слоев сопровождается снижением значений ударной вязкости. Следует отметить, что минимальные значения были зарегистрированы при испытаниях материала, сформированного наплавкой $Ni-Cr-Si-B$ -сплава без легирующих компонентов. По сравнению с основным металлом зафиксировано почти двукратное снижение уровня ударной вязкости (до ~ 45 Дж/см²).

Введение в самофлюсующийся никелевый сплав смеси $Nb-B$ приводит к повышению ударной вязкости по сравнению с контрольным материалом (без каких-либо добавок). Следует, однако, отметить, что в результате проведенных экспериментов корреляции между количеством добавляемой смеси и значениями ударной вязкости поверхностно-упрочненных материалов выявлено не было.

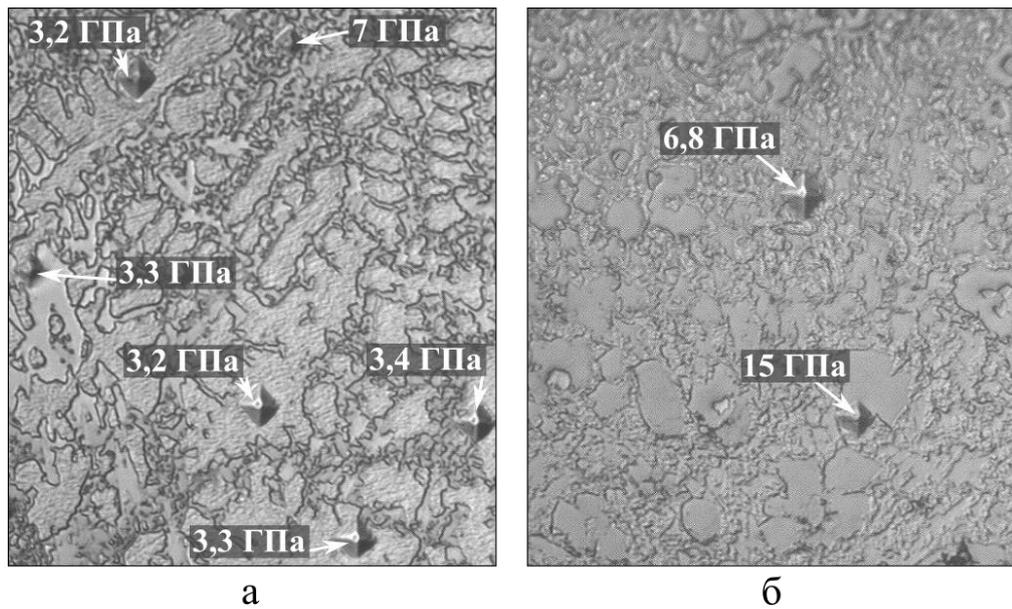


Рисунок 5.3 – Микротвердость отдельных структурных составляющих в поверхностно-упрочненных материалах. а – образец «ПН77 – 100 %», б – образец «ПН77 + 35 % (Nb-B)»

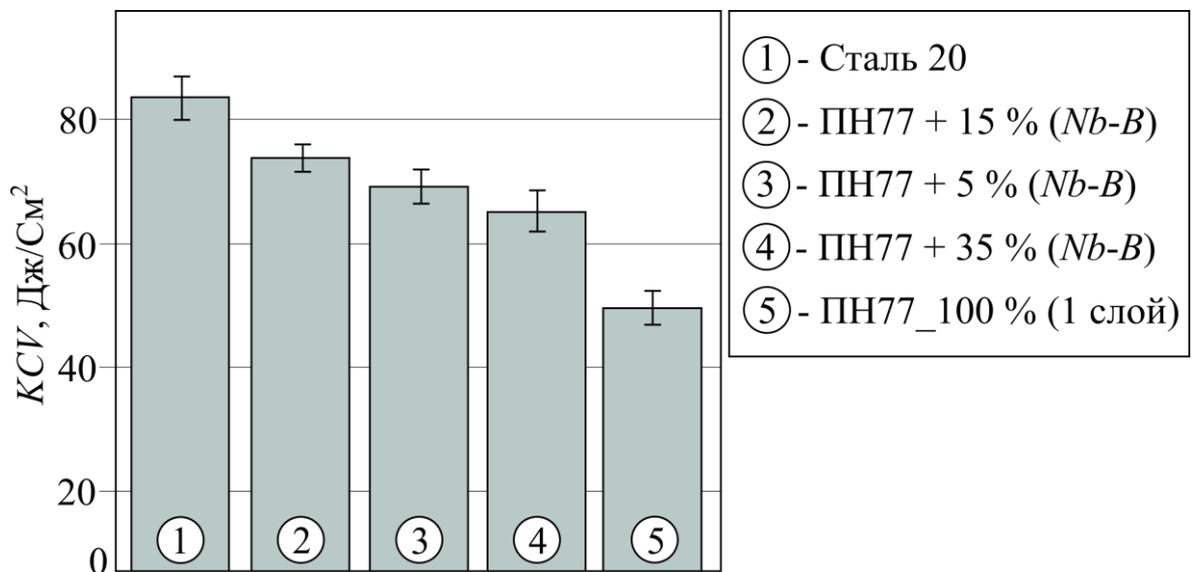


Рисунок 5.4 – Ударная вязкость исследуемых материалов

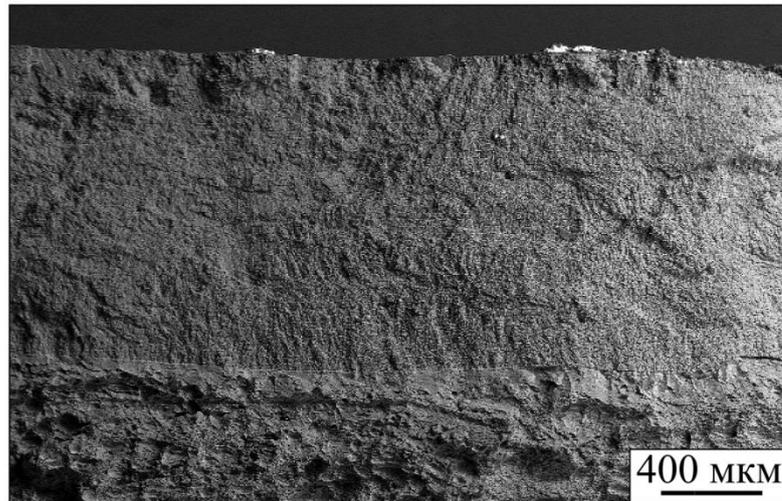
На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наибольшее влияние на показатели ударной вязкости оказывает не доля упрочняющих соединений в объеме наплавленных слоев, а толщина наплавленных слоев и переходных зон.

Исследование особенностей разрушения поверхностно упрочненных материалов проводили с использованием методов растровой электронной микроскопии. На рисунке 5.5 а приведен общий вид поверхности разрушения материала с наплавленным слоем (образец «ПН77+15 % (Nb-B)»). Отслоений наплавленного материала не наблюдалось, что косвенно указывает на высокий уровень адгезии между наплавленным и основным металлом.

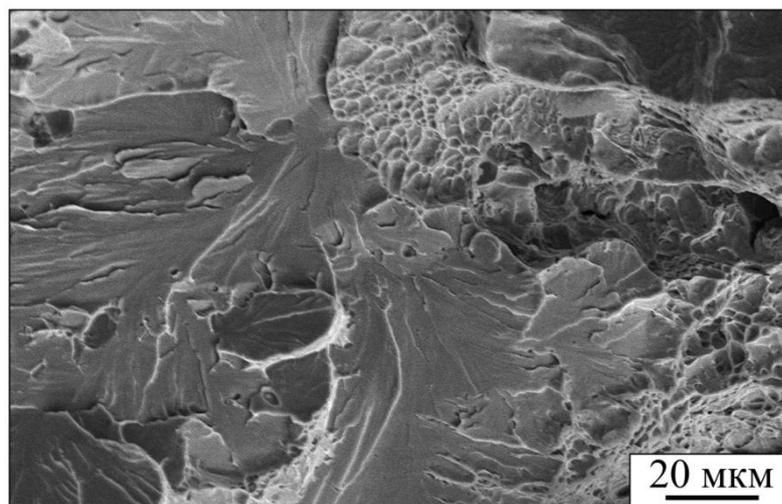
Поверхности разрушения образцов в зонах термического влияния характеризуются смешанным типом разрушения (рисунок 5.5 б). На приведенном снимке отчетливо видны крупные фасетки скола, перемежающиеся с участками излома вязкого типа. Фрактографические исследования зон термического влияния показали наличие ямок различных размеров и глубины, косвенно характеризующих энергоемкость процессов разрушения.

Разрушение основного металла происходило по механизму зарождения, роста и слияния микропор. Большинство ямок на поверхностях излома являются равноосными. Наряду с характерными для вязкого разрушения ямками зафиксированы зоны, процесс разрушения материала в которых сопровождался образованием неразвитых, условно «гладких» поверхностей (отмечены стрелками на рисунке 5.5 в).

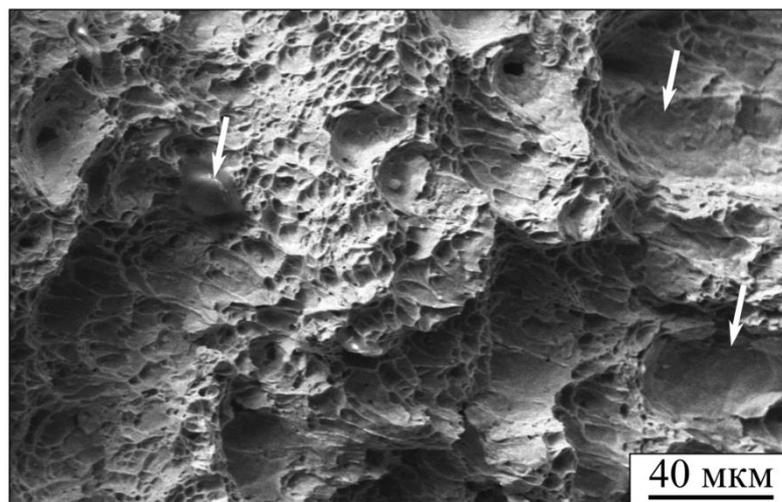
Результаты исследования поверхностей разрушения упрочненных слоев позволяют сделать вывод о доминировании механизма хрупкого разрушения наплавленных слоев.



а



б



в

Рисунок 5.5 – Особенности топографии изломов динамически разрушенных поверхностно-упрочненных материалов: а – общий вид излома, б – зона термического влияния, в – основной металл

На рисунках 5.6–5.10 отражены особенности разрушения наплавленных слоев, полученных из порошковой смеси с различным содержанием ниобия и бора. Детальные фактографические исследования материалов, сформированных наплавкой *Ni-Cr-Si-B*-сплава без каких-либо добавок (рисунок 5.6), показали, что поверхность разрушения имеет вид, характерный для материалов, полученных методом литья. Развиваясь в структуре такого типа, трещина выявляет столбчатое строение наплавленного материала. На изломах образцов отчетливо проявляются слои, сформированные на стадии кристаллизации материала. В некоторых зонах наблюдаются поры, характерные для материалов литейного происхождения (рисунок 5.6 в, отмечены стрелками).

Для упрочняющих соединений, сформированных при наплавке *Ni-Cr-Si-B*-сплава в сочетании с порошками ниобия и бора, характерно смешанное транс- и интеркристаллитное разрушение. Выкрашивания *Nb*-содержащих упрочняющих частиц из материалов наплавленных слоев не происходит (рисунок 5.7, 5.9, отмечены стрелками), что свидетельствует о высокой прочности соединения их с окружающей эвтектической матрицей. Траектория разрушения частиц карбида ниобия соответствует плоскостям, относящимся к семейству $\{100\}$ [125].

При исследовании поверхностей разрушения слоев, сформированных наплавкой смеси «*Ni-Cr-Si-B*-сплав + 10 % (*Nb-B*)», зафиксировано присутствие частиц сферической формы (рисунок 5.8 а, область отмечена белым квадратом). Вероятно, речь идет о нерастворившихся частицах порошка бора. Наличие данных областей является негативной особенностью материалов, так как данные участки по сути аналогичны крупным порам сферической формы. На рисунке 5.8 б приведена полость с гладким рельефом, сформированная при прохождении трещины через данные области. В переходной зоне на границе наплавленного слоя и основного металла (рисунок 5.8 в) наблюдается интеркристаллитное разрушение по границам зерен γ -твердого раствора.

Рисунок 5.10 иллюстрирует особенности разрушения упрочняющих частиц, сформированных при наплавке самофлюсующегося никелевого сплава в

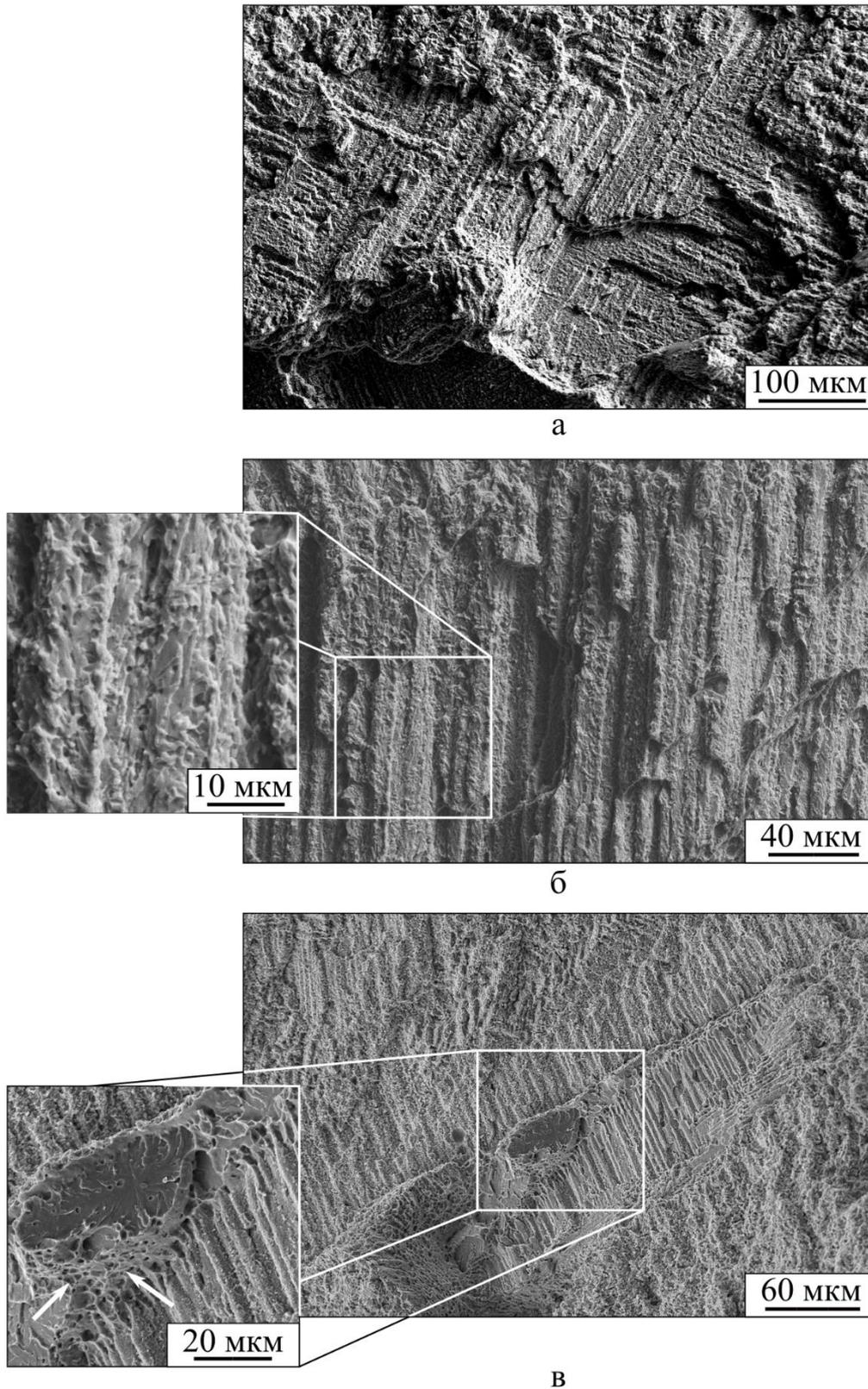
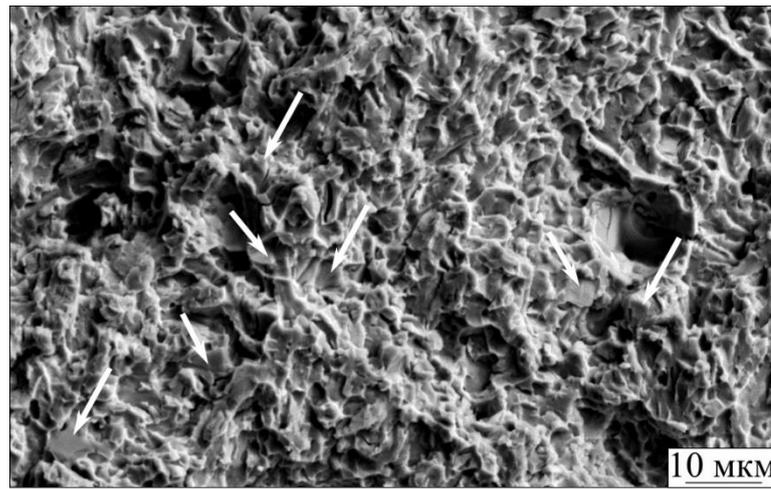
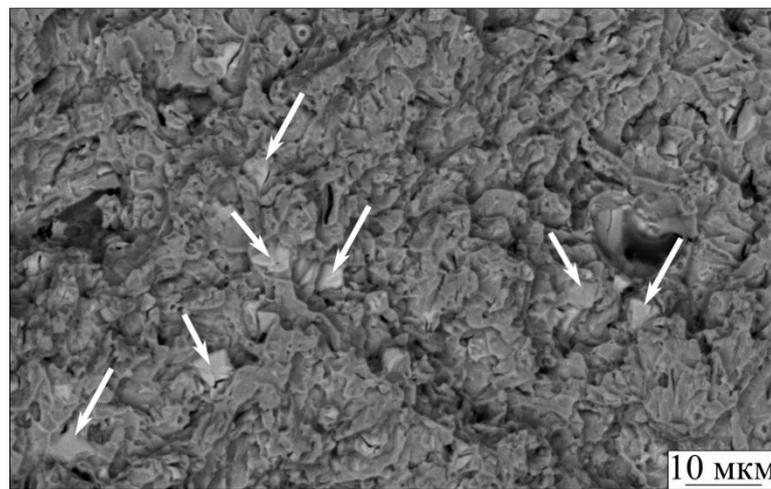


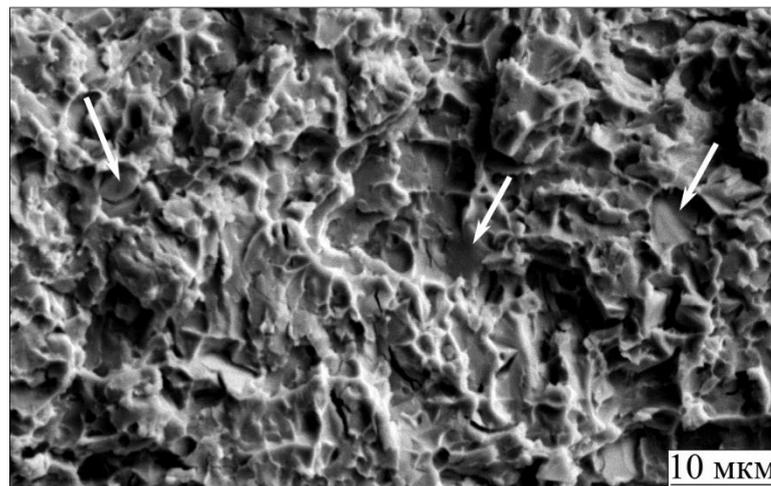
Рисунок 5.6 – Поверхность разрушения слоя, сформированного наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава (без добавок) (образец №3 табл. 2.3): а – фасетки скола (увеличение $\times 500$); б, в – особенности строения излома



