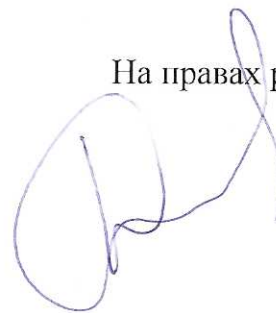


На правах рукописи



УДК 621.78:621.79  
ГРНТИ 55.22

ГЕРАЩЕНКОВ Дмитрий Анатольевич

СОЗДАНИЕ КОРРОЗИОННО-ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ  
СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СЛОЯ ИЗ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПОРОШКОВ В ПРОЦЕССЕ ЛАЗЕРНО-ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЛЯ  
ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ

Специальность: 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант:  
член-корреспондент РАН,  
доктор технических наук, профессор  
А. С. Орыщенко

Санкт-Петербург  
2022 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Научный консультант: член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор  
Орыщенко Алексей Сергеевич

Официальные оппоненты:

Леонтьев Леопольд Игоревич академик РАН, доктор технических наук, профессор, советник Российской академии наук (г. Москва)

Григорович Константин Всеволодович академик РАН, доктор технических наук, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН (г. Москва)

Левашов Евгений Александрович доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, директор Научно-учебного центра СВС МИСИС-ИСМАН ФАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (г. Москва)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д. Ф. Устинова» (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «22» марта 2023 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 75.1.018.01, созданного на базе государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», по адресу: 191015, г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, дом 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» и на сайте:

<http://dissovet.crisim-prometey.ru/ThesisDetails.aspx?id=41>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 75.1.018.01  
доктор технических наук, профессор



Е. И. Хлусова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность и основные реализованные в работе идеи

Ужесточение условий и снижение стоимости эксплуатации, а также усложнение конструкций выдвигают высокие требования не только к несущей способности конструкции, но и к свойствам ее поверхности. Основными факторами, вызывающими выход из строя элементов конструкции, являются коррозия и износ. Настоящая работа затрагивает три направления разработок в науке и технике, которые на современном этапе являются актуальными.

Первое направление. Проект «Прорыв» Госкорпорации «Росатом» ориентирован на разработку, создание и реализацию замкнутого ядерного топливного цикла на базе реакторов на быстрых нейтронах. В составе энергоблока будет применен реактор со свинцовым теплоносителем. Применение тяжелых теплоносителей приводит к высокой растворимости легирующих элементов стали в жидком свинце, что увеличивает скорость коррозии. В реакторе SEALER, разрабатываемом компанией LeadCold Reactors для производства электроэнергии в арктических регионах Канады, например, применяется покрытие из фехрала на поверхности стальных конструкций, взаимодействующих с жидким свинцом. Также известно, что снижение свинцовой коррозии обеспечивается алитированием поверхности стали. В России работы в данном направлении проводятся достаточно давно, экспериментально установлено, что использование поверхностного легирования алюминием обеспечивает образование на поверхности стали слоя с содержанием алюминия до 12 %, что приводит к значительному снижению коррозии в свинце при температурах до 650°C. Например, такой алитированный слой на поверхности стали был получен с применением электронно-лучевой обработки предварительно нанесенного покрытия алюминия. В результате синтезируется интерметаллидный слой системы Fe-Al. Однако у данного способа есть недостаток – необходимость применения вакуумного оборудования для создания интерметаллидного слоя толщиной в несколько десятков микрон с высоким риском образования в нем трещин. Для увеличения эффективности защиты необходимо создать интерметаллидный слой системы Fe-Al толщиной несколько сотен микрон и не допустить образования в нем трещин.

Второе направление. Важным узлом электростанции является турбина. Ее работоспособность обеспечивается вращением вала с установленными на него лопатками под воздействием пара. Внешняя часть лопаток соединена в замкнутое кольцо. Такое соединение называется бандажным замком. Вращение турбины сопровождается вибрацией, что приводит к разрушению контактных поверхностей и образованию зазоров. Несмотря на то что перо лопатки остается работоспособным, увеличенный зазор в бандажном замке вызывает необходимость остановки турбины. Для повышения стойкости бандажного узла необходимо повышать твердость контактных поверхностей, снижать коэффициент трения и исключать процессы микросварки, которые характерны

для титановых сплавов. Для упрочнения поверхности бандажных полок титановых лопаток фирмой Siemens, например, применяется покрытие WC-Co. Традиционные способы повышения износостойкости подразумевают нанесение высокотвердого покрытия, однако такие покрытия имеют недостаток в виде невысокой адгезии и хрупкости. Анализ литературы позволяет сделать вывод, что для улучшения поверхностных характеристик титана с точки зрения износостойкости эффективно применение интерметаллидов системы Ni-Ti.

Третье направление. Повышение коррозионной стойкости стали в морских условиях позволит обеспечить снижение коррозионной надбавки и металлоемкости конструкций. Очаги коррозии зарождаются на поверхности, поэтому защищаемый материал необходимо отделить от окружающей среды. Для этого требуется создать на поверхности конструкций прочный и пластичный защитный слой. Такими свойствами обладает сталь с высоким содержанием никеля или с аустенитной структурой. Для эффективной защиты содержание никеля должно быть не менее 8 %. В базовый состав модифицированного слоя Fe-Ni возможно дополнительно вводить легирующие элементы (Cr, Co, Mo).