а

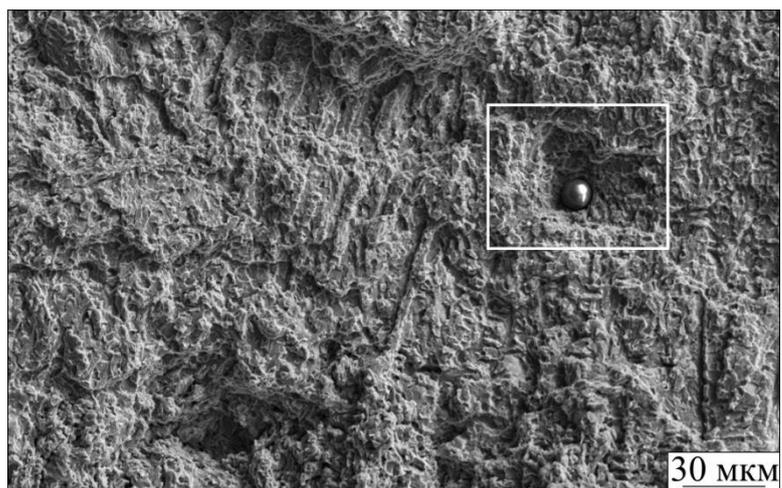


б

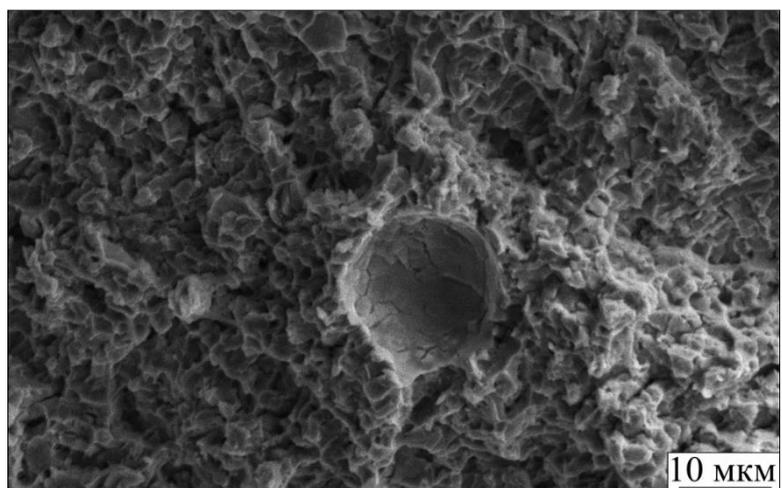


в

Рисунок 5.7 – Особенности строения поверхности разрушения материала, сформированного наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с 5 % смеси (*Nb-B*): а, в – РЭМ-изображения, снятые в режиме вторичных электронов, б – в режиме обратно отраженных электронов. Стрелками указаны частицы упрочняющих фаз



а



б



в

Рисунок 5.8 – Поверхности разрушения материалов, сформированных электронно-лучевой наплавкой порошковой смеси самофлюсующегося сплава, ниобия и бора: а, б – образец «ПН77+10 % (Nb-B)», в – ПН77 + 15 % (Nb-B)

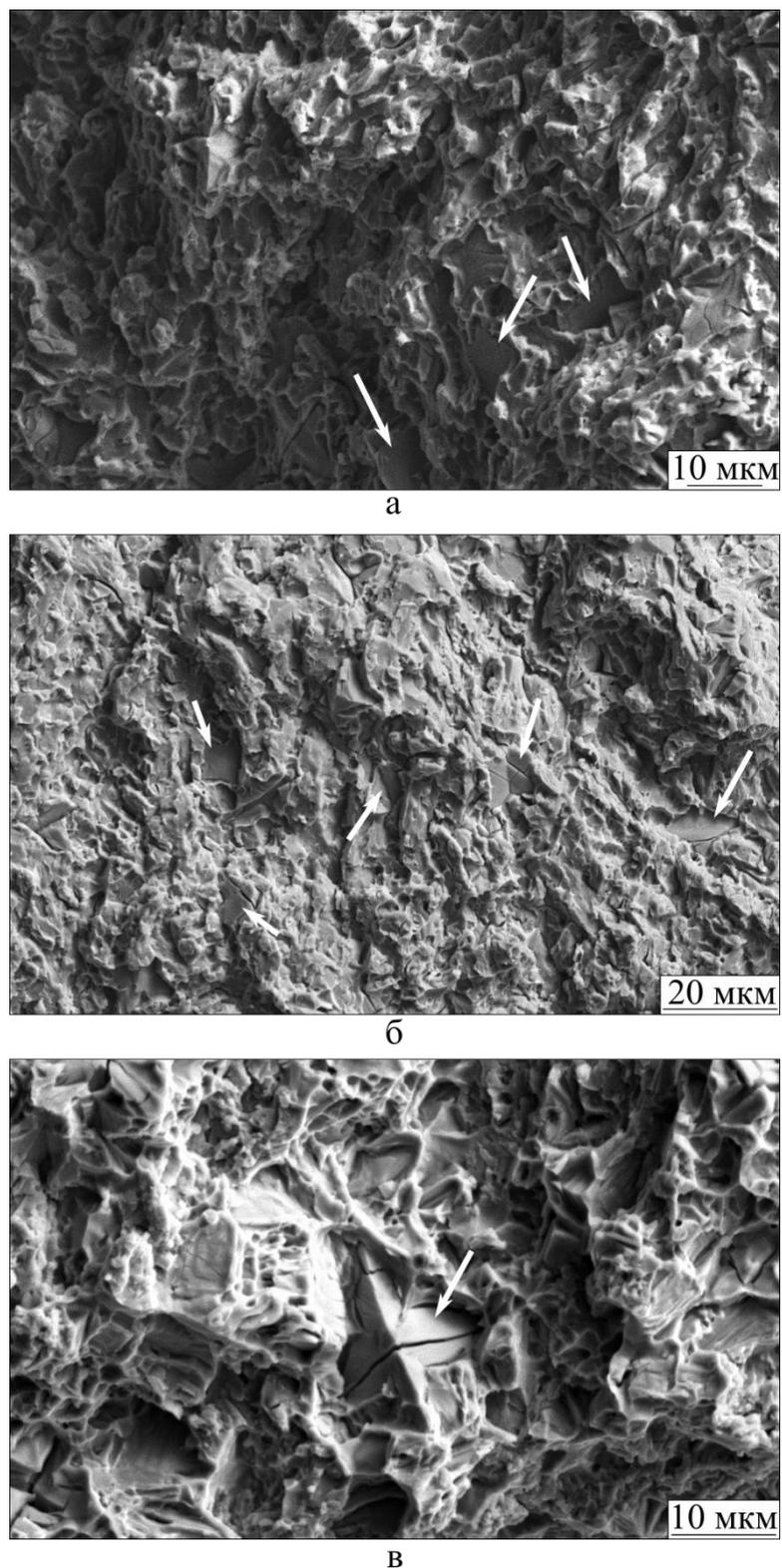
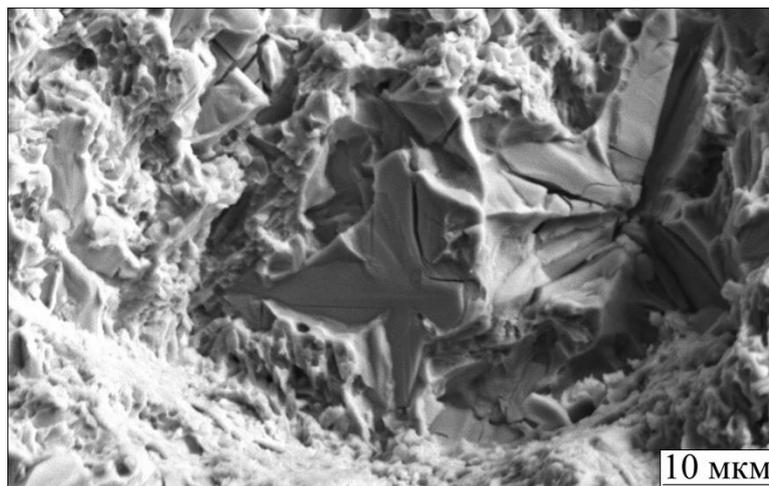
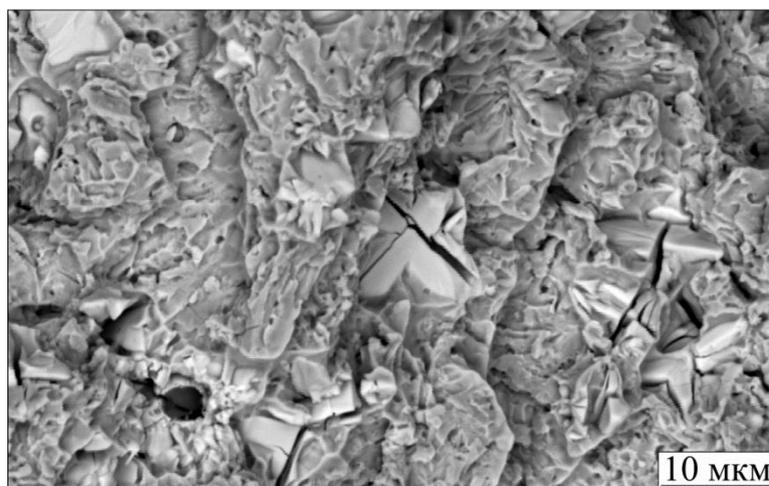


Рисунок 5.9 – Поверхности разрушения материалов, сформированных по технологии ВЭЛН порошковой смеси самофлюсующегося сплава, ниобия и бора: а – «ПН77+10 % (*Nb-B*)», б – ПН77 + 15 % (*Nb-B*), в – ПН77 + 30 % (*Nb-B*)



а



б



в

Рисунок 5.10 – Поверхности разрушения материалов, сформированных по технологии ВЭЛН *Ni-Cr-Si-B*-сплава в сочетании с 35 вес. % (а, б) и 40 (в) вес. % смеси (*Nb-B*)

сочетании с 35 и 40 % смеси (*Nb-B*). Отчетливо различимы вторичные трещины, уходящие вглубь упрочняющих частиц, свидетельствующие о растрескивании материала в направлении, перпендикулярном главной плоскости разрушения. Скол упрочняющих частиц происходит по одной плоскости.

5.3 Оценка износостойкости наплавленных материалов

Важнейшей эксплуатационной характеристикой деталей, работающих в парах трения, является их сопротивление изнашиванию в различных условиях. Для оценки триботехнических свойств полученных в работе материалов были применены типовые методики определения износостойкости в условиях воздействия закрепленных и нежестко закрепленных абразивных частиц. Также оценивалась износостойкость поверхностно-упрочненных материалов в условиях сухого трения скольжения.

Для сравнительного анализа триботехнических характеристик исследуемых материалов в работе был использован материал с покрытием, полученным по технологии плазменного напыления с последующим печным оплавлением.

5.3.1 Износостойкость материалов в условиях воздействия закрепленных абразивных частиц

Изнашивание в условиях воздействия закрепленных абразивных частиц позволяет смоделировать наиболее жесткие условия эксплуатации материалов. Условия испытаний регламентирует ГОСТ 17367-71 [75]. Твердые включения, зафиксированные на абразивной шкурке, воздействуют на металлическую поверхность как множество режущих элементов [126]. При перемещении образца относительно шкурки внедрившиеся абразивные частицы могут формировать царапины или срезать микроскопическую стружку. Процессы микрорезания оказывают существенное влияние на интенсивность изнашивания поверхности в условиях абразивного

воздействия. Как правило, абразивные частицы оказывают царапающее воздействие, сопровождающееся оттеснением металла в стороны в результате пластической деформации [127].

Результаты триботехнических испытаний исследуемых материалов в условиях абразивного изнашивания о закрепленные частицы представлены на рисунке 5.11. Износостойкость образцов с покрытием, полученным методом плазменного напыления, была принята за единицу (на рисунке данный образец обозначен как «ПН77_напыление + оплавление»). В работе проводили сравнение износостойкости исследуемых материалов со свойствами эталона, в качестве которого согласно ГОСТ 17367-71 было использовано технически чистое железо [75].

Максимальный уровень износостойкости продемонстрировал материал, полученный наплавкой порошка самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с 35 % смеси ($Nb-B$). Стойкость данного материала в 2 раза выше по сравнению с образцами «ПН77_напыление + оплавление». Плотный каркас из высокопрочных двухфазных включений « $NbC-NbB_2$ », сформированный в верхней части наплавленного слоя (область 1 на рисунке 4.3), препятствует внедрению абразивных частиц. Уровень износостойкости материала «ПН77 + 40 % ($Nb-B$)» незначительно уступает образцам типа «ПН77 + 35 % ($Nb-B$)». Данный факт можно объяснить выкрашиванием высокопрочных частиц, содержащихся в большом количестве в сплаве «ПН77 + 40 % ($Nb-B$)». При выкрашивании крупные частицы могут выступать в роли дополнительного абразива и участвовать в изнашивании анализируемого материала.

Анализ полученных результатов показал, что износостойкость материалов, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки сплава системы $Ni-Cr-Si-B$ без легирующих добавок и в сочетании с 5–30 % смеси ($Nb-B$) (образцы 3–7 на рисунке 5.11), незначительно выше стойкости сплава, сформированного по технологии плазменного напыления с последующим оплавлением. Значения относительной износостойкости данных материалов близки к свойствам плазменно-напыленного и оплавленного в печи образца.

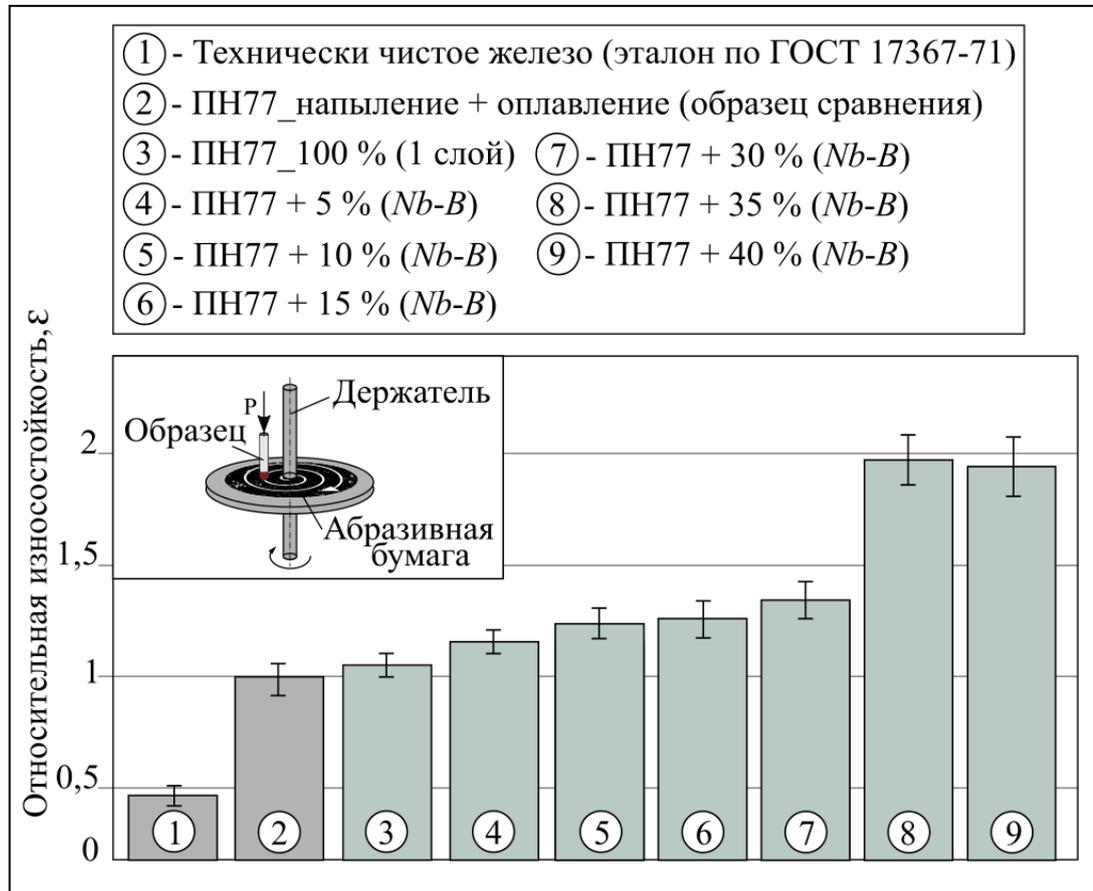


Рисунок 5.11 – Относительная износостойкость материалов в условиях воздействия закрепленных абразивных частиц (испытания проведены в соответствии с ГОСТ 17367-71 [75])

На рисунке 5.12 отражен вид поверхностей изнашивания эталонного и поверхностно-упрочненных образцов. На всех материалах отчетливо различимы бороздки, форма которых позволяет сделать вывод о том, что в процессе изнашивания проявляются два механизма разрушения, связанные с микрорезанием и многократным пластическим деформированием материалов. Следы пластической деформации четко видны на рисунках 5.12 а, б. Изображение, полученное с помощью детектора обратно отраженных электронов (рисунок 5.12 в), позволяет в объеме материала рассмотреть упрочняющие соединения (отмечены стрелками), препятствующие внедрению абразивных частиц.

Анализ поверхностей изнашивания образцов, полученных наплавкой порошка *Ni-Cr-Si-B*-сплава в сочетании с 35 и 40 вес. % смеси (*Nb-B*) показал (рисунок 5.12 д, е), что материалы этого типа сильно охрупчены, о чем свидетельствуют трещины, возникшие на бороздках (рисунок 5.12 е). Красными стрелками указаны внедрившиеся глубоко абразивные частицы (рисунок 5.12 а, е).

5.3.2 Износостойкость поверхностно упрочненных материалов в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы

Интенсивность изнашивания материалов при воздействии массы нежестко закрепленных абразивных частиц значительно меньше по сравнению с изнашиванием в условиях трения о закрепленные абразивные частицы. Процессы разрушения поверхностных слоев в данном случае связаны с микрорезанием и пластическим деформированием материалов множеством не связанных друг с другом абразивных частиц [126]. Испытания по определению износостойкости поверхностно упрочненных материалов в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы были проведены в соответствии с ГОСТ 23.208-79 [119]. В качестве абразивного материала использовали речной песок со средним размером частиц ~ 200 мкм.

Согласно ГОСТ 23.208-79 в роли эталона следует использовать отоженную среднеуглеродистую сталь 45, однако, как и в предыдущих испытаниях,

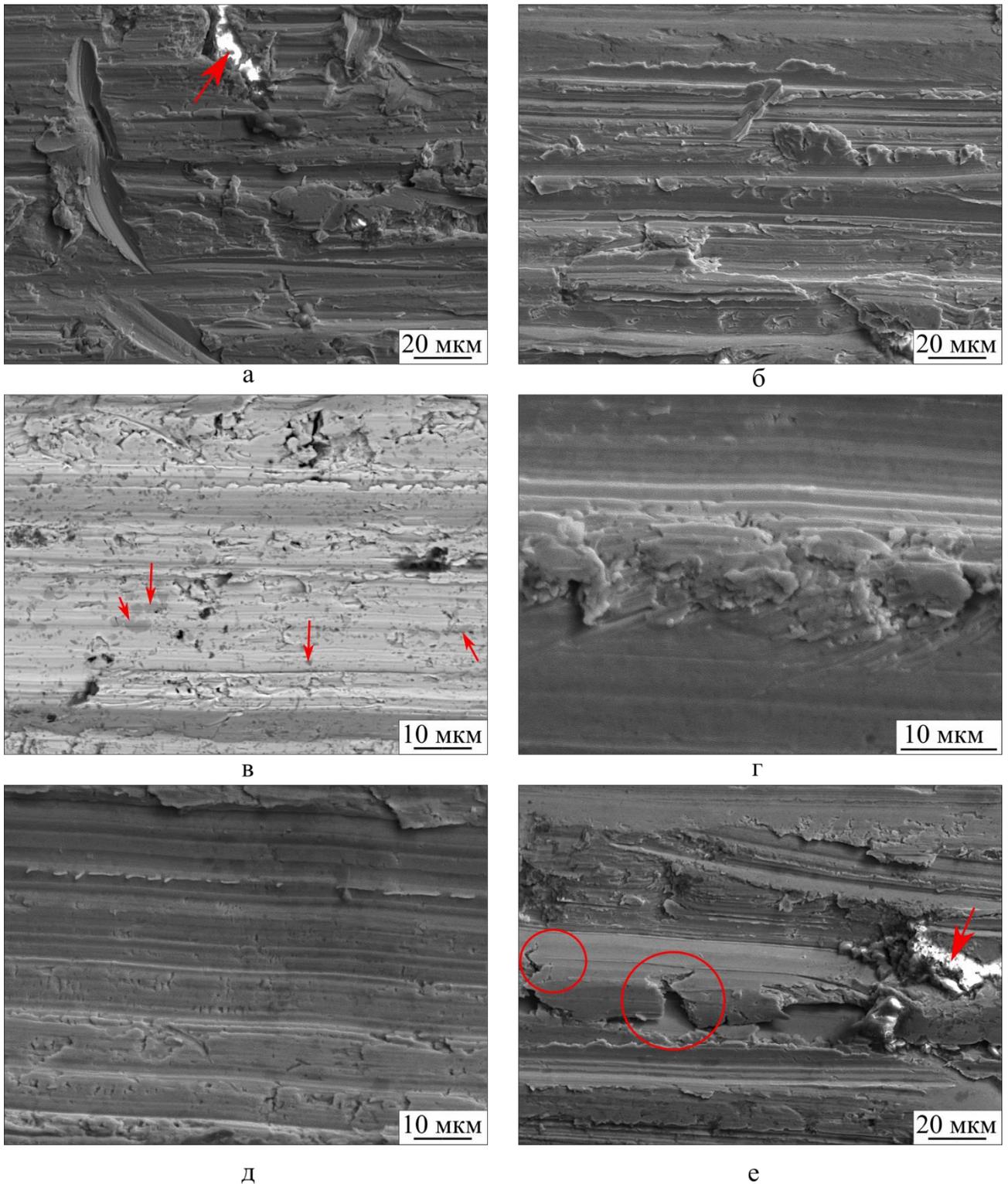
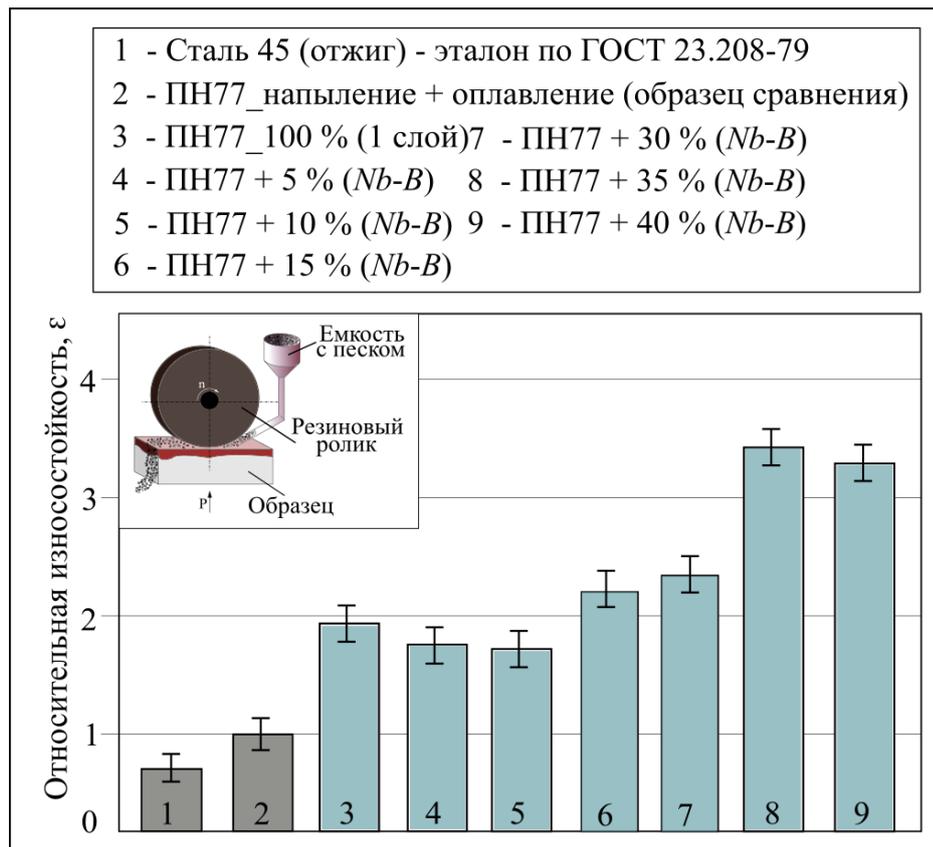


Рисунок 5.12 – Снимки поверхностей изнашивания материалов после испытаний на трение о закрепленные абразивные частицы: а – образец сравнения («ПН77_напыление + оплавление»), б – эталонный материал по ГОСТ17367-71 [75] (сталь 20), в – «ПН77_100 %», г – «ПН77 + 5 % (Nb-B)», д – ПН77 + 35 % (Nb-B), е – «ПН77 + 40 % (Nb-B)»

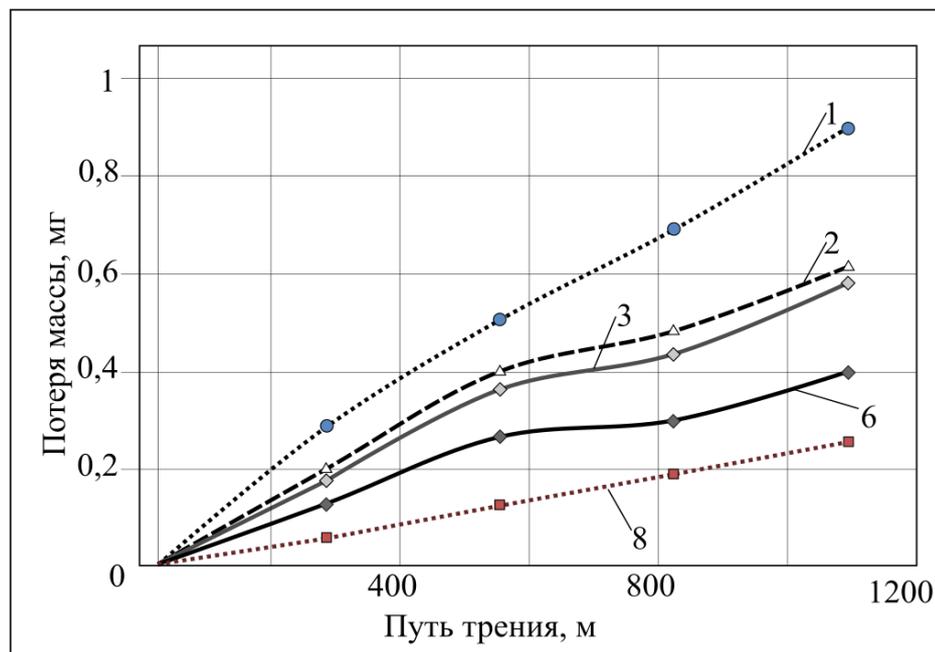
наплавленные в работе материалы оценивались в сравнении с контрольными образцами, полученными по технологии плазменного напыления самофлюсующегося сплава с последующим печным оплавлением.

Результаты исследования относительной износостойкости исследуемых материалов в условиях трения от нежестко закрепленные абразивные частицы представлены на рисунке 5.13 а. Как и в условиях воздействия закрепленных абразивных частиц, максимальный уровень износостойкости характерен для образцов, полученных наплавкой смеси порошков самофлюсующегося никелевого сплава и 35 % (*Nb-B*). Относительная износостойкость этого материала в 3,4 раза выше по сравнению со сплавом, полученным методом плазменного напыления порошка *Ni-Cr-Si-B* с последующим оплавлением покрытия (образец сравнения). Такое поведение наплавленного материала обусловлено его высоким сопротивлением процессу микрорезания за счет формирования плотного каркаса из двухфазных упрочняющих включений типа «*NbC-NbB₂*» (рисунок 5.14 в, частицы указаны стрелками). Поверхности изнашивания после абразивных испытаний характеризуются присутствием множества борозд и царапин (рисунок 5.14 а, б, г, д).

Минимальный уровень износостойкости зарегистрирован при испытании образцов из стали 45, определенной стандартом в качестве эталонного материала. Электронно-микроскопические исследования поверхности изнашивания отоженной стали 45 показали наличие глубоко внедренных абразивных частиц (рисунок 5.14 е). Относительная износостойкость материала «ПН77_100 %», полученного наплавкой самофлюсующегося сплава без легирующих компонентов, в два раза выше по сравнению с контрольным образцом (плазменное напыление *Ni-Cr-Si-B*-сплава с последующим оплавлением). Износостойкость материалов, сформированных наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с 5 и 10 % смеси (*Nb-B*) несколько уступает сплаву «ПН77 - 100 %», но все еще выше чем стойкость плазменно напыленного и оплавленного образца (в 1,8 и 1,7 раз соответственно). Износостойкость образцов «ПН77 + 15 % (*Nb-B*)» и «ПН77 + 30 % (*Nb-B*)» более чем в 2 раза выше по сравнению с контрольным материалом.



а



б

Рисунок 5.13 – Результаты испытаний на износостойкость материалов в условиях воздействия нежестко закрепленных абразивных частиц (в соответствии с ГОСТ 23.208-79 [119]): а – относительная износостойкость, б – потеря массы в зависимости от пути трения

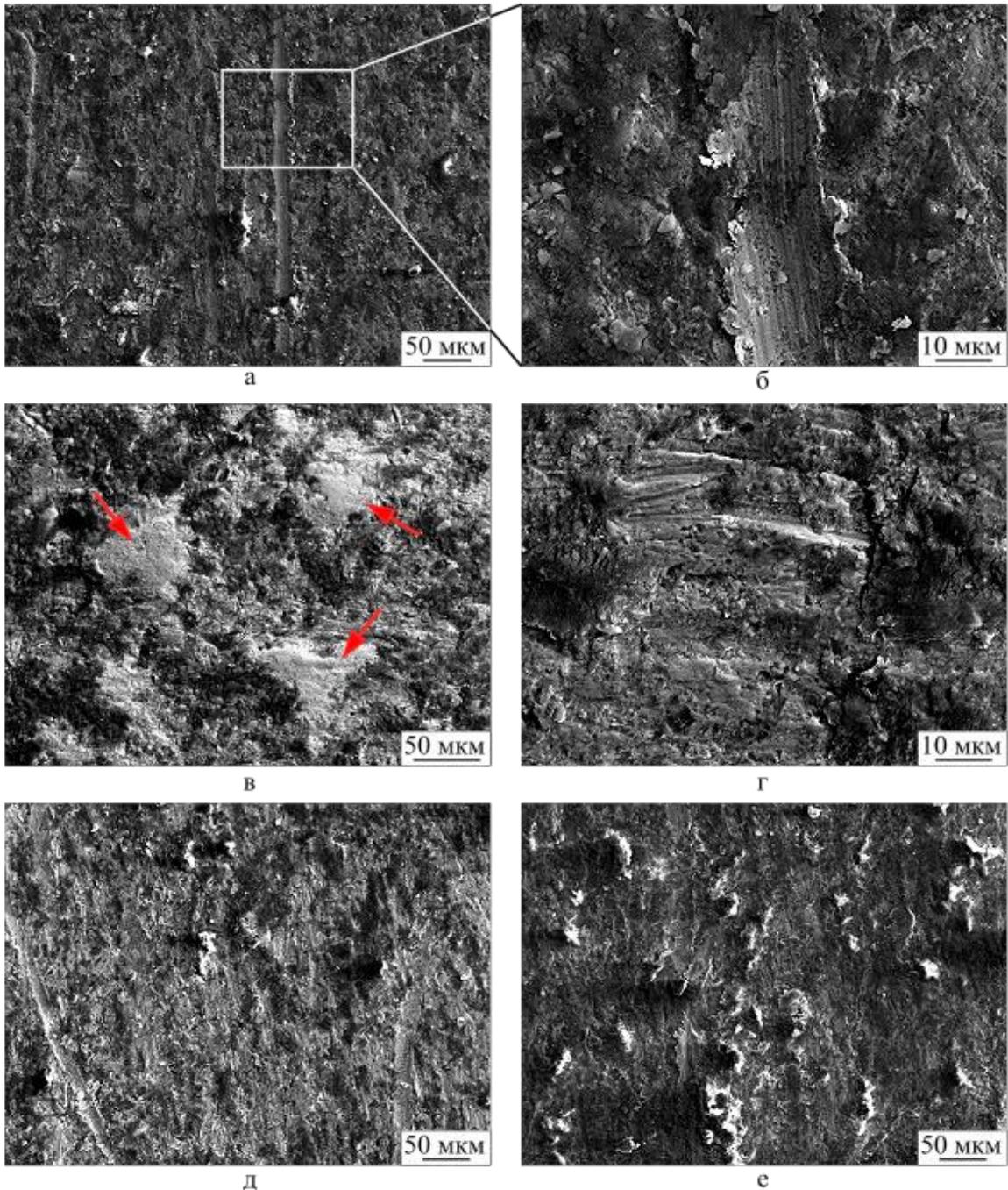


Рисунок 5.14 – Поверхности изнашивания исследуемых материалов после испытаний в условиях воздействия нежестко закрепленных абразивных частиц: а – «ПН77_плазменное напыление» (увеличение 250 крат), б – то же (увеличение 3000 крат), в – «ПН77+35 % (Nb-B)», г – «ПН77+15 % (Nb-B)», д – «ПН77-100 %», е – отожженная сталь 45

На рисунке 5.13 б представлена зависимость потери массы исследуемых сплавов от пути трения. Сплав, полученный при введении 35 % смеси (*Nb-B*), характеризуется наименьшей интенсивностью изнашивания, изменяющейся по линейному закону. Для других исследуемых материалов характерно некоторое повышение интенсивности изнашивания в зависимости от пути трения, что может быть связано с уменьшением объемной доли упрочняющей фазы в направлении от поверхности к основному металлу.

Топография поверхностей трения исследуемых образцов представлена на рисунке 5.15. Шероховатость образцов, упрочненных *Nb*-содержащими частицами, после испытаний составляет $Ra = 0,77$. Для поверхностей образцов, полученных по технологии технологии наплавки и плазменного напыления *Ni-Cr-Si-B*-сплава без добавок, $Ra = 1,510$ и $1,219$ соответственно.

Анализ результатов дюрометрических и триботехнических испытаний подтвердил вывод о том, что с увеличением твердости наплавленных материалов возрастает их сопротивление абразивному изнашиванию.

5.3.3 Особенности изнашивания исследуемых материалов в условиях сухого трения скольжения

Оценка стойкости материалов проводилась при испытаниях по схеме «диск - плоскость» в соответствии с международным стандартом *ASTM G-77* [121]. Функцию эталонного материала выполняла низкоуглеродистая сталь 20. Путь трения при испытании каждого образца составлял 14000 м. Объем изношенного материала вычисляли в соответствии с выражением (2.6). Коэффициент трения всех полученных наплавкой материалов составлял $\sim 0,3$. От доли упрочняющих соединений его величина зависит слабо. Коэффициент трения стали 20 составлял $\sim 0,37$.

По результатам проведенных испытаний были построены зависимости объема изношенного материала от пути трения (рисунок 5.16). Наибольший объем изношенного материала характерен для низкоуглеродистой стали 20. Объем лунки износа эталонного материала интенсивно возрастает на начальном этапе

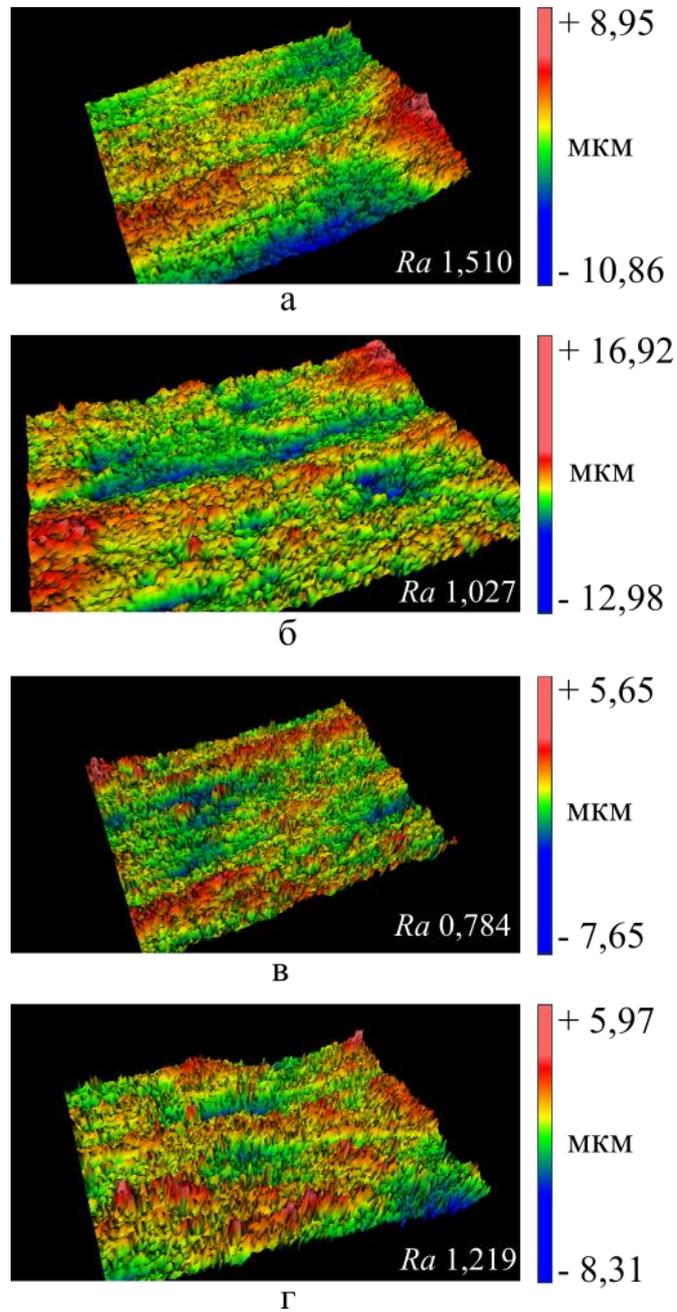


Рисунок 5.15 – Топография поверхностей изнашивания материалов: а – «ПН77-100 %», б – отожженная сталь 45 , в – «ПН77+35 % (Nb-B)», г – «ПН77_плазменное напыление»

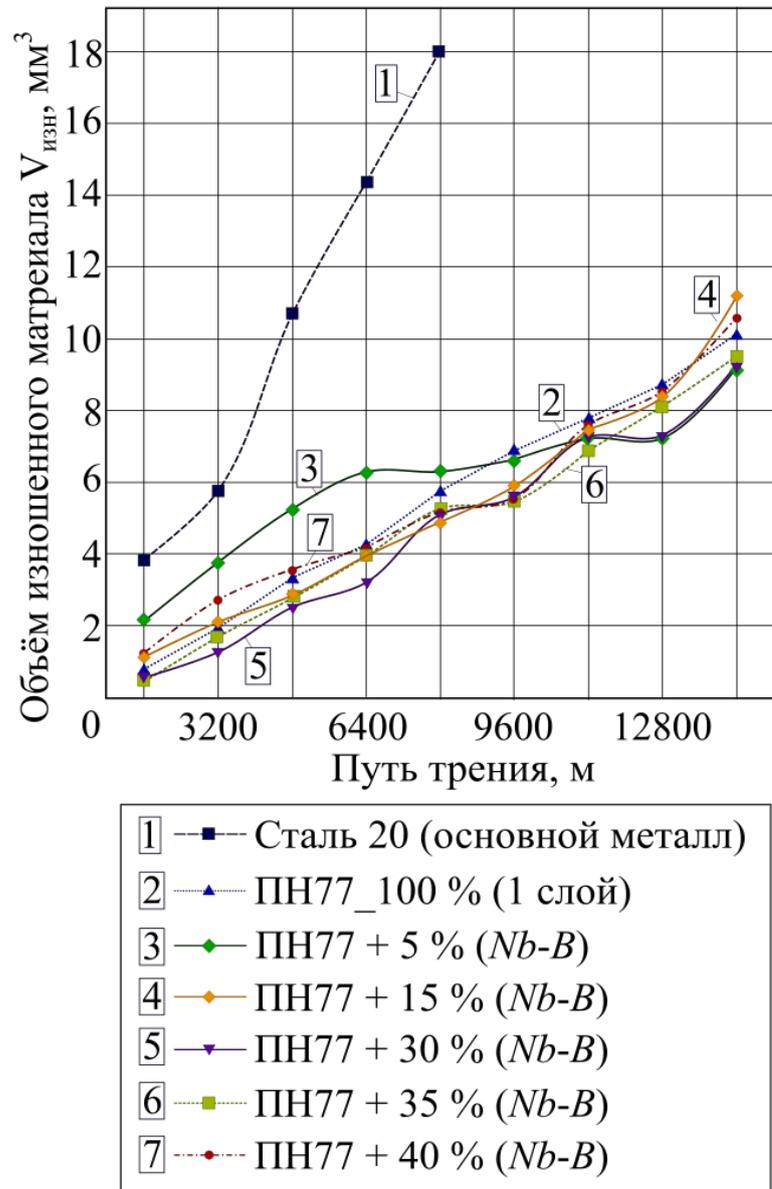


Рисунок 5.16 – Объемный износ поверхностно-упрочненных материалов при испытаниях в условиях сухого трения скольжения

испытаний и при значении пути трения 8000 м составляет $\sim 18 \text{ мм}^3$. Дальнейшее возрастание пути трения сопровождалось интенсивной вибрацией, поэтому испытания были остановлены. Переход к режиму установившегося трения не зафиксирован.