Покрyтия (*2D-материалы*) из интерметаллидов используются в качестве коррозионной защиты при высоких температурах и износе. Для их нанесения широко применяются газотермические методы, основным их недостатком является наличие слабой области, а именно границы «покрытие – подложка». В силу того, что природа адгезионных связей не является в полной мере химической, перепад температур или нагрузок вызывает трещины или отслоения. Это приводит к негативным последствиям в виде отслоения или зарождения очагов коррозии в пограничной области, которые длительное время могут не проявляться. Недостатка в виде низкой адгезионной прочности лишен способ наплавки защитного слоя. Стоит учитывать, что при лазерной наплавке выдвигаются высокие требования к порошковым материалам в виде узкой фракции и сферичности частиц, а аргонодуговая наплавка вызывает значительный нагрев.

Отличительной особенностью создания интерметаллидных покрытий является использование двухэтапной комбинированной технологии. На первом этапе на поверхности стали или титана формируется прекурсорное покрытие требуемого состава и требуемой толщины методом холодного газодинамического напыления (ХГДН). На втором этапе осуществляется его термическая или лазерная обработка, в результате которой на поверхности металла синтезируется интерметаллидный слой. Применение для формирования прекурсорного покрытия монометаллических порошков позволяет не пользоваться коммерческими порошками фиксированного химического состава. Требуемый химический состав интерметаллидного слоя обеспечивается за счет гибкого варьирования состава прекурсорного покрытия и его толщиной, а также глубиной ванны расплава при воздействии лазера. В ванне расплава происходит перемешивание шихтовых компонентов – прекурсорного покрытия, состоящего из монометаллических порошков, и

материала подложки. Непосредственное введение материала подложки в ванну расплава дополнительно обеспечивает высокую адгезионную прочность синтезированного слоя с материалом подложки вследствие образования химической связи между ними. Повышение износостойкости обеспечивается за счет введения в состав упрочняющей керамической составляющей. При этом следует учитывать, что керамическая составляющая при высокой температуре может образовывать новые соединения с матрицей. Поэтому синтезированный композиционный слой может содержать в своем составе либо исходную керамическую составляющую, либо продукты образования новых керамических соединений, что будет сопровождаться изменением состава и общей доли упрочняющих включений.

Развитием направления защитных покрытий является разработка технологии получения 3D-материалов. Применение материалов с низким удельным весом и стойких к высокотемпературной коррозии взамен жаростойких никелевых сплавов позволит обеспечить повышение эффективности энергетических установок. Такими материалами являются интерметаллиды на основе алюминия и титана, керамические соединения и композиты интерметаллид – керамика, которые сложно поддаются механической обработке. Перспективным способом их получения являются аддитивные технологии, которые в настоящее время широко используются для изготовления стальных и титановых изделий. Технология лазерного сплавления основана на том, что лазерный луч оплавляет поверхность основы с предварительно сформированным на ней тонким слоем порошка, либо порошок подается непосредственно в ванну расплава. Применение такого подхода для керамических и легкоплавких металлов, обладающих различными температурами плавления, является затруднительным и требует поиска альтернативного способа формирования аддитивного материала, при котором не будет происходить плавления. В работе показано, что применение технологии холодного газодинамического напыления в качестве аддитивного способа позволяет создавать новые материалы с композиционной структурой из монометаллических порошков, в которой содержится до 50 % интерметаллида, остальное – неметаллические карбидные и боридные соединения.

#### **Цель работы:**

Разработка научных основ и создание комплексной технологии получения износостойких и коррозионно-стойких интерметаллидных композиционных покрытий систем Fe-Al, Ni-Al, Ti-Al, Ti-Ni и объемных аддитивных материалов с управляемым составом и структурой с использованием холодного газодинамического напыления прекурсорного покрытия и последующей термической и лазерной обработкой.

#### **Задачи:**

1. Научное и экспериментальное обоснование режимов формирования прекурсорного покрытия заданной толщины методом холодного газодинамического напыления на основе монометаллических порошков.

2. Теоретическое обоснование и разработка режимов синтеза интерметаллидного слоя в зависимости от методов обработки (лазерной или термической), структуры многокомпонентного прекурсорного покрытия и параметров лазерного воздействия.

3. Разработка технологии создания защитного покрытия системы Fe-Al, обеспечивающего защиту от воздействия жидкого свинца.

4. Разработка технологии создания на поверхности стали пластичного коррозионно-стойкого слоя на основе базовой системы Fe-Ni.

5. Разработка технологии создания на поверхности титана износостойкого покрытия системы Ti-Ni, в том числе с введением армирующего компонента.

6. Разработка способа формирования объемного материала из монометаллических порошков и высокотвердых керамических компонентов с высоким содержанием керамики в интерметаллидной матрице.

7. Практическая реализация разработанных технологий синтеза интерметаллидного слоя на поверхности стали и титана. Проведение сравнительных испытаний.

#### **Научная новизна:**

1. Разработаны теоретические положения и установлены режимы создания на конструкционной стали и титановых сплавах интерметаллидного слоя с высокой адгезионной прочностью и управляемым составом, который синтезируется при лазерном воздействии на поверхность с предварительно нанесенным прекурсорным покрытием из монометаллических порошков методом холодного газодинамического напыления.

2. Впервые экспериментально установлены оптимальные режимы формирования прекурсорного покрытия состава Al, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Ti, Ni-Al на основе монометаллических порошков с гарантированной толщиной в три четверти высоты трека методом холодного газодинамического напыления при скорости сканирования в диапазоне от 10 мм/с до 50 мм/с и шаге между треками, равном ширине трека на полувысоте.

3. Установлено, что коррозионно-стойкая защита от воздействия жидкого свинца осуществляется за счет интерметаллидного слоя Fe-Al толщиной 300 мкм без наличия трещин, синтезированного из твердой фазы при выдержке в потоке жидкого свинца после 3000 часов при температуре 450°C.

4. Экспериментально подтвержден подход к управлению составом синтезированного слоя, который заключается в варьировании толщины прекурсорного покрытия и скорости сканирования лазерного луча. Экспериментально установлена зависимость фазового состава системы Fe-Al от концентрации алюминия в интерметаллидном слое при лазерной обработке. При содержании алюминия до 8 % структура соответствует  $\alpha$ -Fe, при увеличении содержания Al до 30 % – преобладает интерметаллид FeAl. При этом повышение содержания Al более 12 % сопровождается

образованием трещин, а при повышении Al более 30 % в интерметаллидном слое образуются поры.

5. Разработаны принципы управления составом базового слоя Fe-Ni за счет введения в прекурсорное никелевое покрытие Cr, Co, Al, заключающиеся в варьировании толщины прекурсорного покрытия и глубины ванны расплава. Установлено, что лазерная обработка низколегированной конструкционной стали с нанесенным на ее поверхность никелевым прекурсорным покрытием обеспечивает формирование пластичного базового слоя Fe-Ni с содержанием никеля до 70 % с высокой коррозионной-стойкостью.

6. Впервые экспериментально показано, что введение в состав прекурсорного никелевого покрытия, нанесенного на титан, дисперсных частиц WC, SiC, B<sub>4</sub>C, при лазерной обработке сопровождается их полным или частичным разложением с образованием упрочняющей фазы TiC, что обеспечивает повышение микротвердости в 2 раза.

7. Экспериментально установлено, что использование лазерной обработки поверхности титана с предварительно нанесенным никелевым прекурсорным покрытием обеспечивает синтез интерметаллида системы Ni-Ti, что сопровождается повышением износостойкости в 20 раз, а при введении армирующего компонента WC – в 80 раз.

8. Впервые экспериментально установлены условия формирования аддитивного композиционного материала интерметаллид-керамика (алюминид или никелид титана/карбид и борид титана) методом холодного газодинамического напыления с последующей термической обработкой, обеспечивающие содержание керамической составляющей более 50 %.

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

Диссертация выполнена в соответствии с планом основных научных работ НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» по договору с АО «Силовые машины» 2016–2019 гг., гранту РФФИ 20-21-00024 Росатом «Принципы получения заданного структурно-фазового состава интерметаллидных и функционально-градиентных покрытий комбинированием методов гетерофазного переноса и лазерно-термического воздействия для повышения эксплуатационных характеристик оборудования АЭС» 2020–2023 гг. и гранту РНФ 21-73-30019 «Новые физические и химические принципы технологии металлических, металлокерамических и керамических материалов с управляемой макро-, микро- и наноструктурой и уникальными служебными характеристиками» 2021–2025 гг. Исследования ведутся в рамках проекта научно-образовательного центра мирового уровня «Российская Арктика: новые материалы, технологии и методы исследования» в 2021–2024 гг.

По результатам указанных контрактов разработана Технологическая инструкция УЕИА 25271.00014 «Нанесение износостойкого покрытия на контактные поверхности бандажных полок лопаток паровых турбин из титанового сплава» и передана для

реализации в АО «Силовые машины». В соответствии с указанной инструкцией изготовлена опытная партия лопаток паровой турбины с износостойким покрытием для защиты поверхности бандажной полки и передана в АО «Силовые машины».

Разработанные материалы и технологии использованы на предприятиях АО «Силовые машины», ООО «МеталлРесурс», ОАО «СУ №2», ООО «НевИЗ» при изготовлении опытной партии лопаток паровых турбин в соответствии с разработанной Технологической инструкцией представленные в работе результаты приняты к внедрению в технологический процесс изготовления лопаток паровых турбин из титанового сплава (акт внедрения от АО «Силовые машины»); при создании коррозионно-стойкого покрытия из прекурсорного алюминий-цинкового слоя и последующей термодиффузионной обработке на фасонные изделия общей массой 40 тонн, стальных трубах и отводах тепловых сетей общей массой 120 тонн, крупногабаритных секциях стальных ограждений длиной 2,8 м общей массой 20 тонн (акт внедрения от ООО «МеталлРесурс»); при формировании прекурсорного алюминиевого слоя с последующим синтезом на нем износостойкого керамического покрытия для элементов гидромотора прототипной модели перспективного трактора отечественного производства (акт внедрения от ООО «НевИЗ»); при ремонте аддитивным способом восстановлено пять комплектов деталей выпускного коллектора дизельного двигателя 6Д 155 трубоукладчика «Комацу» D355, по состоянию на 12.09.2022 наработка двигателя с восстановленными коллекторами составляет от 790 до 2350 моточасов (акт внедрения от ОАО «СУ №2»).

Практические результаты позволили оперативно организовать на базе собственного опытного производства участок по созданию износостойких покрытий системы Ni-Ti-WC с применением финишной лазерной обработки.

### **Методы исследования**

В работе использовались современные методы исследования структуры и свойств покрытий и аддитивного материала:

- дифракционное рассеяние света от частиц для определения гранулометрического состава (лазерный анализатор Malvern Zetasizer Nano-ZS+Malvern Mastersizer 2000);
- рентгенофлуоресцентная спектрометрия (NITON XL3t 900), рентгеноструктурный фазовый анализ (Rigaku UltimaIV), рентгеноспектральный микроанализ (PCMA) (Inca X-Max) для проведения химического и фазового анализа;
- оптическая и просвечивающая электронная микроскопия (Leica DM-2500 оптический микроскоп и Tescan VEGA 3 растровый электронный микроскоп) для проведения металлографических исследований;
- измерение механических свойств методом инструментального индентирования в соответствии с ISO 14577-1:2015 (НаноСкан-3D) и определение размеров отпечатка в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 для определения микротвердости (ПМТ-3);



– оценка стойкости к сухому трению по стандарту ASTM G65 “Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus” и определение коэффициента трения и интенсивности изнашивания в соответствии с рекомендациями P50546288 «Обеспечение износостойкости изделий. Метод ускоренной оценки износостойкости материалов трущихся поверхностей» для определения трибологических характеристик;

– электрохимические исследования, определение коррозионных характеристик и последующие расчеты проводили в соответствии со стандартами ASTM G3, G5, G59, G102, ISO 17475:2005 и ГОСТ 9.912-89.

Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о структуре и свойствах интерметаллидных и композиционных материалов, технологии создания защитных покрытий.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Комплексная технология создания интерметаллидных покрытий с высокой адгезионной прочностью при лазерной или термической обработке поверхности с предварительно сформированным на ней холодным газодинамическим напылением однослойного или многослойного прекурсорного покрытия на основе монометаллических порошков.

2. Технология формирования методом холодного газодинамического напыления равномерного однослойного прекурсорного покрытия заданных параметров состава Al, Ni-Ti, Ni-Al, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из композиций на основе монометаллических порошков.

3. Принципы формирования и технология создания защитного слоя системы Fe-Al на поверхности стали с использованием предварительно нанесенного монометаллического прекурсорного покрытия из алюминия за счет его диффузии в сталь при температуре эксплуатации жидкого свинцового теплоносителя.

4. Способ управления химическим составом интерметаллидного слоя в процессе лазерной обработки, заключающийся в регулировании состава ванны расплава за счет варьирования толщины прекурсорного покрытия и глубины проплавления подложки.

5. Способы упрочнения интерметаллидного слоя Ti-Ni, базирующиеся на установленных особенностях взаимодействия высокотвердых керамических компонентов TiN, WC, B<sub>4</sub>C, SiC, вводимых в состав монометаллического никелевого прекурсорного покрытия с титаном в ванне расплава при лазерной обработке.

6. Способ формирования объемного композиционного материала интерметаллид – керамика (Ti-Ni/Ti-Al) + B<sub>4</sub>C аддитивным методом холодного газодинамического напыления монометаллических порошков и высокотвердого керамического компонента с последующей термической обработкой.

**Степень достоверности и апробация результатов** обеспечивается использованием для исследований аттестованного аналитического оборудования, воспроизводимостью

полученных результатов, корреляцией результатов с результатами других исследователей.

Достоверность и эффективность предложенных технических решений подтверждается успешной эксплуатацией образцов готовых изделий с износостойкими покрытиями на поверхности бандажных полок титановых лопаток паровых турбин и коррозионно-стойких покрытий.

Результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи, Москва, 2016 г.; VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи, Суздаль, 3–7 октября 2016 г.; V ежегодный Всероссийский молодежный научный форум OPENSCIENCE 2018, Гатчина, ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова» – НИЦ «Курчатовский институт», 2018; XVI молодежная научно-техническая конференция «Взгляд в будущее», Санкт-Петербург, АО ЦКБ МТ «Рубин», 23–24 мая 2018 г.; Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы «Климат-2019»: материалы IV Всероссийской научно-технической конференции, Геленджик, 2019 г.; Международная научная конференция «Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТ-2019)», Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, 25–28 июня 2019 г.; Международный симпозиум «Нанофизика и наноматериалы», Санкт-Петербургский Горный университет, 24–25 ноября 2021 г.; Международная научная конференция “Materials Science of the Future: Research, Development, Scientific Training (MSF 2022)”, Nizhny Novgorod, Lobachevsky University, 5–7 апреля 2022 г.

Личный вклад автора в получение научных результатов работы, изложенных в диссертации, заключается в выборе направления исследований, постановке цели и задач, разработке методологии исследований, в выявлении взаимосвязи «состав – структура – технология – свойства», создании комплексной технологии получения покрытий и формулировке выводов разделов и работы в целом. Представленные результаты получены при проведении экспериментов, обработке, анализе, интерпретации и обобщении полученных данных лично автором либо под его непосредственным руководством.

**Публикации.** Основное содержание работы: опубликовано в 22 печатных работах, в том числе в 14 статьях в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 8 публикаций издано на английском языке и индексируется в БД SCOPUS (Author ID 57192719220); получено 2 патента РФ.

### **Структура и объем работы**

Диссертация объемом 359 страниц состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы, содержит 250 рисунков, 70 таблиц, 290 библиографических ссылок и 4 приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, обозначена научная новизна и практическая значимость, методология и методы исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором описано современное состояние исследований и разработок в области интерметаллидов на основе алюминия и титана и функциональных покрытий для защиты стали и титана.

На основе анализа предложен подход к созданию поверхностного защитного интерметаллидного слоя. Покрытия из интерметаллидов используются в качестве коррозионной защиты при высоких температурах и износе. Для нанесения таких покрытий используют предварительно распыленные интерметаллидные порошки фиксированного состава, которые имеют высокую стоимость. Для их нанесения используются технологии термического напыления (плазменное или газопламенное напыление) или наплавки (аргонодуговая или лазерная наплавка). Применение термических методов нанесения покрытий может вызвать структурные изменения из-за воздействия высоких температур при напылении. Наплавка вызывает изменение химического состава в силу перемешивания наплавляемого интерметаллида с материалом подложки.