Материалы, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей, обладают более высокой износостойкостью. При длине пути трения 14000 м для сплавов с различной объемной долей и фазовым составом упрочняющих частиц значение этого параметра составляет 9–12 мм^3 . Изнашивание материала, сформированного при наплавке смеси *Ni-Cr-Si-B*-сплава в сочетании с 35 % (*Nb-B*), характеризуется постепенным увеличением объема изношенного материала (кривая б на рисунке 5.16).

Шероховатость поверхности материалов с наплавленными слоями достаточно сильно различается и находится в диапазоне $Ra = 1,0\text{--}0,3$ (рисунок 5.17). Выступающие из наплавленных слоев частицы упрочняющих соединений контактируют с поверхностью контртела и действуют на нее как микрорезцы, удаляя материал с образованием продуктов изнашивания. Минимальное значение шероховатости ($Ra = 0,387$) зафиксировано для образца ПН77 + 15 % (*Nb-B*). Шероховатость поверхности образцов из низкоуглеродистой стали составляет 2,207 мкм (рисунок 5,17 б).

5.4 Оценка жаростойкости исследуемых материалов

Метод термогравиметрического (ТГ) анализа позволяет с высокой степенью точности определять изменение массы исследуемого образца при нагреве [128]. В данной работе ТГ-анализ применялся для оценки стойкости материалов к окислению в воздушной атмосфере. Окисление проводилось при температуре 900 °С в течение двух часов. Испытаниям подвергались образцы цилиндрической формы диаметром 3 мм и высотой 1 мм.

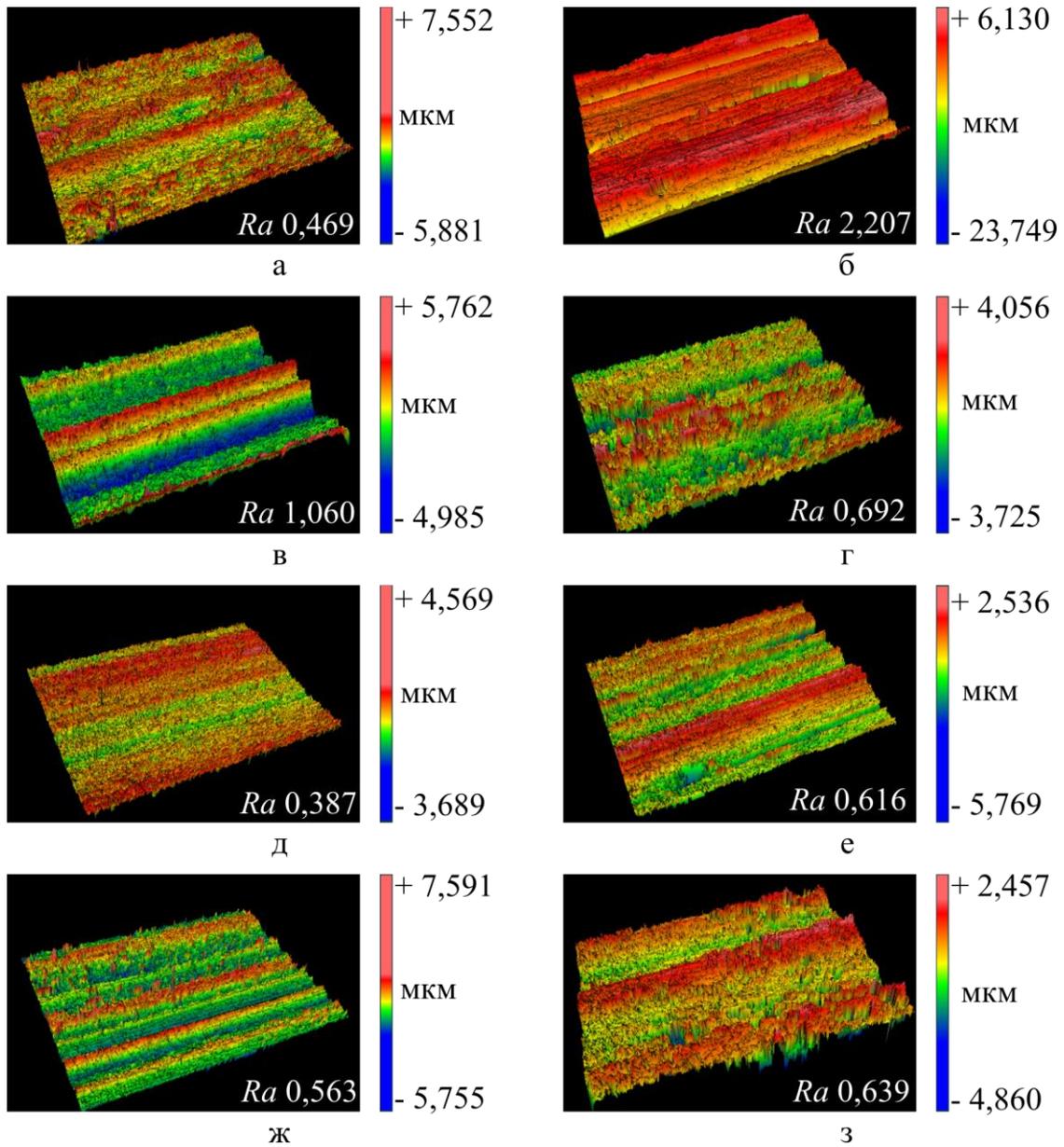


Рисунок 5.17 – Топография поверхностей изнашивания: а – контртело (сталь 45 (закалка + отпуск)), б – сталь 20 (эталон), в – «ПН77-100 %», г – «ПН77 + 5 % (Nb-B)», д – «ПН77 + 15 % (Nb-B)», е – «ПН77 + 30 % (Nb-B)» ж – «ПН77 + 35 % (Nb-B)», з – «ПН77 + 40 % (Nb-B)»

Выбор температуры и времени выдержки осуществлялся на основе анализа литературных данных [106, 129, 130]. *F. Fernandes* с соавторами в [129] исследовали процессы, происходящие при окислении *Ni-Cr-Si-B*-сплава, наплавленного плазменно-дуговым методом при токах дуги 100 и 128 А на поверхность серого чугуна. Авторы работы проводили окисление материалов в воздушной среде при температурах 800 и 900 °С. Выдержка образцов при данных температурах составляла два часа. Было показано, что с увеличением содержания железа в матрице никелевых сплавов проявляется тенденция к снижению уровня жаростойкости. Образцы, сформированные при большем токе наплавки, демонстрируют пониженное сопротивление окислению (1 мг/см² против 0,4 мг/см²).

Установлено, что основными оксидами при высокотемпературном воздействии являются борный ангидрид (B_2O_3), диоксид кремния (SiO_2) и шпинель $NiFe_2O_4$, возникающая при взаимодействии оксида никеля NiO и триоксида железа Fe_2O_3 . Достаточно высокая стойкость к окислению сплавов системы *Ni-Cr-Si-B* объясняется формированием на их поверхности оксида B_2O_3 . Температура плавления борного ангидрида составляет порядка 577 °С. Оплавляясь, данное соединение надежно закрывает поверхность материала, и выступает в роли защитного барьера, препятствующего дальнейшему проникновению кислорода в более глубокие слои металла [129].

ТГ-кривые, полученные при окислении контрольных материалов, а также наплавленных слоев, сформированных наплавкой смеси самофлюсующегося сплава с ниобием и бором, приведены на рисунке 5.18. В качестве контрольных были испытаны образцы, сформированные по технологии плазменного напыления самофлюсующегося *Ni-Cr-Si-B*-сплава с последующим оплавлением в печной камере. Кроме того, была оценивалась жаростойкость стали 20, выполнявшей при вневакуумной электронно-лучевой наплавке функцию основного металла.

На термогравиметрических кривых всех исследованных в работе материалов можно выделить три характерных участка:

- участок, в пределах которого не происходит изменения массы, поскольку температура слишком мала для активного развития процесса окисления;

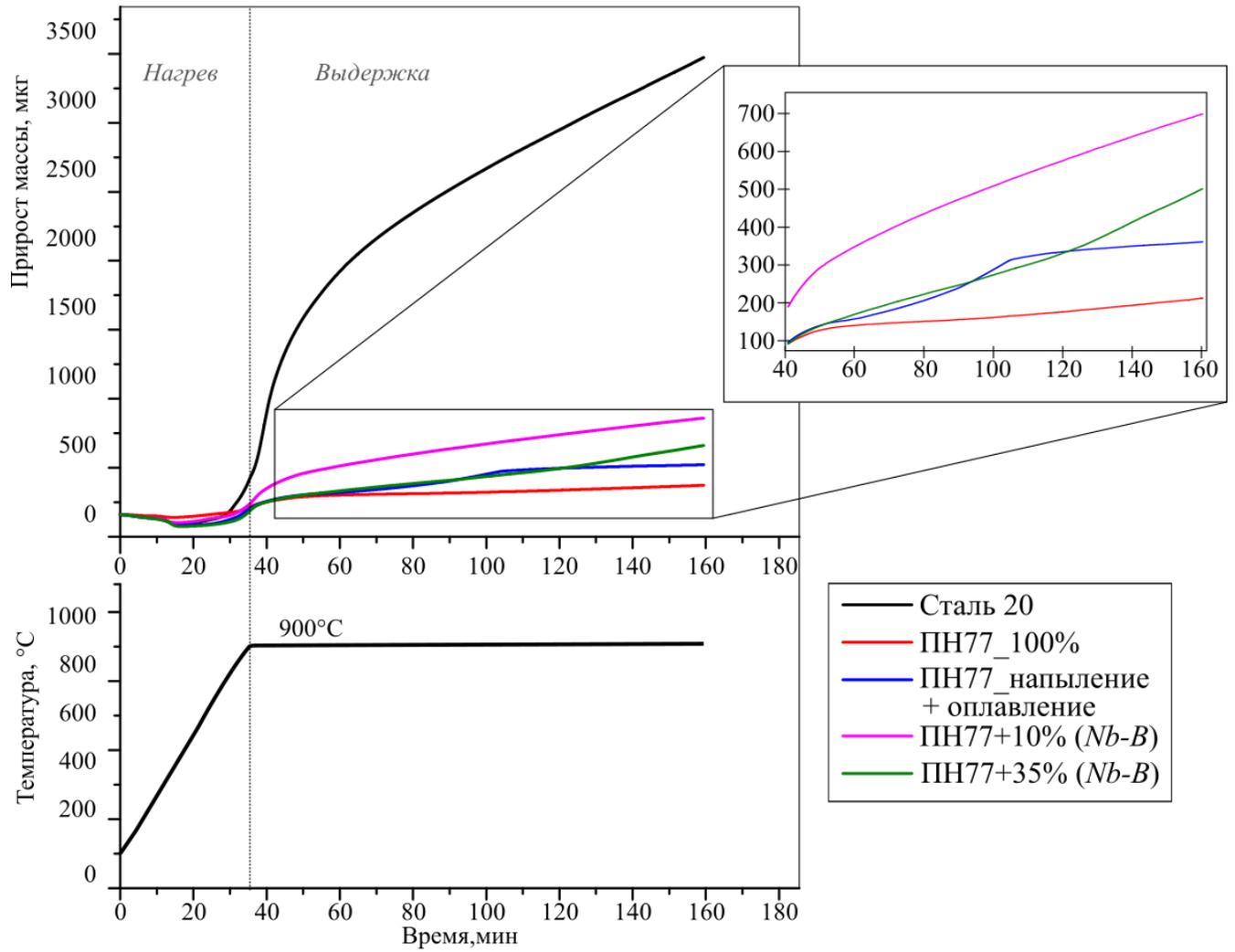


Рисунок 5.18 – ТГ-кривые изменения массы наплавленных слоёв в процессе испытаний на окисление при температуре 900 °C (выдержка в течение двух часов)

- участок ускоренного нарастания массы, описываемый параболическим законом и соответствующий активному окислению поверхностных слоев материала;
- участок линейной зависимости прироста массы от времени, соответствующий стационарному режиму окисления, на котором процесс лимитируется скоростью диффузии кислорода сквозь сформированный оксидный слой.

Как и ожидалось, минимальной стойкостью к окислению обладает сталь 20. Значительный прирост массы стальных образцов начинается уже на этапе нагрева при температуре ~ 800 °C (рисунок 5.18). После выдержки в течение двух часов при температуре 900 °C общий прирост массы составил более 3000 мкг (~ 10 % от исходной массы анализируемого образца).

Все исследуемые в работе слои на основе самофлюсующегося сплава системы *Ni-Cr-Si-B*, а также контрольный материал, полученный по технологии плазменного напыления, показали значительно более высокую стойкость к окислению.

Масса контрольного образца (ПН77_напыление + оплавление, рисунок 5.18) за время испытания возросла на 380 мкг. Перегиб на кривой ТГ, свидетельствующий об изменении скорости окисления (на этапе испытания ~ 100 минут) может объясняться уплотнением оксидной пленки, препятствующей диффузии кислорода вглубь металла [106, 129].

Минимальной стойкостью к окислению обладают образцы, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки *Ni-Cr-Si-B*-сплава в сочетании с 10 % смеси «*Nb-B*». Прирост массы образцов данного типа по результатам испытаний составил 698 мкг. Увеличение количества добавляемой в самофлюсующийся сплав порошковой смеси «*Nb-B*» до 35 % приводит к снижению скорости окисления материала. Прирост массы этих образцов составил 500 мкг.

Наивысшим сопротивлением окислению обладают образцы «ПН77 - 100 %», сформированные по технологии ВЭЛН самофлюсующегося никелевого сплава без

добавления смеси «*Nb-B*». После двухчасовой выдержки при 900 °С прирост их массы не превысил 200 мкг.

Экспериментальная кривая окисления образца этого типа представляет собой линейную зависимость прироста массы от времени, лишь в самом начале высокотемпературного воздействия скорость окисления несколько выше.

Полученные при испытаниях результаты следует связывать с элементным составом и структурой сформированных слоев. Как было отмечено выше, введение железа в состав самофлюсующихся сплавов сопровождается снижением стойкости к окислению [129]. Не менее важное влияние на результат оказывает морфология материала. Так, более высокую стойкость к окислению слоя, полученного электронно-лучевой наплавкой *Ni-Cr-Si-B*-сплава, по сравнению с контрольным образцом, полученным по технологии плазменного напыления с последующим оплавлением в печи, можно объяснить присутствием пор в плазменно напыленных покрытиях (рисунок 3.7). В данном случае эффект, связанный с пористостью материала, превышает эффект, обусловленный присутствием в сплаве железа.

Более низкие значения стойкости к окислению материалов, сформированных по технологии ВЭЛН *Ni-Cr-Si-B*-сплава с добавками смеси «*Nb-B*», могут быть объяснены несколькими факторами. Во-первых, добавка смеси «*Nb-B*» приводит к увеличению объемной доли упрочняющих фаз в составе наплавленных слоев. При этом возрастает длина границ, по которым может происходить окисление сплава. Так, образцы с 10 % смеси «*Nb-B*» имеют более низкую стойкость к окислению по сравнению с образцами, содержащими 35 % смеси «*Nb-B*» и характеризующимися присутствием более крупных включений и большей площадью (рисунок 4.5 б) границ раздела фаз. Во-вторых, как было отмечено ранее, высокая стойкость к окислению сплавов системы *Ni-Cr-Si-B* объясняется формированием на их поверхности защитной пленки B_2O_3 . Введение ниобия в состав наплаваемой порошковой смеси приводит к перераспределению бора между формируемыми при кристаллизации фазами, что препятствует образованию оксида B_2O_3 , оказывающего благоприятное влияние на стойкость материалов к окислению.

5.5 Выводы

1. Поверхностно упрочненные материалы, сформированные вневакуумной электронно-лучевой наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с ниобием и бором, взятыми в различных весовых соотношениях, характеризуются значениями микротвердости в диапазоне 4...9,5 ГПа. Наиболее высоким уровнем твердости обладает материал, полученный наплавкой *Ni-Cr-Si-B*-сплава в сочетании с 35 % смеси (*Nb-B*). Зафиксированные экспериментально свойства этого сплава обусловлены большой объемной долей высокопрочных двухфазных включений типа «*NbC-NbB₂*».

2. Формирование высокопрочных слоев на поверхности образцов низкоуглеродистой стали по технологии ВЭЛН сопровождается снижением их ударной вязкости. Наплавленные слои всех типов разрушаются хрупко. Уровень *KCV* материалов с наплавленными слоями в 1,2...2 раза ниже по сравнению с низкоуглеродистой сталью 20. В большей степени величина работы разрушения зависит от толщины упрочненных слоев, чем от объемной доли упрочняющих частиц. В процессе динамических испытаний расслоения в зонах «упрочненный слой – основной металл» не зафиксировано, что косвенно свидетельствует о высоких значениях адгезионной прочности наплавленных слоев.

3. Полученные в работе материалы характеризуются высоким уровнем триботехнических свойств. Наибольшей износостойкостью в условиях абразивного воздействия обладает материал, сформированный наплавкой *Ni-Cr-Si-B*-сплава в сочетании с 35 % смеси (*Nb-B*). При трении о закрепленные и нежестко закрепленные абразивные частицы его износостойкость в 2 и 3,4 раза соответственно выше по сравнению с покрытием, сформированным по технологии плазменного напыления *Ni-Cr-Si-B*-сплава и последующего печного оплавления.

4. Максимальным сопротивлением окислению при повышенных температурах характеризуются поверхностные слои, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошка самофлюсующегося сплава ПН77Х15С3Р2

без введения каких-либо добавок. Введение в порошковые смеси ниобия в сочетании с бором, сопровождающееся увеличением объемной доли упрочняющих фаз, приводит к некоторому снижению жаростойкости поверхностно-упрочненных материалов.

5. Сочетание высокой износостойкости, а также стойкости к окислению поверхностно-упрочненного материала, сформированного методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси *Ni-Cr-Si-B*-сплава с 35 % (*Nb-B*) на заготовках из низкоуглеродистых сталей при токе пучка 25 мА и скорости перемещения заготовки относительно выпускного отверстия 15 мм/с, позволяет рекомендовать их для эксплуатации в условиях воздействия абразивных частиц и повышенных температур.

6 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Формирование защитных слоев из самофлюсующихся сплавов на поверхностях деталей машин, работающих в условиях абразивного изнашивания, трения с проскальзыванием со смазкой и в ее отсутствии, является эффективным способом повышения долговечности изделий. Самофлюсующиеся сплавы наносят на рабочие поверхности таких тяжело нагруженных деталей, как плунжеры, коленчатые и распределительные валы, ролики, направляющие, клапаны двигателей внутреннего сгорания, и др. Самофлюсующиеся сплавы на никелевой основе характеризуются высокой технологичностью, а также широким спектром функциональных свойств [2-5, 10-15, 17, 54].

Работы по формированию поверхностных слоев из самофлюсующихся сплавов на рабочих поверхностях деталей активно ведутся по всему миру начиная с 50-х годов прошлого столетия [14]. В свое время широкое распространение получили методы газопламенного, плазменного и детонационного напыления [48, 131]. Поверхностное упрочнение с использованием высококонцентрированных источников энергии (лазерное, плазменное, электронно-лучевое оплавление) в последнее время является более актуальным [15, 63, 76]. Технология наплавки электронным пучком, выведенным в воздушную атмосферу, характеризуется высокой производительностью и экономичностью [77].

При выполнении данного диссертационного исследования были разработаны и исследованы поверхностно упрочненные материалы, получаемые наплавкой релятивистским электронным пучком порошковых смесей на основе промышленного самофлюсующегося сплава марки ПН77Х15СЗР2 в сочетании с порошками ниобия и бора на заготовках из низкоуглеродистой стали. Результаты диссертационной работы свидетельствуют о том, что функциональные композиционные материалы, сформированные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки, обладают высоким комплексом механических и защитных свойств и могут быть рекомендованы для практического применения.

Диссертационная работа выполнена при поддержке ФЦП «Разработка и создание линейки промышленного роботизированного оборудования на основе мультиточковой электронно-лучевой технологии для высокопроизводительного аддитивного производства крупноразмерных металлических и полиметаллических деталей, узлов и конструкций для ключевых отраслей РФ», (соглашение № 14.610.21.0013, уникальный идентификатор проекта *RFMEFI61017X0013*); при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта *RFMEFI57417X0179*; программами НИОКР НГТУ (темы «Исследование влияния состава наплавляемых порошковых композиций, легированных дисперсными частицами на основе *Nb*, на структуру и свойства покрытий, сформированных при высокотемпературном нагреве», «Формирование многофункциональных борсодержащих покрытий на хромоникелевой стали, методом вневакуумной электронно-лучевой обработки»), а также проектом РФФИ «Выявление закономерностей влияния многократного воздействия релятивистских пучков электронов на структуру, твердость и износостойкость материалов с покрытиями, упрочненными керамическими частицами тугоплавких металлов» (номер 19-43-543011).

Результаты исследований структуры свойств полученных материалов, описанных в диссертационной работе, были представлены на всероссийских и международных конференциях [132-157], а также опубликованы в российских и зарубежных научных журналах, в том числе рекомендованных ВАК [82, 83, 158–164]

6.1 Рекомендации по формированию функциональных слоев на стальных заготовках методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки

В пятом разделе диссертационной работы было показано, что электронно-лучевая наплавка порошковых смесей, содержащих самофлюсующийся сплав на никелевой основе с добавкой ниобия и бора, позволяет формировать поверхностно-упрочненные материалы, обладающие высоким уровнем механических и защитных

свойств. По всей глубине наплавленных слоев образуются высокопрочные включения карбидов и боридов ниобия, железа и хрома, распределенные в квазипластичной эвтектической матрице, которая обеспечивает их надёжную фиксацию.

Анализ триботехнических свойств разработанных сплавов показал, что в условиях трения о закрепленные и нежестко закрепленные абразивные частицы их износостойкость в 2 и 3,4 раза соответственно выше по сравнению с покрытиями, сформированными по технологии плазменного напыления и последующего печного оплавления. Основным недостатком технологии плазменного напыления является низкий уровень адгезии покрытия к основному металлу. Последующее оплавление в печной камере частично устраняет эту проблему. В свою очередь поверхностно-упрочненные материалы, сформированные по технологии наплавки электронным лучом, обладают развитым переходным слоем. Высокая адгезионная прочность обеспечивается металлургическим характером связи на границе «основной металл – наплавленный слой». Кроме того, слои, сформированные по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки, характеризуются значительно большей толщиной (порядка 1,5...2 мм), что также вносит весомый вклад в увеличение ресурса работы упрочненной детали.

Уникальная производительность процесса наплавки обеспечивается высокой удельной мощностью электронного пучка. Возможность вывода пучка электронов в воздушную атмосферу, а также применение электромагнитной развертки, позволяющей управлять пучком и отклонять его от на угол до 45° от прямолинейной траектории, позволяет значительно увеличить площадь обрабатываемой поверхности. Проведенные ранее исследования [77, 165] показали, что производительность процесса может достигать $6 \text{ м}^2/\text{час}$.

Структура и свойства слоев, формируемых с использованием данной технологии, могут значительно варьироваться в зависимости от параметров и режимов наплавки. Уровень энергозатрат, обеспечиваемый такими технологическими параметрами, как сила тока пучка, скорость перемещения заготовки относительно электронного луча, оказывает существенное влияние на глубину проплавления, тип

и объемную долю упрочняющих фаз, и, как следствие, на уровень твердости и триботехнических свойств полученных материалов.

Ниже представлены рекомендации по формированию твердых, износостойких и стойких к окислению поверхностно-упрочненных материалов методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей «*Ni-Cr-Si-B*-сплав + *Nb + B*» на заготовки из низкоуглеродистой стали:

1. Для формирования упрочненных слоев, характеризующихся высоким сопротивлением окислению, в качестве базового наплавляемого материала рекомендуется использовать самофлюсующийся сплав на никелевой основе марки ПН77Х15СЗР2. Сплавы системы «*Ni-Cr-Si-B*» характеризуются высокой смачиваемостью, низкой температурой плавления (950 – 1100 °С), а также близостью теплофизических характеристик (например, ТКЛР) наплавляемого металла и материала изделия. При реализации ВЭЛН использование *Ni-Cr-Si-B*-сплава в качестве базового материала, позволяет не применять промышленные флюсы (например, фториды лития, кальция или магния), что обеспечивает возможность формирования поверхностных слоев с большей долей упрочняющих соединений.

2. Для формирования в матрице наплавленных слоев высокопрочных тугоплавких соединений, обеспечивающих значительное повышение уровня твердости и износостойкости целесообразно введение в порошковую смесь дополнительных легирующих компонентов. Введение порошков ниобия и бора в соотношении 4:1 обеспечивает синтез диборида ниобия NbB_2 , твердость которого достигает 25 ГПа.

3. С целью обеспечения высокой твердости и износостойкости наплавленных слоев в работе предлагается следующий состав порошковой смеси: «*Ni-Cr-Si-B*-сплав (65 вес. %) + *Nb* (28 вес. %) + *B* (7 вес. %)». Уровень микротвердости слоев, полученных наплавкой данной порошковой смеси, достигает 9,5 ГПа. Износостойкость материала этого типа в условиях воздействия нежестко закрепленных абразивных частиц в 3,4 раза выше по сравнению покрытием из *Ni-Cr-Si-B*-сплава, нанесенным по технологии плазменного напыления с последующим оплавлением.

4. Разбавление наплавляемого слоя основным металлом является негативной особенностью процесса наплавки, снижающей уровень свойств полученных материалов. Многопроходная (двух- и трехслойная) наплавка не является рациональным технологическим решением, ввиду возникновения высокого уровня термических напряжений. Повторное воздействие электронного пучка приводит к короблению заготовок и возникновению трещин по всей глубине упрочненных слоев.

5. Для формирования функциональных поверхностных слоев толщиной до 1,5 мм, характеризующихся высокими значениями твердости и износостойкости, рекомендуются следующие технологические параметры наплавки: ток пучка (I) – 25 мА, скорость перемещения заготовки (V) – 15 мм/с, энергия электронов – 1,4 МэВ.

Основываясь на полученных результатах экспериментальных исследований, были даны рекомендации по улучшению комплекса свойств ряда изделий – литейной пресс-формы, буровой коронки и стрелчатых лап культиватора (Приложения А-В).

6.1.1 Применение ВЭЛН самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с ниобием и бором для формирования функциональных защитных слоев на поверхности литейной пресс-формы

Результаты, представленные в диссертационной работе, были применены для поверхностного упрочнения пресс-формы, предназначенной для изготовления отливок с использованием технологии литья под давлением. Повышенная интенсивность изнашивания литейной формы объясняется воздействием потоков расплавленного металла и, как следствие, сопутствующими окислительными процессами и абразивным воздействием. Стандартная технология упрочнения данных изделий из стали 40ХФА, обеспечивающая твердость 30...33 HRC, заключается в закалке с последующим низким отпуском.

С учетом результатов экспериментальных исследований было предложено формирование защитных слоев на рабочей поверхности литейной пресс-формы с использованием наплавки пучком электронов, выведенным в воздушную атмосферу. Схема пресс-формы представлена на рисунке 6.1. В качестве наплавляемой смеси предложен промышленный самофлюсующийся сплав на никелевой основе марки ПН77Х15С3Р2 в сочетании с порошками ниобия и бора. Экспериментальная пресс-форма выполнена из низкоуглеродистой стали 20. Наплавка проводилась по технологическому режиму, рассмотренному в диссертационной работе: ток пучка (I) = 25 мА, скорость перемещения электронного луча (V) – 15 мм/с, энергия пучка – 1,4 МэВ, дистанция между выпускным отверстием и обрабатываемой заготовкой – 90 мм. Доля смеси ($Nb-B$) составляла 35 вес. % от всей порошковой насыпки.

Промышленные испытания, реализованные в ООО «Центр технологий литья», в условиях литья под давлением показали, что стойкость к воздействию высоких температур и уровень износостойкости в 2,2 раза выше по сравнению с литейными формами, упрочненных по стандартной технологии. Акт промышленных испытаний представлен в приложении А.

6.1.2 Электронно-лучевая наплавка борсодержащих порошковых смесей на рабочую поверхность буровой коронки

На основании результатов, полученных в диссертационной работе, были разработаны практические рекомендации, цель которых заключалась в поверхностном упрочнении рабочей части буровых коронок. Низкая износостойкость рабочих поверхностей буровой коронки обусловлена большими удельными нагрузками в зоне контакта с горной породой и интенсивным воздействием абразивных частиц. Защитные слои были сформированы с применением технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки борсодержащих порошковых смесей при следующих технологических параметрах: ток пучка – 26 мА, энергия электронов – 1,4 МэВ, скорость перемещения электронного пучка – 10 мм/с.

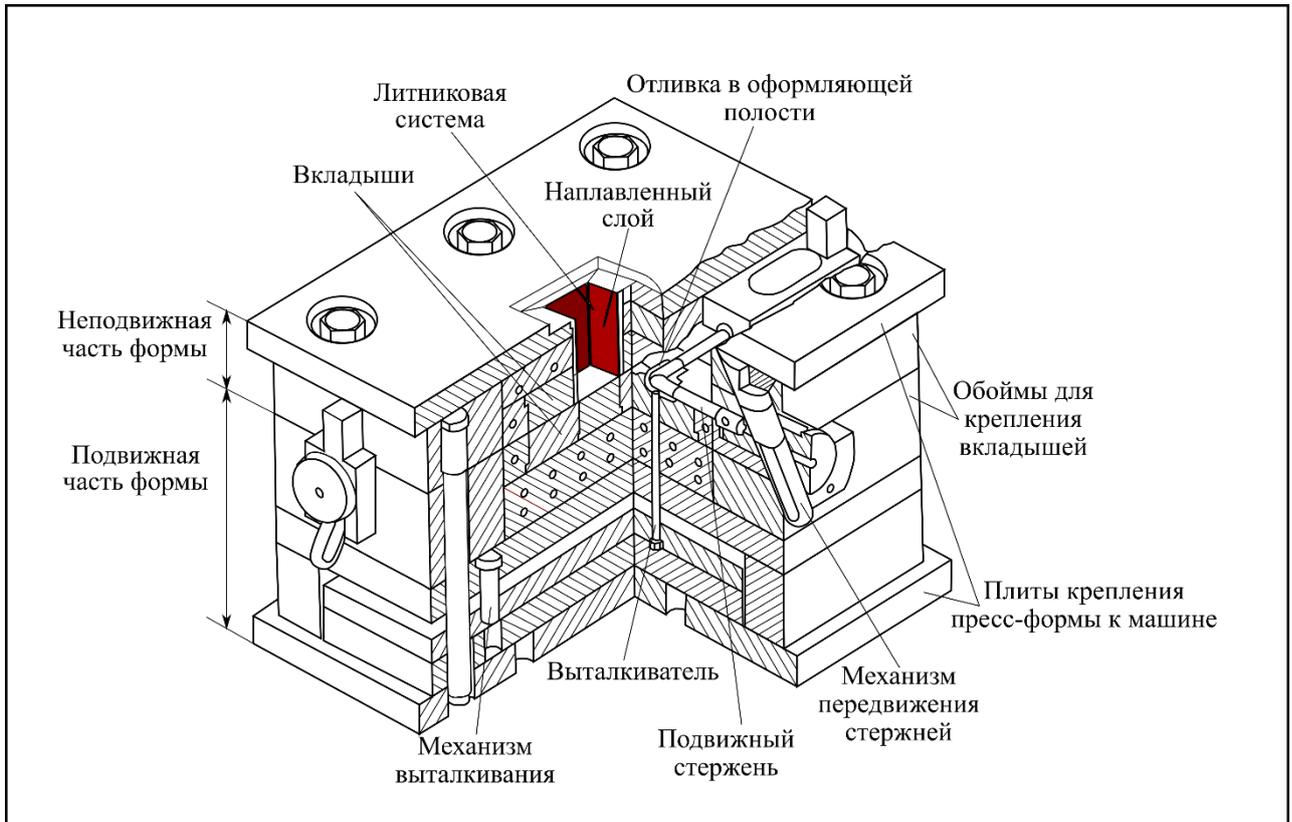


Рисунок 6.1 – Схематическое изображение экспериментальной пресс-формы, используемой для литья под давлением

Изображение экспериментальной буровой коронки приведено на рисунке 6.2.

Промышленные испытания разработанной детали были реализованы на производственной базе Института горного дела СО РАН в условиях бурения мягких грунтов. Износостойкость буровой коронки, упрочненной с использованием описанной технологии, была в 2,3 раза выше, по сравнению с износостойкостью аналогичной детали, упрочненной по стандартной технологии (закалка + низкий отпуск). Акт промышленных испытаний представлен в приложении Б.

6.1.3 Повышение износостойкости стрелчатых лап культиватора

На основании проведенных исследований были предложены практические рекомендации по упрочнению стрелчатой лапы культиваторной сеялки методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Данное изделие производится ООО «Плазменные технологии» и используется для рыхления почв и подрезки корней сорняков. Высокая интенсивность изнашивания обусловлена интенсивным воздействием абразивной среды.

Упрочнению подвергали тыльную сторону режущей плоскости заготовки из стали 40Х. Схема детали представлена на рисунке 6.3. На основании результатов диссертационного исследования было выбрано соотношение компонентов порошковой смеси, содержащей карбидообразующие элементы (*Ti* и *Mo* в сочетании с углеродом). Компоненты выбирали таким образом, чтобы объемная доля упрочняющих соединений в наплавленном слое достигала 40 %. Электронно-лучевая наплавка осуществлялась по следующему технологическому режиму: энергия электронов – 1,4 МэВ, ток пучка – 28 мА.

Износостойкость деталей, упрочненных по технологии вневакуумной электронно-лучевой обработки карбидообразующих порошковых смесей, сравнивали со свойствами стрелчатых лап, изготовленных по стандартной технологии, включающей операцию поверхностной закалки токами высокой частоты.

Промышленные испытания показали, что стойкость к изнашиванию стрелчатых лап, упрочненных по разработанной технологии, в 1,9 раз выше

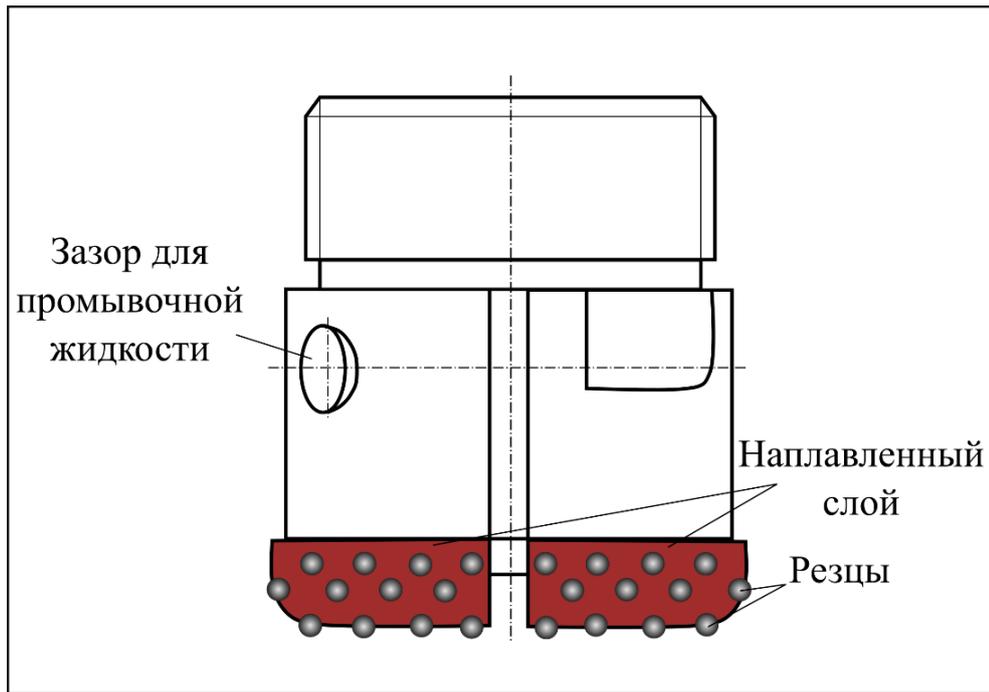


Рисунок 6.2 – Экспериментальная буровая коронка, упрочненная с использованием пучка электронов, выведенного в воздушную атмосферу.

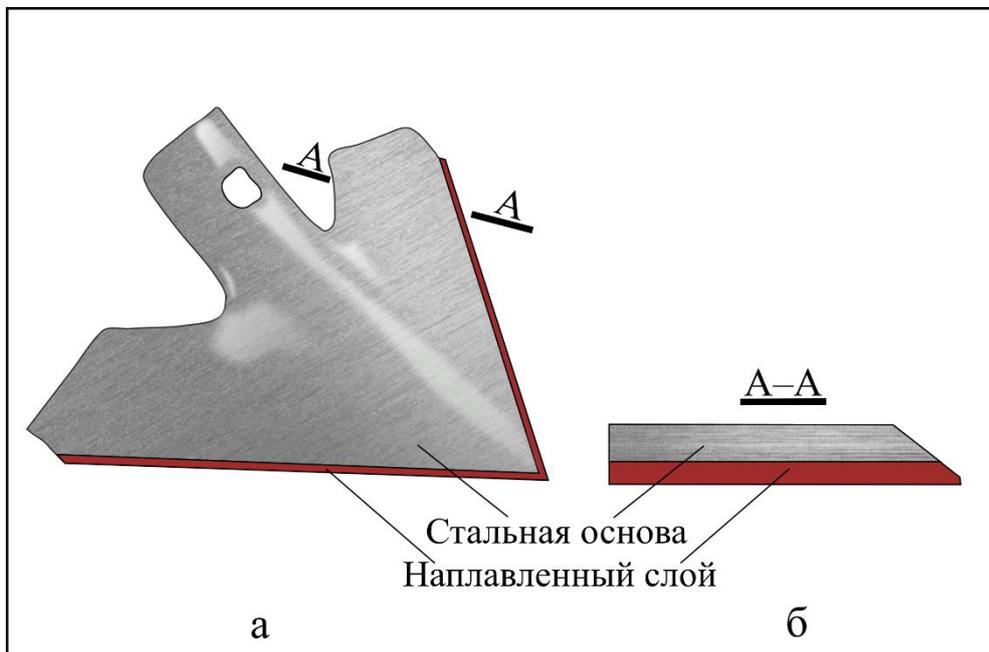


Рисунок 6.3 – Схема стрелчатой лапы культиватора: а – внешний вид, б – поперечное сечение А – А

по сравнению с деталями, упрочненными по используемой на предприятии технологии. Акт промышленных испытаний представлен в приложении В.

6.2 Применение результатов диссертационной работы в учебном процессе

Полученные результаты применяются в учебном процессе на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке студентов по направлениям «Наноинженерия», «Материаловедение и технологии новых материалов». Материалы исследований используются в лекционных курсах, а также при выполнении лабораторных и расчетно-графических работ по дисциплинам «Высокоэнергетические методы обработки», «Прогрессивные материалы и технологии», «Триботехнические материалы».

Результаты проведенных исследований используются при проведении учебных практик, а также при выполнении выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров по темам, связанным с разработкой поверхностно упрочненных материалов, обладающих высоким комплексом механических свойств. В приложении Г представлен акт использования результатов исследований в учебном процессе.