Основным недостатком газотермических и плазменных покрытий является наличие слабой области, а именно границы «покрытие – подложка». В силу того, что природа адгезионных связей не является в полной мере химической, перепад температур или нагрузок вызывает трещины или отслоения. Это приводит к негативным последствиям в виде отслоения или зарождения очагов коррозии в пограничной области, которые длительное время могут не проявлять себя. Недостатка в виде низкой адгезионной прочности лишен способ наплавки защитного слоя. Стоит учитывать, что при лазерной наплавке выдвигаются высокие требования к порошковым материалам в виде узкой фракции и сферичности частиц, а аргонодуговая наплавка вызывает значительный нагрев.

Принципиальным отличием создания защитного интерметаллидного слоя предложенным в работе способом является то, что требуемый химический и фазовый составы синтезируются непосредственно на поверхности подложки. Для его создания не требуется применение предварительно произведенных промышленным способом порошковых материалов со сложным фиксированным составом. Требуемый состав защитного слоя синтезируется на поверхности стали или титана в процессе термической обработки (ТО) или лазерной обработки (ЛО) непосредственно из материала подложки и предварительно сформированного прекурсорного покрытия (ПП) из монометаллических порошков. Управление составом осуществляется за счет выбора состава ПП, его толщины и глубины ванны расплава. В ванне расплава происходит перемешивание шихтовых

компонентов, которыми являются ПП, состоящее из монометаллических порошков, и материала подложки. Непосредственное введение материала подложки в ванну расплава дополнительно обеспечивает высокую адгезионную прочность синтезированного слоя с материалом подложки вследствие образования химической связи между ними.

Наибольшую взаимосвязь между покрытием и подложкой возможно получить при их максимальном сродстве. Введение модифицирующих добавок улучшает свойства поверхности (коррозионную или износостойкость), но при этом не окажет негативного воздействия на материал и не снизит несущую способность конструкции. Это позволяет использовать относительно недорогой материал в виде силовой конструкции, а модифицировать лишь тонкий поверхностный слой. Многочисленные литературные источники свидетельствуют, что для эффективной защиты достаточно толщины защитного слоя от нескольких десятков микрон до полмиллиметра.

Для повышения коррозионной стойкости стали в ее состав необходимо ввести никель, хром, молибден, алюминий. Для повышения износостойкости титана – никель и высокотвердые керамические компоненты.

Создание защитного интерметаллидного слоя осуществляется в два этапа. На первом этапе методом холодного газодинамического напыления (ХГДН) формируется ПП требуемого состава и толщины, а на втором этапе производится ТО или ЛО.

Применение метода ХГДН обосновано его преимуществами, которые заключаются в низком термическом воздействии при напылении. Образование адгезионных и когезионных связей механического характера обусловлено высокой скоростью частиц в сверхзвуковом потоке транспортирующего газа. Частицы переносятся в твердом состоянии, их температура не превышает 100°C. Это позволяет совместно наносить порошки с различными температурами плавления, например, Al и Ni или Al, Ti и WC.

Для создания объемных изделий предложено использование метода ХГДН как аддитивной технологии. Последующая ТО аддитивного материала обеспечивает изменение структурного состава. Преимущества метода ХГДН по сравнению с традиционными аддитивными методами, а это, как правило, прямое лазерное выращивание и селективное лазерное сплавление, заключается в том, что непосредственно в момент наращивания очередного слоя не происходит его плавления. Это позволяет выращивать объекты, используя смеси порошков, где температура плавления компонентов может отличаться на тысячу градусов и более, а также отсутствуют строгие ограничения по форме частиц, узкому фракционному составу и имеется возможность использовать монопорошки с более низкой стоимостью. Кроме того, применение монопорошков обеспечивает гибкое управление химическим составом аддитивного материала.

**Во второй главе** дано описание исходных материалов, методик исследования и оборудования, используемых для решения поставленных задач.

В ходе работы по созданию композиционных функциональных покрытий и аддитивных материалов обоснован выбор используемых монометаллических порошков и порошков керамического компонента. В качестве подложек используются основные конструкционные материалы, которые имеют в своей основе железо или титан. Такой выбор материала подложек позволяет оценить эффективность покрытий для их применений для защиты от коррозии износа.

*Исходные порошковые материалы* для получения функциональных покрытий и объемных материалов представляют собой монопорошки металлов и керамических компонентов. В качестве металлических порошков использованы алюминий, титан, никель, хром, кобальт, в качестве неметаллических армирующих порошков – карбиды бора, вольфрама, кремния и оксиды алюминия и циркония, нитрид титана. Фракционный состав металлических монопорошков находится в диапазоне от 20 мкм до 60 мкм, а неметаллической армирующей компоненты – от 0,5 мкм до 50 мкм. Для создания эффективного покрытия на поверхности подложки или выращивания нового материала использовано соединение из нескольких порошковых компонентов, в том числе участвует и материал подложки. Подача порошковых материалов в поток транспортирующего газа осуществляется либо в виде предварительно подготовленной порошковой смеси, либо смешивания компонентов, которое осуществляется непосредственно в потоке. Для этого используется специально разработанная система дозаторов.

*Подложки представлены следующими материалами:*

- на железной основе: Ст3, Ст20, 09Г2С, 09Г2СА-А, F460WArc;
- на титановой основе: ВТ6.

*Используемое технологическое оборудование* для нанесения ПП представляет собой установку холодного напыления модели «Димет-403». Для проведения поверхностной ЛО использовался оптоволоконный лазер (комплекс Factory, комплекс Optomes LENS 750, ЛС-10) и диодный лазер (PLD-6). Для нанесения требуемого состава ПП на металлическую подложку, а также для создания аддитивного материала использовалась предварительно подготовленная композиция из монопорошков или специально разработанная система подачи порошков с пятью дозаторами. Управление дозаторами осуществляется как по заданной программе, так и вручную. При использовании специальной системы дозаторов для получения ПП либо аддитивных материалов смешивание компонентов осуществляется непосредственно в потоке транспортирующего газа. Это позволяет осуществлять управление составом непосредственно в процессе нанесения и не требует предварительной подготовки порошковых смесей или специальных порошковых сплавов, что значительно снижает стоимость, а также делает данный способ более гибким в технологическом плане.

Применение методов компьютерного моделирования процессов термического воздействия и термодинамических превращений позволяет получить достаточную

оценочную информацию для определения режимов обработки.

*Решение задачи по термическому воздействию.* На рисунке 1 представлен пример расчета параметров ЛО для синтеза интерметаллида Ni-Ti на подложке из ВТ6 с применением ПП из монометаллического порошка никеля. Горизонтальными пунктирными линиями отмечены граничные области температур (температура кипения никеля и температура плавления титана), за которые выходить нежелательно.

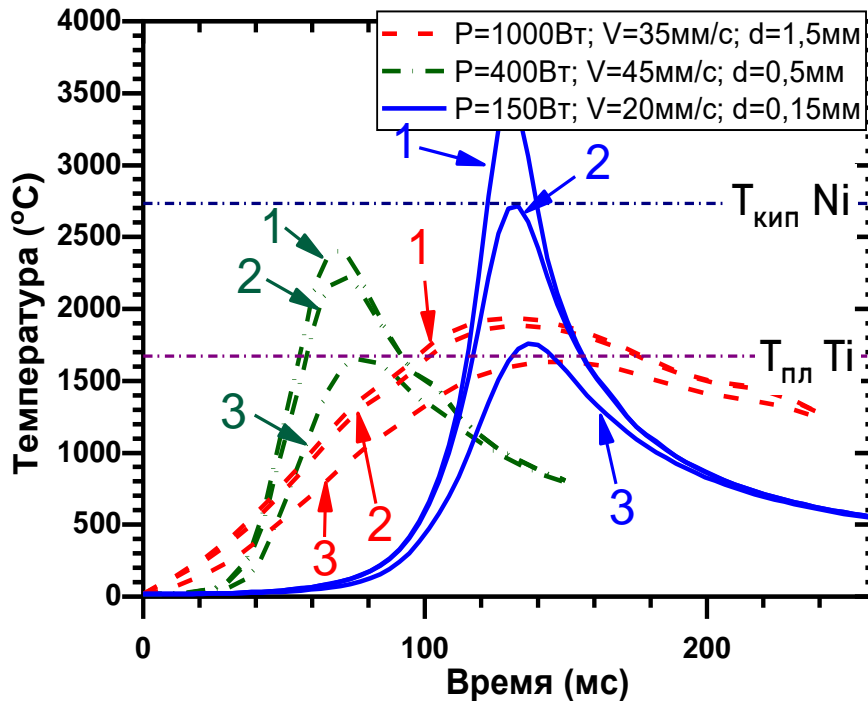


Рисунок 1 – Расчетные температуры нагрева для различных режимов. 1 – температура на поверхности, 2 – температура границы с подложкой, 3 – температуры подложки на глубине, соответствующей толщине прекурсорного покрытия.  $P$  – мощность,  $V$  – скорость перемещения,  $d$  – диаметр пятна

На основании расчетов были предложены режимы (мощность лазера, скорость сканирования, диаметр луча), которые обеспечивают проплавление подложки на глубину, соответствующую толщине ПП. В данном расчете изменялись такие параметры, как мощность лазера, скорость перемещения луча и диаметр луча.

На рисунке 2 представлены результаты расчета глубины ванны расплава для создания интерметаллидного слоя системы Fe-Al на поверхности стали. Прекурсорное покрытие – алюминий, толщина 20, 40, 80, 180 мкм. Обработка производится сканированием в одном направлении с последующим смещением. Представлена зависимость глубины ванны расплава от номера прохода лазера. Измерения температуры ванны расплава проводились в точках в сечении половины длины трека с шагом, равным шагу штриховки.