6.3 Выводы

1. Использование технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей на основе самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора является эффективным способом формирования защитных слоев на поверхностях стальных заготовок. Результаты проведенных исследований легли в основу технических решений по оптимизации предлагаемой технологии.

2. Изделия, упрочненные с использованием технологии электронно-лучевой наплавки пучком электронов, выведенным в воздушную атмосферу, характеризуются повышенным ресурсом в условиях абразивного изнашивания и термиче-

ского воздействия. На примере литейной пресс-формы показана возможность более чем двукратного повышения износостойкости по сравнению с изделиями, упрочненными по стандартной технологии, включающей закалку и низкий отпуск. Разработанные технические решения переданы для использования в ООО «Центр технологий литья», в Институт горного дела СО РАН, ООО «Плазменные технологии».

3. 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».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении диссертационной работы были исследованы особенности структуры поверхностных слоев низкоуглеродистых сталей, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки многокомпонентных смесей на базе самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с ниобием и бором. Определены технологические параметры процесса наплавки, которые позволяют сформировать качественные слои повышенной толщины, характеризующиеся минимальной степенью разбавления основным металлом. Был выбран состав порошковых композиций, обеспечивающий высокий уровень механических и функциональных свойств наплавленных слоев. Подробно исследованы особенности структурно-фазовых преобразований, возникающих в ходе оплавления порошковых смесей, содержащих самофлюсующийся никелевый сплав, ниобий и бор, электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу.

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

1. Применение технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора на заготовки из низкоуглеродистой стали обеспечивает возможность получения поверхностно-упрочненных материалов с градиентным гетерофазным строением. Оценка полученных материалов методом рентгеновской томографии (3D-сканирования) свидетельствует о формировании малодефектных слоев толщиной до 2 мм. Матрица наплавленных слоев, упрочненных тугоплавкими соединениями на основе Nb (карбидами и боридами), представляет собой γ -твердый раствор (Ni, Fe). В направлении от поверхности наплавленного слоя к основному металлу наблюдается плавное снижение объемной доли и размеров высокопрочных частиц упрочняющих соединений. Применение данной технологии рационально для формирования защитных слоев на стальных деталях, работающих в условиях абразивного изнашивания, сухого трения и при воздействии повышенных температур.

2. Последовательная наплавка нескольких слоев самофлюсующегося никелевого сплава на заготовки из низкоуглеродистой стали не рациональна, поскольку сопровождается ростом уровня остаточных напряжений и отражается в склонности материала к разрушению на этапе его кристаллизации. Для практической реализации рекомендована однослойная наплавка *Ni-Cr-Si-B*-сплава релятивистскими электронными пучками при силе тока, равной 25 мА, и скорости перемещения заготовки относительно электронного луча – 15 мм/с. Основными структурными составляющими поверхностных слоев, сформированных наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава на стальные заготовки по данному режиму, являются γ -твердый раствор на основе *Ni, Fe* (матрица сплава), а также бориды Fe_2B и CrB (упрочняющие фазы). Микротвердость поверхностно-упрочненного материала, сформированного при реализации базового режима наплавки, составляет $\sim 4,5$ ГПа.

3. Поверхностные слои, сформированные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей типа «*Ni-Cr-Si-B*-сплав + *Nb + B*» на заготовках из низкоуглеродистых сталей, характеризуются градиентным строением. Наибольшая объемная доля упрочняющих фаз, содержащих железо и/или хром (Fe_2B , CrB , $(Cr, Fe)_{23}C_6$), а также тугоплавких соединений на основе ниобия (NbC , NbB_2), сосредоточена в верхней части наплавленных слоев. В материалах, сформированных наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава в сочетании с 30–40 вес. % смеси (*Nb-B*), образуются сложные по строению двухфазные включения типа «ядро - оболочка». Внутренняя часть включений, характеризующаяся дендритной морфологией, представлена соединением NbC . Диборид ниобия NbB_2 выделяется по внешнему краю карбида NbC в виде полиэдрической оболочки. С увеличением доли смеси «*Nb-B*» (от 30 до 40 вес. %) в порошковой насыпке размер и объемная доля композиционных включений возрастает.

4. Просвечивающая электронная микроскопия слоев, сформированных наплавкой порошковых смесей на основе самофлюсующегося никелевого сплава с добавками ниобия и бора подтвердила наличие в наплавленных слоях карбидов и боридов, а также позволила установить, что в матричной γ -фазе (*Ni, Fe*) происходит

упорядочение по типу $CuAuI$. Такому типу упорядочения способствует достижение близкого к эквиаtomному соотношения никеля и железа.

5. Полученные в работе сплавы характеризуются высоким комплексом триботехнических свойств. Максимальный уровень износостойкости зафиксирован при испытаниях материала, сформированного в процессе наплавки самофлюсующегося сплава и 35 вес. % смеси $Nb-B$. При трении о закрепленные и нежестко закрепленные абразивные частицы его износостойкость в 2 и 3,4 раза выше по сравнению с контрольным поверхностно-упрочненным материалом, полученным по технологии плазменного напыления и последующего печного оплавления $Ni-Cr-Si-B$ -сплава. Высокий уровень триботехнических свойств легированного ниобием и бором сплава в условиях абразивного изнашивания обусловлен образованием в нем множества высокопрочных двухфазных включений типа « $NbC-NbB_2$ ».

6. Формирование методом ВЭЛН на поверхности заготовок из низкоуглеродистой стали высокопрочных слоев толщиной до 2 мм сопровождается снижением уровня ударной вязкости материалов. Толщина упрочненного слоя оказывает более существенное влияние на величину работы разрушения по сравнению с объемной долей упрочняющих частиц. При ударном нагружении образцы из поверхностно-упрочненных материалов не расслаиваются, что косвенно свидетельствует о высоких значениях адгезионных свойств наплавленных электронным лучом слоев.

7. Максимальной стойкостью к окислению при 900 °C обладает материал, полученный вневакуумной электронно-лучевой наплавкой промышленного самофлюсующегося сплава ПН77Х15С3Р2. Введение в порошковые смеси ниобия в сочетании с бором, сопровождающееся увеличением объемной доли упрочняющих фаз, приводит к незначительному снижению жаростойкости поверхностно-упрочненных материалов. Сочетание высокой износостойкости в условиях сухого трения скольжения и абразивного изнашивания, а также стойкости к окислению наплавленного электронным лучом материала « $Ni-Cr-Si-B$ -сплав + 35 % ($Nb-B$)» позволяет рекомендовать его для изготовления изделий, эксплуатирующихся в условиях воздействия абразивных частиц и повышенных температур.

8. На основании результатов проведенных исследований разработана технология электронно-лучевого упрочнения рабочих поверхностей литейной пресс-формы. Промышленные испытания показали более чем двукратный рост износостойкости разработанного сплава по сравнению с материалом, упрочненным по типовой технологии (закалка в сочетании с низким отпускком). С учетом полученных в диссертационной работе экспериментальных данных обоснованы технические решения по улучшению комплекса свойств буровых коронок и стрелчатых лап культиватора.

9. Полученные в работе результаты применяются в учебном процессе при подготовке студентов механико-технологического факультета НГТУ по направлениям «Наноинженерия», «Материаловедение и технологии новых материалов». Материалы исследований используются в лекционных курсах, а также при выполнении лабораторных и расчетно-графических работ по дисциплинам «Высокоэнергетические методы обработки», «Прогрессивные материалы и технологии», «Триботехнические материалы».

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Результаты исследований, представленных в диссертационной работе, позволяют рекомендовать полученные материалы для формирования функциональных защитных слоев на рабочих поверхностях деталей, работающих в условиях повышенных температур и при воздействии абразивной среды. К деталям, работающим в таких условиях, можно отнести плунжеры, штампы, прокатные валки, валы, направляющие ролики и ряд других. Повышенная толщина слоев, сформированных с использованием метода наплавки высококонцентрированными электронными пучками, позволяет реже выводить оборудование из эксплуатации, что существенно снижает затраты на восстановление рабочих поверхностей деталей.

Структурные исследования, представленные в работе, показали, что в процессе наплавки порошковых смесей на основе самофлюсующегося никелевого

сплава в сочетании с ниобием и бором, формируются композиционные включения типа « $NbC-NbB_2$ », характеризующиеся высокой твердостью. Слои, упрочненные сложными частицами такого типа, характеризуются высокой износостойкостью в различных условиях изнашивания, а также высокой стойкостью к окислению при повышенных температурах.

При дальнейшем развитии темы исследования, следует обратить особое внимание на факторы, обеспечивающие равномерное распределение данных комплексных соединений по всей глубине упрочненных слоев. Одним из направлений дополнительных исследований, связанных с результатами, полученными в данной работе, является выявление влияния повторного оплавления высококонцентрированными электронными пучками. Воздействие электронного луча, выведенного в воздушную атмосферу, вероятно, приведет к снижению размеров частиц упрочняющих соединений и более равномерному их распределению в матрице наплавленных слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тушинский, Л.И. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий / Л.И. Тушинский, А.В. Плохов. – Новосибирск : Наука, 1986. – 199 с.
2. Методы исследования материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов, А. О. Токарев, В. И. Синдеев. – Москва : Мир, 2004. – 384 с.
3. Пантелеенко, Ф. И. Восстановление деталей машин / Ф.И. Пантелеенко, В.П. Лялякин, В.П. Иванов. – Москва : Машиностроение, 2003. – 672 с.
4. Машков, Ю. К. Трибология конструкционных материалов: учеб. пособие / Ю. К. Машков. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 1996. – 304 с.
5. Мышкин, Н.К. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии / Н.К. Мышкин, М.И. Петроковец. – Москва : ФизматЛит, 2007. – 368 с.
6. Тененбаум, М. М. Сопротивление абразивному изнашиванию / М.М. Тененбаум. - Москва : Машиностроение, 1976. – 270 с.
7. Шехтер, С.Я. Наплавка металлов / С.Я. Шехтер, А.М. Резницкий. – Москва : Машиностроение, 1982. – 71 с.
8. Хасуи, А. Наплавка и напыление пер. с яп. / А. Хасуи, О. Моригаки; пер. с яп. В.Н.Попова; под ред. В. С. Степина, Н. Г. Шестеркина. – Москва : Машиностроение, 1985. – 240 с.
9. Кудинов, В.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В.В. Кудинов, Г.В. Бобров. - Москва : Metallurgy, 1992. – 432 с.
10. Балдаев, Л. Х. Газотермическое напыление: учеб. пособие / Л.Х. Балдаев, В.А. Вахалин, Г.И. Ганноченко. – Москва : Маркет ДС, 2007. – 344 с.
11. Белюк, С.И. Электронно-лучевая порошковая металлургия в вакууме: оборудование, технология и применение / С.И. Белюк, В.Е. Панин // Физическая мезомеханика. – 2002. – № 5. – С. 99–104.

12. Белюк, С.И. Электронно-лучевая наплавка в черной металлургии / С.И. Белюк, В.П. Самарцев, Н.К. Гальченко, Б.В. Дампилон и др. // Физическая мезомеханика. - 2006. - № 9. – С. 157–160.
13. Спиридонов, Н.В. Плазменные и лазерные методы упрочнения деталей машин / Н.В. Спиридонов, О.С. Кобяков, И.Л. Куприянов. - Минск : Высшая школа, 1988. – 155 с.
14. Ворошнин, Л.Г. Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО / Л.Г. Ворошнин, Ф.И. Пантелеенко, В.М. Константинов. – Минск : ФТИ, 2001. – 148 с.
15. Шевченко О. И. Управление структурой, составом и свойствами покрытий при плазменной наплавке за счет технологических воздействий : дис. ... докт. техн. наук: 05.02.01 / О.И. Шевченко. – Екатеринбург. – 2006. – 347 с.
16. Борисов, Ю.С. Газотермические покрытия из порошковых материалов: справочник / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов и др. - Киев : Наукова Думка, 1987. – 544 с.
17. *Fernández E. Wear behaviour of laser clad NiCrBSi coating / E. Fernández, M. Cadenas, R. González, C. Navas, R. Fernández, J De Damborenea // Wear. – 2005. - Vol. 259, iss. 7–12. – P. 870–875.*
18. Григорьянц, А.Г. Основы лазерной обработки материалов / А.Г. Григорьянц. – Москва : Машиностроение, 1989. – 304 с.
19. Григорьянц, А.Г. Лазерная техника и технологии. В 7 кн. Кн. 3. Методы поверхностной лазерной обработки : учеб. пособие для вузов / А.Г. Григорьянц, А.В. Сафонов. – Москва : Высшая школа, 1987. – 191 с.
20. Ощепков, Ю.П. Особенности структурообразования сплавов системы *Ni-Cr-B-C-Si* при индукционной наплавке / Ю.П. Ощепков, Н.В. Ощепкова // *Металловедение и термическая обработка. – 1979. – № 10. – С. 14–17.*
21. Шевченко, О. И. Взаимосвязь структуры, фазового состава и служебных свойств рабочего слоя валков, полученного плазменно-порошковой наплавкой сплавом H73X16C3P3 : дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.01. / О.И. Шевченко. – Екатеринбург, 1993. – 160 с.

22. *Shevchenko O.I., Distribution of chemical elements in structural components of a facing of a self-fluxing nickel alloy / O.I. Shevchenko, G.E. Trekin, V.M., Farber // Met. Sci. Heat Treat. – 1997. – Vol. 39, iss. 6. – P. 233–235.*
23. Любецкий, С.Н. Разработка технологии диффузионного легирования железных порошков и получение наплавленных износостойких покрытий: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01. / С.Н. Любецкий – Минск. – 1991. – 231 с.
24. *Franke, P. Ternary Steel Systems: Phase Diagrams and Phase Transition Data / ed. Franke P., Seifert H.J. // Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2012.*
25. *Otsubo, F., Era, H., Kishitake, K. Structure and phases in nickel-base self-fluxing alloy coating containing high chromium and boron / F. Otsubo, H. Era, K. Kishitake // Journal of Thermal Spray Technology – 2000. – Vol. 9, iss. 1. – P. 107–113.*
26. *Li, Q. Comparison of laser-clad and furnace-melted Ni-based alloy microstructures / Q. Li, D. Zhang, T. Lei, C. Chen, W. Chen // Surface and Coatings Technology – 2001. – Vol. 137, iss. 2–3. – P. 122–135.*
27. *Simunovic, K., Saric, T., Simunovic, G. Different Approaches to the Investigation and Testing of the Ni-Based Self-Fluxing Alloy Coatings—A Review. Part 2: Microstructure, Adhesive Strength, Cracking Behavior, and Residual Stresses Investigations / K. Simunovic, T. Saric, G. Simunovic // Tribology Transactions – 2014. – Vol. 57, iss. 6. – P. 980–1000.*
28. *Simunovic, K., Saric, T., Simunovic, G. Different Approaches to the Investigation and Testing of the Ni-Based Self-Fluxing Alloy Coatings—A Review. Part 1: General Facts, Wear and Corrosion Investigations / K. Simunovic, T. Saric, G. Simunovic // Tribology Transactions – 2014. – Vol. 57, iss. 6. – P. 955–979.*
29. *Sudha, C. Microchemical and microstructural studies in a PTA weld overlay of Ni-Cr-Si-B alloy on AISI 304L stainless steel / C. Sudha, P. Shankar, R.V. Subba Rao, R. Thirumurugesan, M. Vijayalakshmi, B. Raj // Surface and Coatings Technology – 2008. – Vol. 202, iss. 10. – P. 2103–2112.*
30. Косолапова, Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочное издание / Т.Я. Косолапова. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.

31. Hemmati, I. *Electron Microscopy Characterization of Ni-Cr-B-Si-C Laser Deposited Coatings* / I. Hemmati, J.C. Rao, V. Ocelik, J.Th.M. De Hosson // *Microscopy and Microanalysis* – 2013. – Vol. 19, iss. 01. – P. 120–131.
32. Yan, M., Zhu, W.Z. *Surface remelting of Ni-Cr-B-Si cladding with a micro-beam plasma arc* / M. Yan, W.Z. Zhu // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 92. – P. 157–163.
33. Liyanage, T., Fisher, G., Gerlich, A.P. *Influence of alloy chemistry on microstructure and properties in NiCrBSi overlay coatings deposited by plasma transferred arc welding (PTAW)* / T. Liyanage, G. Fisher, A.P. Gerlich // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205, iss. 3. – P. 759–765.
34. Reinaldo, P.R., D'Oliveira, A.S.C.M. *NiCrSiB Coatings Deposited by Plasma Transferred Arc on Different Steel Substrates* / P.R. Reinaldo, A.S.C.M. D'Oliveira // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2013. – Vol. 22, iss. 2. – P. 590–597.
35. Skulev, H. *Microstructural and mechanical properties of nickel-base plasma sprayed coatings on steel and cast iron substrates* / H. Skulev, S. Malinov, W. Sha, P.A.M. Basheer // *Surface and Coatings Technology* – 2005. – Vol. 197, iss. 2–3. – P. 177–184.
36. Gil, L. *Microstructural characterisation of NiWCrBSiC alloy coating produced by HVOF thermal spraying* / L. Gil, M. H. Staia, R. Guevara, E. S. Puchi-Cabrera, D. B. Lewis // *Surface Engineering*. – 2006. – Vol. 22, iss. 4. – P. 304–313.
37. Rodríguez, M.A., Gil, L., Staia, M.H. *Post-heat treatment microstructural changes in nickel based HVOF coating* / M. A. Rodríguez, L. Gil, M. H. Staia // *Surface Engineering*. – 2002. – Vol. 18, iss. 5. – P. 358–362.
38. Zeng, Z., Kuroda, S., Era, H. *Comparison of oxidation behavior of Ni–20Cr alloy and Ni-base self-fluxing alloy during air plasma spraying* / Z. Zeng, S. Kuroda, H. Era // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 204, iss. 1–2. – P. 69–77.
39. Hemmati, I., Ocelik, V., De Hosson, J.Th.M. *Compositional modification of Ni-base alloys for laser-deposition technologies* / I. Hemmati, V. Ocelik, J.Th.M. De Hosson // *Laser Surface Engineering Processes and Applications* – 2014. – P. 137–162.
40. Zhang, Y.M. *Effect of WC addition on microstructures of laser melted Ni-*

based alloy powder / Y.M. Zhang, M. Hida, A. Sakakibara, Y. Takemoto // Surface Coatings Technology – 2003. – Vol. 169–170, iss. 3. – P. 384–387.

41. *Zhang, Y.M. Influence of WC addition on microstructures of laser-melted Ni-based alloy coating / Y. M. Zhang, M. Hida, A. Sakakibara, Y. Takemoto // Journal of Materials Engineering and Performance – 2002. – Vol. 11, iss. 6. – P. 667–674.*

42. ГОСТ 28076-89. Газотермическое напыление. Термины и определения. – Введ. 1990-07-01 – Москва : Изд-во стандартов, 1990. – 16 с.

43. *Pawlowski, L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition / L. Pawlowski – Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2008. – 626 p.*

44. *Hejwowski, T., Szewczyk, S., Weroński, A. An investigation of the abrasive and erosive wear of flame-sprayed coatings / T. Hejwowski, S. Szewczyk, A. Weroński // Journal of Materials Processing Technology – 2000. – Vol. 106, iss. 1–3. – P. 54–57.*

45. Кузьмин, В.И. Плазменное напыление износостойких покрытий из порошков самофлюсующихся сплавов / В. И. Кузьмин, С. П. Ващенко, И. П. Гуляев, Е. В. Картаев, Д. В. Сергачёв [и др.] // Вестник югорского государственного университета – 2015. – № 2 (37) – С. 45–52.

46. Корниенко, Е.Е. Влияние температуры оплавления на структуру и свойства самофлюсующихся покрытий на основе никеля / Е.Е. Корниенко, А.А. Никулина, А.Г. Баннов, В.И. Кузьмин [и др.] // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2016. – № 4(73). – С. 53–62.

47. Ульяницкий, В.Ю. Опыт исследования и применения технологии нанесения детонационных покрытий / В.Ю. Ульяницкий, М.В. Ненашев, В.В. Калашников, И.Д. Ибатуллин, С.Ю. Ганигин [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук – 2010. – Т. 12, – № 1 (2). – С. 569–575.