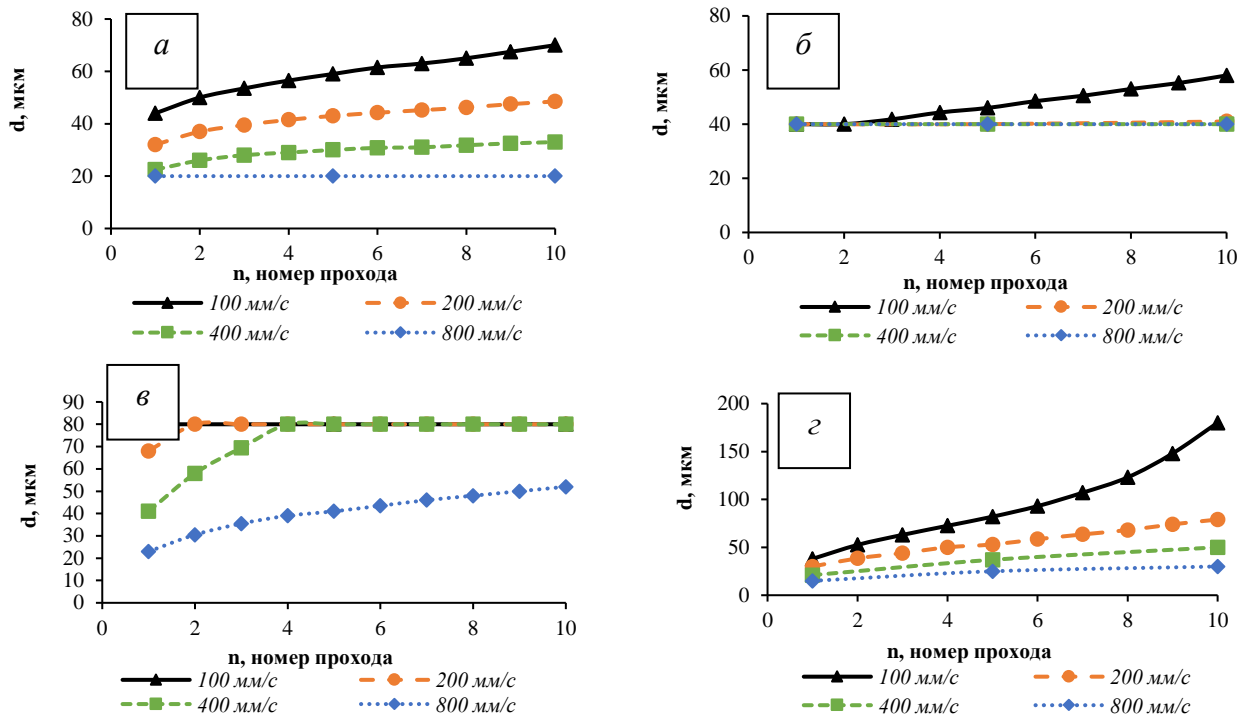


Рисунок 2 – Расчетная зависимость глубины ванны расплава от номера прохода для разных скоростей источника для толщины слоя Al а) 20 мкм; б) 40 мкм; в) 80 мкм; г) 180 мкм

Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что для скоростей 800  $\text{mm/s}$  и 400  $\text{mm/s}$  энергозатраты невелики, вследствие чего зона конвективного перемешивания компонентов мала и образование новых соединений возможно только из-за взаимодиффузии между подложкой и материалом ПП. При этом стоит учитывать, что после расплавления только ПП при его последующей кристаллизации могут создаваться напряжения, превышающие силу адгезионного взаимодействия. Это приведет к тому, что ПП отслоится от подложки. Для слоя алюминия толщиной 20  $\mu\text{m}$  при скорости источника 100  $\text{mm/s}$  и мощности 180 Вт на десятом проходе была получена глубина проплавления лазера 70  $\mu\text{m}$ . Для слоя алюминия толщиной 180  $\mu\text{m}$  при скорости источника 100  $\text{mm/s}$  и мощности 180 Вт глубина проплавления на десятом проходе лазера достигает до 180  $\mu\text{m}$ , что может обеспечить лишь минимальное соединение с подложкой. Полученные результаты позволяют оценить режимы обработки, обеспечивающие управление составом интерметаллидного слоя.

Решение задачи по термодинамическому моделированию взаимодействия металлических компонентов с керамическими компонентами в системе Fe-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показало образование новых соединений, но при этом корунд остается нейтральным к остальным компонентам и новых соединений не образует (рисунок 3 а). Аналогично себя ведет нитрид титана в системе Ni-Ti, а именно, происходит образование интерметаллидов системы Ni-Ti с нейтральным TiN (рисунок 3 б).

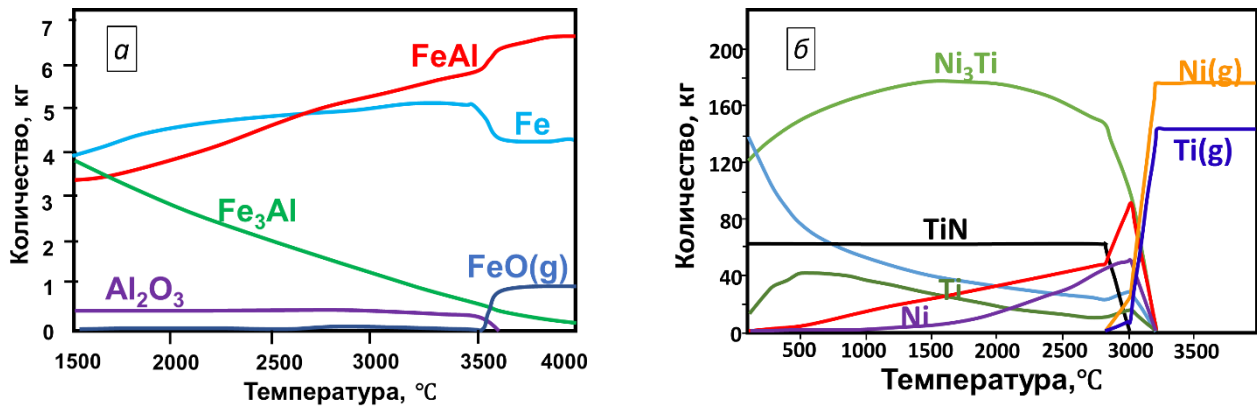


Рисунок 3 – Расчётный фазовый состав системы в системе Fe-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и Ti-Ni-TiN (б)

Однако если рассматривать взаимодействие титана с карбидом кремния или вольфрама, то происходит образование карбида и силицида титана и чистого вольфрама. Данные компоненты армирующего материала выбраны для повышения твердости титанового сплава, т.к. обеспечивают образования новых высокотвердых соединений с увеличением их общей доли и снижением дисперсности по сравнению с исходным состоянием (рисунок 4 а).