48. *Kuroda, S. Current status and future prospects of warm spray technology / S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe, K.H. Kim, R. Molak, H. Katanoda // Future Development of Thermal Spray Coatings. – 2015. – Vol. 20, iss. 4. – P. 163–206.*

49. *Espallargas, N. Introduction to thermal spray coatings / N. Espallargas // Future Development of Thermal Spray Coatings – 2015. – P. 1–13.*

50. *Ryabchikov, A. Investigation of Residual Stresses in Flame Sprayed Ni-*

Based Wear Resistant Coatings by the Hole-Drilling and X-Ray Methods / A. Ryabchikov, H. Lille, R. Reitsnik, S. Toropov, A. Surženkov, P. Kulu // Materials Science Forum – 2013. – Vol. 768–769. – P. 144–149.

51. Кузнецов, Ю.А. Ресурсосберегающие технологии газотермического напыления при ремонте машин АПК / Ю.А. Кузнецов // Вестник аграрной науки – 2009. – С. 13–15.

52. *Matikainen, V. Sliding wear behaviour of HVOF and HVAF sprayed Cr₃C₂-based coatings / V. Matikainen, G. Bolelli, H. Koivuluoto, P. Sassatelli, L. Lusvarghi, P. Vuoristo // Wear – 2017. – Vol. 388–389. – P. 57–71.*

53. *Hemmati, I., Ocelík, V., De Hosson, J.Th.M. Effects of the Alloy Composition on Phase Constitution and Properties of Laser Deposited Ni-Cr-B-Si Coatings / I. Hemmati, V. Ocelík, J.Th.M. De Hosson // Physics Procedia – 2013. – Vol. 41. – P. 302–311.*

54. Соболева, Н.Н. Повышение износостойкости *NiCrBSi* покрытий, формируемых газопорошковой лазерной наплавкой : дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / Н.Н. Соболева. – Екатеринбург. – 2016. – 190 с.

55. Саврай, Р.А. Контактная выносливость *NiCrBSi* покрытий, полученных методом газопорошковой лазерной наплавки / Р.А. Саврай, А.В. Макаров, Н.Н. Соболева, И.Ю. Малыгина, А.Л. Осинцева // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты) – 2014. – № 4 (65). – С. 43–51.

56. Девойно, О.Г. Структурно-фазовое состояние и трибологические свойства покрытий на основе самофлюсующегося никелевого сплава ПГ-12Н-01 после лазерной наплавки / О.Г. Девойно, Е.Э. Фельдштейн, М.А. Кардаполова, Н.И. Луцко // Материаловедение и термическая обработка металлов – 2016. – № 12(738). – С. 51–55.

57. *Grigoryants, A.G. Laser surfacing of nickel-based composite wear-resisting coatings reinforced with tungsten carbide / A.G. Grigoryants, A.Y. Stavertiy, K.O. Bazaleeva, T.Y. Yudina, N.A. Smirnova [et al.] // Welding international – 2017. Vol. 31, iss. 1. – P. 52–57.*

58. *Hemmati, I. Microstructure and Phase Formation in a Rapidly Solidified*

Laser-Deposited Ni-Cr-B-Si-C Hardfacing Alloy / I. Hemmati, V. Ocelik, K. Csach, J.Th.M. De Hosson // Metallurgical and Materials Transactions A – 2014. – Vol. 45, iss. 2. – P. 878–892.

59. *Hemmati I., Ocelik V., De Hosson J.Th.M. Evolution of microstructure and properties in laser cladding of a Ni-Cr-B-Si hardfacing alloy / I. Hemmati, V. Ocelik, J.Th.M. De Hosson // WIT Transactions on Engineering Sciences – 2011. – Vol. 71. – P. 287–296.*

60. *Hemmati I. Phase formation and properties of vanadium-modified Ni–Cr–B–Si–C laser-deposited coatings / I. Hemmati, J.C. Rao V. Ocelik, J.Th.M. De Hosson // Journal of Materials Science – 2013. – Vol. 48, iss. 8. – P. 3315–3326.*

61. *Hemmati I. Microstructural design of hardfacing Ni–Cr–B–Si–C alloys / I. Hemmati, R.M. Huizenga, V. Ocelika, J.Th.M. De Hossona // Acta Materialia – 2013. – Vol. 61, iss. 16. – P. 6061–6070.*

62. *Hemmati I., Ocelik V., De Hosson J.T.M. Advances in Laser Surface Engineering: Tackling the Cracking Problem in Laser-Deposited Ni-Cr-B-Si-C Alloys / I. Hemmati, V. Ocelik, J.Th.M. De Hosson // JOM – 2013. – Vol. 65, iss. 6. – P. 741–748.*

63. *Hemmati I., Ocelik V., De Hosson J.T.M. Dilution effects in laser cladding of Ni-Cr-B-Si-C hardfacing alloys / I. Hemmati, V. Ocelik, J.Th.M. De Hosson // Materials Letters – 2012. – Vol. 84. – P. 69–72.*

64. *Hemmati I., Ocelik V., De Hosson J. T. M. Toughening mechanism for Ni–Cr–B–Si–C laser deposited coatings //Materials Science and Engineering: A. – 2013. – Vol. 582. – P. 305-315.*

65. *Kesavan D., Kamaraj M. The microstructure and high temperature wear performance of a nickel base hardfaced coating //Surface and coatings technology. – 2010. – Vol. 204. – №. 24. – P. 4034-4043.*

66. *Fernandes F. et al. Effect of the substrate dilution on the room and high temperature tribological behaviour of Ni-based coatings deposited by PTA on grey cast iron //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 281. – P. 11-19.*

67. Рыкалин, Н.Н. Основы электронно-лучевой обработки материалов / Н.Н. Рыкалин, И.В. Зуев, А.А. Углов – М: Машиностроение, 1978. – 239 с.

68. Иванова Е.А. и др. Использование хромомарганцевого чугуна, легированного азотом, для получения износостойких покрытий методом электронно-лучевой наплавки // Физическая мезомеханика. – 2006. – № 9. – С. 161–164.

69. Андреев, А. В. Микроструктура и трибологические свойства нанокompозитных покрытий на основе аморфного углерода / А. В. Андреев, А. Д. Коротаев, И. Ю. Литовченко, А. Н. Тюменцев, Д. П. Борисов // Физическая мезомеханика. – 2015. – № 18. – С. 73–83.

70. Колесникова К.А., Гальченко Н.К. Особенности структурообразования и свойства покрытий на основе диборида титана, полученных электронно-лучевой наплавкой и газопламенным напылением // К.А. Колесникова, Н.К. Гальченко. Физическая мезомеханика. – 2006. – № 9. – С. 165–168.

71. Гальченко, Н. К. Структура и триботехнические свойства боридных покрытий, полученных электронно-лучевой наплавкой / Н. К. Гальченко, С. И. Бельюк, К. А. Колесникова, В. Е. Панин // Физическая мезомеханика. – 2005. – № 8. – С. 133–136.

72. Прибытков Г.А. и др. Электронно-лучевые покрытия, наплавленные композиционными порошками “карбид титана-легированный высокохромистый чугун” // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 2. – С. 50–55.

73. Прибытков Г.А., Храмогин М.Н., Коржова В.В. СВС композиционные порошки карбид титана–связки из сплавов на основе железа для наплавки износостойких покрытий // Физическая мезомеханика. – 2006. – № 9. – С. 185–188.

74. *Zimogliadova, T. A. Investigation of Ni-Cr-Si-Fe-B coatings produced by the electron beam cladding technique / T. A. Zimogliadova, E. A. Drobyaz, M. G. Golkovskii, V. A. Bataev, V. G. Durakov, N. Y. Cherkasova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Vol. 156, No. 1. – P. 012017.*

75. ГОСТ 17367-71. Металлы. Метод испытания на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы. – Введ. 1973-01-01; изм. 2011-18-05. Москва : Изд-во стандартов, 1972. – 5 с.

76. *Morimoto, J. Formation of a Cr₃C₂/Ni–Cr alloy layer by an electron beam cladding method and evaluation of the layer properties / J. Morimoto, N. Abe, F. Kuriyama, M. Tomie // Vacuum. – 2001. – Vol. 62, No. 2–3. – P. 203–210.*

77. Голковский, М. Г. Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума. Технологические возможности метода / М. Г. Голковский. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 325 с.

78. Полетика, И. М. Структура и механические свойства металла вневакуумной электронно-лучевой наплавки до и после термической обработки / И. М. Полетика, Т. А. Крылова, М. В. Перовская, Ю. Ф. Иванов, С. Ф. Гнусов, М. Г. Голковский // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – № 4. – С. 44–53.

79. Полетика, И.М. Электронно-лучевая наплавка износостойких и коррозионностойких покрытий на низкоуглеродистую сталь / И. М. Полетика, С. А. Макаров, М. В. Тетюцкая, Т. А. Крылова // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 2. – С. 86–89.

80. *Golkovski, M. G. Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum / M. G. Golkovski, I. A. Bataev, A. A. Bataev, A. A. Ruktuev, T. V. Zhuravina, N. K. Kuksanov, V. A. Bataev // Materials science and Engineering: A. – 2013. – Vol. 578. – P. 310–317.*

81. *Mul, D. O. Additional heat treatment of non-porous coatings obtained on medium carbon steel substrates by electron beam cladding of a Ti-Mo-C powder composition / D. O. Mul, E. A. Drobyaz, T. A. Zimoglyadova, V. A. Bataev, D. V. Lazurenko, L. I. Shevtsova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Vol. 124, No. 1. – P. 012130.*

82. *Mul, D. Electron beam cladding of vanadium and carbon powders on carbon steel in the air atmosphere/ D. Mul, D. B. Lazurenko, T. A. Zimoglyadova // Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications, 2014. – Vol. 682. – P. 138–142.*

83. *Lenivtseva, O. G. Structure and properties of Ti-CB coatings produced by non-vacuum electron beam cladding / O. G. Lenivtseva, N. S. Belousova, E. A. Lozhkina, T. A. Zimoglyadova, V. V. Samoylenko, L. V. Chuchkova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Vol. 156, No. 1. – P. 012021.*
84. *Euh, K. Microstructure of TiB₂/carbon steel surface-alloyed materials fabricated by high-energy electron beam irradiation / K.Euh, S.Lee, K.Shin // Metall. Mater. Trans. A. 1999. – Vol. 30, № 12. – P. 3143–3151.*
85. *Euh, K., Microstructural analysis of vanadium carbide/steel surface-alloyed materials fabricated by high-energy electron-beam irradiation / K. Euh, S. Lee, S. Choo // Metall. Mater. Trans. A. 2000. – Vol. 31, № 11. – P. 2849–2855.*
86. *Euh, K. Microstructural Modification and property improvement of boride/Ti-6Al-4V surface-alloyed materials fabricated by high-energy electron-beam irradiation / K. Euh, J. Lee, S. Lee // Metall. Mater. Trans. A. 2001. – Vol. 32, № 10. – P. 2499–2508.*
87. *Lee, J. Microstructural analysis of TiC reinforced ferrous surface composites processed by accelerated electron beam irradiation / J. Lee, K. Euh, S. Lee, N. J. Kim // Curr. Appl. Phys. 2001. – Vol. 1, № 6. P – 467-471.*
88. *Yun, E. Correlation of microstructure with hardness and wear resistance in (TiC,SiC) / stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron-beam irradiation / E. Yun, Y. S. Kim, S. Lee, J. Kim, // Metall. Mater. Trans. A. 2004. – Vol. 35, № 3. – P. 1029-1038.*
89. *Lee, K. Wear resistance and thermal conductivity of Zr-base amorphous alloy/metal surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation / K. Lee, K. Euh, D. H. Nam, N.J. Kim // Mater. Sci. Eng. A. 2007. – Vol. 449–451. –P. 937-940.*
90. *Lee, K. Wear and thermal properties of Zr-based amorphous surface alloyed materials fabricated by high-energy electron beam irradiation / K. Lee, K. Euh, S. Lee, N. J. Kim // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 400, № 1–2. P. 171–177.*

91. Euh K. *Effect of tempering on hardness improvement in a VC/steel surface-alloyed material fabricated by high-energy electron-beam irradiation* / K. Euh, Y. Kim, K. Shin, S. Lee, N. J. Kim // Mater. Sci. Eng. A. 2003. – Vol. 346, № 1–2. – P. 228–236.

92. Choo S. H., Lee S., Golkovski M. G. *Effects of accelerated electron beam irradiation on surface hardening and fatigue properties in an AISI 4140 steel used for automotive crankshaft* // S. H. Choo, S. Lee, M. G. Golkovski. *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Vol. 293. – №. 1-2. – P. 56-70.

93. Кривеженко Д.С. Структура и свойства поверхностных слоев, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси, содержащей карбид бора : дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / Д.С. Кривеженко. – Новосибирск. – 2016. – 198 с.

94. Ленивцева О.Г. Поверхностное упрочнение титановых сплавов карбидными частицами, с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки : дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / О.Г. Ленивцева. – Новосибирск. – 2014. – 202 с.

95. Руктуев А.А. Повышение коррозионной стойкости сплава ВТ1-0 с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошков тантала и ниобия : дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / А.А. Руктуев. Новосибирск. – 2016. – 209 с.

96. Муль Д.О. Поверхностное упрочнение среднеуглеродистой хромистой стали с использованием вневакуумной электронно-лучевой наплавки смесей порошковых карбидообразующих материалов : дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / Д.О. Муль. Новосибирск. – 2015. – 200 с.

97. Лосинская А.А. Повышение износостойкости сталей методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки углеродсодержащих порошковых смесей : дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / А.А. Лосинская. Новосибирск. – 2013. – 196 с.

98. Журавина Т. В. Структура и свойства биметаллических материалов на основе титана, полученных по технологии вневакуумной электронно-лучевой

наплавки и сварки взрывом : : дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / Т. В. Журавина. Новосибирск. – 2012. – 207 с.

99. Самойленко В.В. Структура, механические свойства и коррозионная стойкость поверхностных слоев, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых тантал-циркониевых смесей на титановые сплавы : дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / В.В. Самойленко. Новосибирск. – 2018. – 235 с.

100. Zhou, S. *A comparative study of the structure and wear resistance of NiCrBSi/50 wt.% WC composite coatings by laser cladding and laser induction hybrid cladding* / S. Zhou, J. Lei, X. Dai, J Guo, Z. Gu, H. Pan // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 60. – P. 17–27.

101. Yang, J. *Microstructure, magnetic properties and empirical electron theory calculations of laser cladding FeNiCr/60% WC composite coatings with Mo additions* / J. Yang, X. Miao, X. Wang, H. Chen, F. Yang // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 54. – P. 216–222.

102. Makarov, A. V. *Role of the strengthening phases in abrasive wear resistance of laser-clad NiCrBSi coatings* / A. V. Makarov, N. N. Soboleva, I. Y. Malygina // *Journal of Friction and Wear*. – 2017. – Vol. 38, No. 4. – P. 272–278.

103. Umanskii, A. P. *Structure, Phase Composition, and Wear Mechanisms of Plasma-Sprayed NiCrSiB–20 wt.% TiB₂ Coating* / A. P. Umanskii, M. S. Storozhenko, I. V. Hussainova, A. E. Terentiev, A. M. Kovalchenko, M. M. Antonov // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2015. – Vol. 53, No. 11–12. – P. 663–671.

104. Корниенко, Е. Е. Структурные особенности плазменных покрытий системы Ni-Cr-Si-B, дополнительно легированных Nb / Е. Е. Корниенко, К. А. Гнидан // *Актуальные проблемы в машиностроении*. – 2016. – № 3. – С. 461–467.

105. Tutunkova, M. K. *Research of structure and properties of NiCrSiB sintered materials additionally alloyed with Nb* / M. K. Tutunkova, E. A. Drobyaz, A. S. Saigash, A. S. Ivashutenko, E. E. Kornienko // *Materials Performance and Characterization*. – 2018. – Vol. 7, No. 3. – P. 242–251.

106. Erfanmanesh, M. *Kinetics and oxidation behavior of laser clad WC-Co and Ni/WC-Co coatings* / M. Erfanmanesh, H. Abdollah-Pour, H. Mohammadian-Semnani, R. Shoja-Razavi // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 11. – P. 12805–12814.
107. Savrai, R. A. *Eddy-current testing of fatigue degradation upon contact fatigue loading of gas powder laser clad NiCrBSi–Cr₃C₂ composite coating* / R. A. Savrai, A. V. Makarov, E. S. Gorkunov, N. N. Soboleva, L. K. Kogan, I. Y. Malygina, N. A. Davydova // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1915. – P. 040049.
108. Самсонов, Г. В. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. – Москва : Атомиздат, 1975. – 376 с.
109. Guo, C. *Effect of ZrB₂ on the microstructure and wear resistance of Ni-based composite coating produced on pure Ti by laser cladding* / C. Guo, J. Zhou, J. Zhao, J. Chen // *Tribology Transactions*. – 2010. – Vol. 54, No. 1. – P. 80–86.
110. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Н. П. Лякишев. – Москва : Машиностроение, 1997. – Т. 2. – 1024 с.
111. Tabata, T. *An algorithm for the energy deposition by fast electrons* / T. Tabata, R. Ito // *Nuclear Science and Engineering*. – 1974. – Vol. 53, No. 2. – P. 226–239.
112. EMID: *Electron-Material Interaction Database*. [электронный ресурс]. – URL: http://ideaisaac.web.fc2.com/EMID_15a/Welcome.html/
113. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография (стереология металлических материалов) / С. А. Салтыков. – Москва : Металлургия, 1976. – 270 с.
114. Li, R. *Dilution effect on the formation of amorphous phase in the laser clad Ni–Fe–B–Si–Nb coatings after laser remelting process* / R. Li, Z. Li, J. Huang, Y. Zhu // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258, No. 20. – P. 7956–7961.
115. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан – Москва : Техносфера, 2004. – 384 с.
116. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Введ. 1977-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1970. – 10 с.

117. ГОСТ 9454-78. Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженной, комнатной и повышенной температурах. – Введ. 1988–01–09. – Москва : Изд-во стандартов, 1978. – 12 с.
118. ГОСТ 6456-82. Шкурка шлифовальная бумажная. Технические условия. – Введ. 1983-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1990. – 12 с.
119. ГОСТ 23.208-79. Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытания материалов на износостойкость при трении о нежестко закрепленные абразивные частицы. – Введ. 1979–03–01. – Москва : Изд-во стандартов, 1979. – 4 с.
120. ГОСТ 1050-88. Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. Общие технические условия. – Введ. 1991–01–01. – Москва : Стандартиформ, 2008. – 18 с.
121. *ASTM G77 – 17. Standard test method for ranking resistance of materials to sliding wear using block-on-ring wear test.* – Введ. 2017–07–01. – Пенсильвания : *ASTM International*, 2017. – 14 с.
122. *Rogl, P. Boron – Carbon – Niobium / P. Rogl, K. Korniyenko, T. Velikanova // Refractory metal systems. –2009. – Vol. 1. – P. 474–498.*
123. *Gruner, M.E. Lattice dynamics and structural stability of ordered Fe₃Ni, Fe₃Pd and Fe₃Pt alloys using density functional theory / M.E. Gruner, W.A. Adeagbo, A.T. Zayak, A. Hucht, P. Entel // Physical Review B – 2010. – Vol. 81, iss. 6. – P. 064–109.*
124. *Kaito, C. Ordered Structure in Alloy Grains of Iron-Nickel Produced by the Gas Evaporation Technique / C. Kaito, Y. Saito, K. Fujita // Japanese Journal of Applied Physics – 1989. – Vol. 28, iss. 2, No. 4. – P. L694–L696.*
125. Феллоуз, Дж. Фрактография и атлас фрактограмм. Справочник. / Дж. Феллоуз. Под ред. М.Л. Бернштейна – М.: Металлургия, 1982. – 489 с.
126. Виноградов, В.Н. Абразивное изнашивание / В.Н. Виноградов, Г.М. Сорокин, М.Г. Колокольников. – М.: Машиностроение, 1990. – 253 с.
127. Гаркунов, Д.Н. Триботехника (износ и безызносность) / Д.Н. Гаркунов – М.: Издательство МСХА, 2001. – 616 с.

128. Альмяшев, В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа. Учебное пособие / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров – СПб.: СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. – 40 с.
129. *Fernandes, F., Cavaleiro, A., Loureiro, A. Oxidation behavior of Ni-based coatings deposited by PTA on gray cast iron / F. Fernandes, A. Cavaleiro, A. Loureiro // Surface and Coatings Technology – 2012. – Vol. 207. – P. 196–203.*
130. *Wang, Y. Oxidation behavior and mechanism of porous nickel-based alloy between 850 and 1000 °C / Y. Wang, Y. Liu, H. Tang, W. Li, C. Han // Transactions of Nonferrous Metals Society of China – 2017. – Vol. 27, iss. 7. – P. 1558–1568.*
131. Батаев, В.А. Комбинированное упрочнение деталей машин формированием вязкой основы и нанесением защитных покрытий: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01. / В.А. Батаев – Новосибирск. – 1989. – 241 с.
132. Зимоглядова, Т.А., Дробяз, Е.А., Кривеженко, Д.С. Влияние режимов вневакуумной электронно-лучевой обработки на механические свойства боридных покрытий / Т.А. Зимоглядова, Е.А. Дробяз, Д.С. Кривеженко // Наука. Промышленность. Оборона. – 2013. – С. 200–202.
133. Кривеженко, Д.С. Зимоглядова, Т.А. Формирование многослойных высокопрочных покрытий с использованием высокоскоростного нагрева / Д.С. Кривеженко, Т.А. Зимоглядова; науч. рук. А. А. Батаев // Наука. Технологии. Инновации: материалы Всерос. науч. конф. молодых ученых. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2013. – Ч. 4. – С. 149–151.
134. *Zimoglyadova, T. A. Cladding of Ni-Cr-Si-B Powder Coatings by an Electron Beam Injected into the Atmosphere / T.A. Zimoglyadova, E. Drobyaz, V. Bataev, E. Kornienko, D. Mul, I. Ivanchik // Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications, 2015. – Vol. 788. – P. 123–128.*
135. Дробяз, Е.А. Наплавка никельсодержащих порошковых покрытий электронным пучком, выведенным в воздушную атмосферу / Е.А. Дробяз, Т.А. Зимоглядова, Л.И. Шевцова, Л.В. Чучкова, В.А. Пасичник // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ-2015) : сб. науч. тр. 4 междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов. – Томск : ТПУ, 2015. – С. 44–47.

136. Drobyaz, E., Zimoglyadova, T. Gromov, V. *Electron-Beam Surfacing Wear-Resistant Coatings, Reinforced Refractory Metal's Borides* / E. Drobyaz, T. Zimoglyadova, V. Gromov. // *Applied Mechanics and Materials*. – Trans Tech Publications, 2015. – Vol. 698. – P. 419–423.

137. Муль, Д.О. Структура и свойства молибденсодержащих покрытий, полученных на стали методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки / Д.О. Муль, Т.А. Зимоглядова, М.С. Королева, Р.И. Кузьмин ; рук. А.А. Батаев // Уральская школа молодых металловедов : сб. материалов и докл. 16 междунар. науч.-техн. Уральской шк.-семинара металловедов – молодых ученых. В 2 ч.– Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2015. – Ч. 1. – С. 309–312.

138. Krivezhenko, D.S., Laptev, I.S., Zimoglyadova, T.A. *Electron-Beam Cladding of Boron Carbide on Low-alloyed Steel at the Air Atmosphere* / D.S. Krivezhenko, I.S. Laptev, T.A. Zimoglyadova. // *Applied Mechanics and Materials*. – Trans Tech Publications, 2015. – Vol. 698. – P. 369–373.

139. Зимоглядова, Т.А., Степанова, Н.В., Алферова, Г.И. Структурные особенности антифрикционного беспористого покрытия, полученного электронно-лучевой наплавкой меди и алюминия на сталь 10 / Т.А. Зимоглядова, Н.В. Степанова, Г.И. Алферова // Наука. Промышленность. Оборона. – 2016. – С. 15–19.

140. Зимоглядова, Т.А. Влияние наноразмерных частиц меди на механические и антифрикционные свойства стали / Т.А. Зимоглядова, Н.В. Степанова, А.А. Разумаков; [науч. рук. А. А. Батаев] // 1 ежегодная Российская национальная конференция с международным участием по нанотехнологиям, наноматериалам и микросистемной технике. – Новосибирск: НГТУ, 2016. – С. 138–140.

141. Зимоглядова, Т.А., Дробяз, Е.А., Муль, Д.О., Кривеженко, Д.С. Особенности наплавки порошковых покрытий системы *Ni-Cr-Si-B* / Т.А. Зимоглядова, Е.А. Дробяз, Д.О. Муль, Д.С. Кривеженко // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2016. – №. 3. – С. 161–165.

142. Пасичник, В.А. Исследование структуры и свойств покрытий системы *Ni-Cr-Si-B* легированных тугоплавкими частицами / В.А. Пасичник, А.С. Егорова,

Т.А. Зимоглядова; науч. рук. Е.А. Дробяз // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2016. – Ч. 3. – С. 171–172.

143. Зимоглядова, Т.А. Исследование структурно-фазового состояния покрытий на основе самофлюсующихся порошков, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой обработки / Т.А. Зимоглядова, Е.А. Дробяз, А.В. Иванова, Т.Д. Бекмурзин, В.А. Пасичник, А.С. Егорова; [науч. рук. Е.А. Дробяз] // 1 ежегодная Российская национальная конференция с международным участием по нанотехнологиям, наноматериалам и микросистемной технике. – Новосибирск: НГТУ, 2016. – С. 134–137.

144. Кривеженко, Д.С., Зимоглядова, Т.А., Лапушкина, Е.Ю. Структурные исследования боридных покрытий, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки / Д.С. Кривеженко, Т.А. Зимоглядова, Е.Ю. Лапушкина // XIV Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлосведов–молодых ученых. – Екатеринбург, 2013. – 2013. – С. 301–302.

145. Зимоглядова, Т.А., Степанова, Н.В., Эмурлаев, К.И., Алферова, Г.И. Структура и свойства антифрикционного беспористого покрытия, полученного при наплавке электронным лучом в воздушной атмосфере медьсодержащих порошковых смесей на сталь / Т.А. Зимоглядова, Н.В. Степанова, К.И. Эмурлаев, Г.И. Алферова // Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. – Томск, 2017. – С. 172–173.

146. *Pasichnik, V., Zimoglyadova, T., Drobyaz, E. A. Research into the structure and properties of Ni-Cr-Si-B coating system alloyed by refractory particles / V. Pasichnik, T. Zimoglyadova, E.A. Drobyaz // Progress through Innovations. – 2017. – P. 170–171.*

147. Зимоглядова, Т.А., Пасичник, В.А., Егорова, А.С., Бушуева, Е.Г. Исследование структуры и свойств покрытий, полученных при наплавке самофлюсующегося Ni-Cr-Si-B порошка, легированного ниобием в сочетании с бором и углеродом / Т.А. Зимоглядова, В.А. Пасичник, А.С. Егорова, Е.Г. Бушуева // Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов

Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. – Томск, 2017. – С. 170–171.

148. Егорова, А.С., Зимоглядова, Т.А., Гусева, В.С., Дробяз, Е.А. Влияние доли ниобия в самофлюсующейся порошковой смеси на структуру покрытий, полученных наплавкой электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу / А.С. Егорова, Т.А. Зимоглядова, В.С. Гусева, Е.А. Дробяз // Наука. Технологии. Инновации. Сборник научных трудов. – Новосибирск, 2018 – С. 168–172

149. *Zimogliadova, T.A., Bataev, A.A., Saage, H., Drobyaz, E.A. Structure and properties of nickel-based self-fluxing coatings, reinforced by hard refractory particles with high Nb content / T.A. Zimogliadova, A.A. Bataev, H. Saage, E.A. Drobyaz // Fundamental bases of mechanochemical technologies – 2018. – P.106*

150. Зимоглядова, Т.А., Егорова, А.С., Гусева В.С. Исследование структуры и свойств самофлюсующихся композиционных покрытий, сформированных по технологии наплавки релятивистскими электронными пучками / Сварка в России 2019: Современное состояние и перспективы – 2019.

151. Зимоглядова, Т.А., Кривеженко, Д.С., Комаров, П.Н. Формирование функциональных боридных покрытий на сталях при воздействии высококонцентрированных источников энергии / Т.А. Зимоглядова, Д.С. Кривеженко, П.Н. Комаров // Современные техника и технологии. – 2014. – С. 37–38.

152. Зимоглядова, Т.А., Дробяз, Е.А., Громов, В.Е. Формирование высокопрочных самофлюсующихся борсодержащих покрытий методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки / Т.А. Зимоглядова, Е.А. Дробяз, В.Е. Громов // Электротехника. Энергетика. Машиностроение. – 2014. – С. 204–207.

153. Муль, Д.О., Лазуренко, Д.В., Зимоглядова, Т.А. Поверхностное электронно-лучевое легирование среднеуглеродистой стали ванадием и графитом / Д.О. Муль, Д.В. Лазуренко, Т.А. Зимоглядова // Инновационные технологии и экономика в машиностроении. – 2014. – С. 424–427.

154. Зимоглядова, Т.А. Особенности формирования высокопрочных поверхностных слоев с использованием высокоскоростного нагрева / Т.А.

Зимоглядова, Д.С. Кривеженко, Д.Ю. Корнев, Е.В. Плехотко; науч. рук. Е.А. Дробяз // Материалы 52 международной научной студенческой конференции (МНСК–2014). Новые конструкционные материалы. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2014. – С. 8.

155. Кривеженко, Д.С., Дробяз, Е.А., Зимоглядова, Т.А. Особенности структурообразования боросодержащих покрытий, полученных в процессе высокоскоростной обработки / Д.С. Кривеженко, Е.А. Дробяз, Т.А. Зимоглядова // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2014. – №. 1. – С. 489–492.

156. Зимоглядова Т.А., Иванова А.В., Зыкова Е.Д. Формирование многофункциональных покрытий с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки / Т.А. Зимоглядова, А.В. Иванова, Е.Д. Зыкова // Наука. Технологии. Инновации. – 2015. – С. 109–111.

157. *Mul, D., Krivezhenko, D., Zimoglyadova, T. Surface Hardening of Steel by Electron-Beam Cladding of Ti+ C and Ti+ B₄C Powder Compositions at Air Atmosphere / D. Mul, D. Krivezhenko, T. Zimoglyadova, A. Popelyukh, D. Lazurenko, L. Shevtsova // Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications, 2015. – Vol. 788. – P. 241-245.*

158. Ленивцева, О.Г., Батаев, И.А., Иванцовский, В.В. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка углеродсодержащих порошковых смесей на заготовки из титана ВТ1-0 / О.Г. Ленивцева, И.А. Батаев, В.В. Иванцовский, Н.С. Белоусова, Е.Д. Головин, Т.А. Зимоглядова // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2013. – №. 4. – С. 49–57.

159. Ленивцева, О.Г., Дробяз, Е.А., Гонтаренко, А.С., Зимоглядова Т.А. Структура и свойства слоёв *TiB-TiC-Ti*, полученных на поверхности сплава ВТ1-0 методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки / О.Г. Ленивцева, Е.А. Дробяз, А.С. Гонтаренко, Т.А. Зимоглядова, Л.В. Чучкова // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2016. – №. 4. – С. 63–74.

160. *Mul, D.O., Drobzyaz, E.A., Zimoglyadova, T.A., Bataev, V.A., Lazurenko, D.V., Shevtsova, L.I. Additional heat treatment of non-porous coatings obtained on medium carbon steel substrates by electron beam cladding of a Ti-Mo-C powder*

composition / D.O. Mul, E.A. Drobyaz, T.A. Zimoglyadova, V.A. Bataev, D.V. Lazurenko, L.I. Shevtsova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Vol. 124. – iss. 1. – P. 12–13.

161. *Zimogliadova, T.A., Drobyaz, E.A., Golkovskii, M.G., Bataev, V.A. Investigation of Ni-Cr-Si-Fe-B coatings produced by the electron beam cladding technique / T.A. Zimogliadova, E.A. Drobyaz, M.G. Golkovskii, V.A. Bataev, V.G. Durakov, N.Y. Cherkasova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Vol. 156, iss. 1. – P. 012–017.*

162. Зимоглядова, Т.А., Сааге, Х., Пасичник, В.А. Структура и свойства слоев функциональных самофлюсующихся никельсодержащих покрытий, полученных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки / Т.А. Зимоглядова, Х. Сааге, В.А. Пасичник, А.С. Егорова, О.Э. Матц // *Металловедение и термическая обработка металлов* – 2018. – № 10(760) – С. 18–25

163. *Zimoglyadova, T.A., Saage, H., Pasichnik, V.A. Structure and Properties of Functional Self-Fluxing Nickel-Containing Coatings Obtained by Non-Vacuum Electron-Beam Cladding / T.A. Zimoglyadova, H. Saage, V.A. Pasichnik, A.S. Egorova, O. Matts // Metal Science and Heat Treatment. – 2019. – Vol. 60, iss. 9–10. – P. 633–640.*

164. *Zimogliadova, T., Drobyaz, E., Mul, D., Egorova, A. Structure and mechanical properties of NiCrSiB coatings, reinforced by hard Nb-based particles, cladded by electron beam, revealed in the air / T. Zimoglyadova, E. Drobyaz, D. Mul, A. Egorova // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 12. – P. 177–181.*

165. Батаев В. А. Управление структурой сталей на различных масштабных уровнях в процессах комбинированного упрочнения : дис. ... докт. техн. наук : 05.02.01 / В. А. Батаев. – Новосибирск. – 2002. – 427 с.

Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы в ООО «Центр технологий литья»

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директор
ООО «Центр Технологий литья»
И.Н. Сидко
«08» июля 2019 г.



УТВЕРЖДАЮ
Проректор НГТУ
по научной работе,
Профессор
А.К. Вострецов
08 июля 2019 г.



АКТ промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» сотрудниками кафедры «Материаловедение в машиностроении». В основе разработки лежат результаты научных исследований, проведенных кандидатом технических наук Е.А. Дробяз и аспирантами Т.А. Зимоглядовой и Е.Г. Бушуевой при подготовке ими диссертационных работ.

Цель работы заключалась в разработке функциональных защитных слоев, с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых материалов на основе самофлюсующегося никелевого сплава, в сочетании с ниобием и бором. Промышленные испытания были проведены на пресс-формах, предназначенных для изготовления отливок из алюминиевых и медных сплавов с использованием технологии литья под высоким давлением. Повышенная интенсивность изнашивания обусловлена воздействием потоков расплавленного металла, а также абразивного воздействия в зоне «поверхность пресс-формы - заготовка». На предприятии используются пресс-формы, изготовленные из стали 40ХФА.

В ООО «Центр Технологий литья» были проведены испытания литейных пресс-форм, изготовленных из стали 20, упрочненных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки самофлюсующегося *Ni-Cr-Si-B*-сплава в сочетании с ниобием и бором, а также пресс-формы, упрочненной по стандартной технологии (закалка с низким отпуском).

Испытания, проведенные в условиях литья под высоким давлением, показали, что стойкость к окислению и изнашиванию, упрочненных по разработанной технологии, в 2,2 раза превышает стойкость литейных форм, упрочненных по типовой технологии.

Е.А. Дробяз
Т.А. Зимоглядова
Е.Г. Бушуева

Акт испытаний результатов научно-исследовательской работы в ИГД СО РАН

<p>УТВЕРЖДАЮ И.о. директора ИГД СО РАН <i>Еременко</i> д.т. А.А. Еременко «<i>12</i>» <i>сентября</i> 2016 г.</p> 	<p>УТВЕРЖДАЮ Проректор ИГТУ по научной работе, профессор <i>Воскресенцев</i> А.Г. Воскресенцев «<i>12</i>» <i>сентября</i> 2016 г.</p> 
<p>АКТ испытаний результатов научно-исследовательской работы</p>	
<p>Научно-исследовательская работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» сотрудниками кафедры «Материаловедение в машиностроении». В основе разработки лежат результаты научных исследований, проведенных Д.С. Кривеженко, Г.А. Зимоглядовой, Е.А. Дробяз при подготовке ими диссертационных работ.</p> <p>Цель работы заключалась в разработке защитных покрытий, сформированных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки боросодержащих порошковых материалов, для повышения износостойкости рабочих поверхностей буровых коронок. Основным фактором, приводящим к быстрому выходу изделий из строя, является интенсивный износ рабочих поверхностей буровых коронок, обусловленный большими удельными нагрузками в зоне контакта коронки с разрушаемым материалом, а также воздействием абразивных частиц.</p> <p>На производственной базе ИГД СО РАН были проведены испытания буровых коронок, изготовленных из стали 40Х и упрочненных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки боросодержащих порошковых материалов. Испытания, проведенные в условиях бурения мягких грунтов и слабых горных пород, показали, что стойкость к изнашиванию буровых коронок, упрочненных по разработанной технологии, в 2,3 раза превышает стойкость коронок, упрочненных по типовой технологии.</p>	
<p><i>Кривеженко</i> Д.С. Кривеженко <i>Зимоглядова</i> Г.А. Зимоглядова <i>Дробяз</i> Е.А. Дробяз</p>	

Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы в ООО «Плазменные технологии»

УТВЕРЖДАЮ:



АКТ

промышленных испытаний результатов
научно-исследовательской работы

Научно исследовательская работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет» сотрудниками кафедры «Материаловедения в машиностроении». В основе разработки лежат результаты исследований, проведенных кандидатом физ.-мат. наук Голковским М.Г. и аспирантами Муль Д.О., Зимоглядовой Т.А., Кривеженко Д.С., Иванчик И.С.

Цель работы заключалась в получении износостойких покрытий на стальных деталях методом наплавки карбидообразующих порошковых материалов с использованием энергии электронного пучка, выведенного в воздушную атмосферу. Промышленные испытания были проведены на стрельчатой лапе сеялки культиваторной пневматической «John Deere» мод 1820. Повышенная интенсивность износа рабочих поверхностей лапы обусловлена большими нагрузками в зоне контакта с обрабатываемой почвой, содержащей абразив. Это приводит к частой смене почвообрабатывающих деталей, что снижает эффективность работы культиватора.

На тыльную сторону режущей плоскости заготовки стрельчатой лапы, изготовленной из стали 40Х, была наплавлена порошковая смесь, содержащая 41,8 мас. % титана, 4,4 мас. % молибдена и 13,8 мас. % графита (остальное флюс), с плотностью насыпки 0,33 г/см². Наплавку проводили в сканирующем режиме с энергией электронов 1,4 МэВ и током пучка 28 мА. Толщина упрочненного слоя составила 2,1 мм.

В СПК «Комсомольский» (Омская область, Одесский район) были проведены испытания стрельчатых лап, полученных по стандартной технологии, состоящей из штамповки заготовок из стали 65Г с последующей поверхностной закалкой токами высокой частоты режущей кромки, и стрельчатых лап из стали 40Х, упрочненных с тыльной стороны режущей кромки вневакуумной электронно-лучевой наплавкой порошковой смеси, содержащей титан, молибден и графит. Испытанию подверглись 83 лапы сеялки культиватора «John Deere», из которых 20 штук были упрочнены по технологии наплавки порошков с использованием высокоэнергетического электронного пучка. Испытания, проведенные в условиях весенней культивации земли, показали, что стойкость к изнашиванию стрельчатых лап культиваторной сеялки, упрочненных по разработанной технологии, воз-

росла в 1,9 раза по сравнению с износостойкостью лап, изготовленных по стандартной технологии.

Исполнители:



Дарья Муль



Татьяна Зимоглядова



Дина Кривеженко



Илья Иванчик

Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе

УТВЕРЖДАЮ:



Первый проректор
Новосибирского государственного
технического университета
д.т.н., профессор
Г.И. Расторгуев
Расторгуев 2019 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы
аспиранта Т.А. Зимоглядовой в учебном процессе

В процессе подготовки диссертационной работы Зимоглядовой Татьяной Алексеевной проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, посвященных проблемам повышения износостойкости поверхностных слоев низкоуглеродистой стали методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки самофлюсующегося никелевого сплава, ниобия и бора. Результаты исследований опубликованы в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, а также представлены на всероссийских и международных конференциях.

Результаты диссертационной работы, полученные Зимоглядовой Т.А., используются в учебном процессе 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 и при выполнении лабораторных работ по дисциплинам «Прогрессивные материалы и технологии», «Высокоэнергетические методы обработки», «Триботехнические материалы».

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

В.В. Янпольский