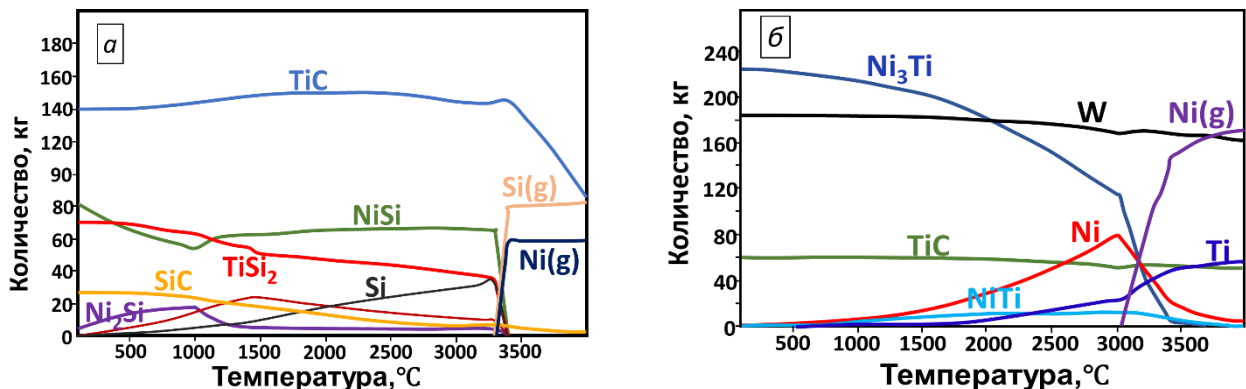


Рисунок 4 – Расчётный фазовый состав системы в системе Ti-Ni-SiC (а) и Ti-Ni-WC (б)

Анализ данных по моделированию термодинамического взаимодействия при ЛО указывает на то, что корунд не образует новых соединений ни в титановой матрице, ни в железной; карбиды кремния и бора разлагаются в присутствии титана с образованием новых соединений (карбида титана и борида титана); карбид вольфрама разлагается в присутствии титана, образуя две карбидные фазы – титана и вольфрама; нитрид титана не образует новых соединений и остается в исходном виде.

Таким образом, использование корунда в виде технологической добавки в металлические порошки при ХГДН не оказывает влияния на состав интерметаллидного слоя; нейтральность упрочняющего компонента TiN к титановой матрице обеспечивает сохранение его прочностных свойств в составе интерметаллидного слоя; взаимодействие SiC и WC с титаном при ЛО или ТО сопровождается образованием новых упрочняющих



соединений TiC, однако форма и размеры могут измениться. Изначальная осколочная форма SiC и WC изменится и будет расположена по границам зерен титаносодержащей матрицы.

В третьей главе представлены принципиальные требования, которые необходимо выполнить при получении ПП методом ХГДН. Они заключаются в создании на поверхности подложки требуемого количества прекурсорного материала – толщина и шихтовый состав покрытия. Для этого были установлены геометрические параметры треков и определены режимы процесса формирования ПП методом ХГДН (расход порошка, скорость сканирования, шаг между треками). Основными компонентами для создания ПП в данной работе являются монометаллические порошки на основе алюминия, никеля, титана, их смеси, а также керамический компонент. Для исследования выбраны порошки чистого алюминия и двухкомпонентные смеси на их основе – чистый алюминий (A10-00), алюминий с корундом (A20-01), никель с титаном, никель с алюминием. Исследуемые образцы представляют собой отдельные треки покрытия на плоской подложке, полученные при различных режимах. Далее с использованием профилометра и оптического микроскопа были зафиксированы их геометрические параметры (высота, ширина). При формировании единичного трека были использованы данные о температурно-скоростных параметрах, определенных ранее.

Результаты исследования треков показали, что профиль единичных треков удовлетворительно описывается полиномом второй степени ( $y = ax^2 + bx + c$ ). Анализ аппроксимирующих уравнений показал зависимость уменьшения модуля коэффициента  $a$  с уменьшением высоты трека. Данная зависимость отражает зависимость пологости единичного трека от скорости сканирования. Пологость трека характеризует угол наклона касательной к профилю трека к нормали подложки. Чем больше данный угол, тем более пологий трек. На рисунке 5 представлена приведенная зависимость пологости трека от скорости сканирования при формировании трека.

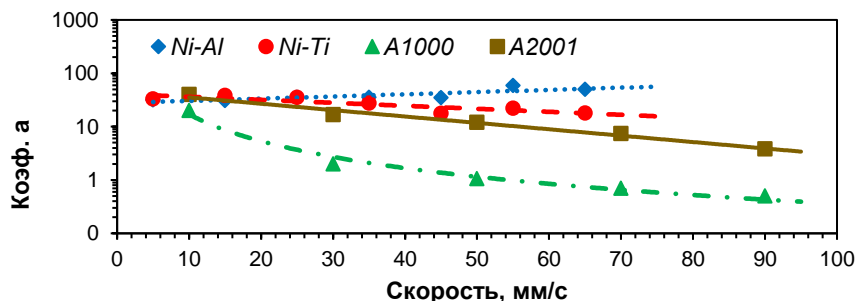


Рисунок 5 – Приведенная зависимость пологости трека от скорости сканирования

Из зависимости следует, что при использовании для напыления монометаллических порошков или порошков с одинаковыми коэффициентами использования с увеличением

скорости сканирования профиль трека становится более пологим, однако если использовать металлические порошки с различными коэффициентами использования, то данной особенности может не наблюдаться.

При обработке результатов данных о высоте и профиле треков было установлено, что с увеличением скорости сканирования профиль трека становится более пологим и менее широким (трек *б*), чем при медленной скорости (трек *а*) (рисунок 6). При медленной скорости сканирования наблюдается ярко выраженный экстремум по оси потока. Поэтому применение скорости сканирования, при которой образуется ярко выраженный пик высоты, не является предпочтительным. Наличие пика приводит к значительной неравномерности ПП, т.е. покрытие будет волнообразное. Это может оказать влияние на химический состав интерметаллидного слоя после ЛО.

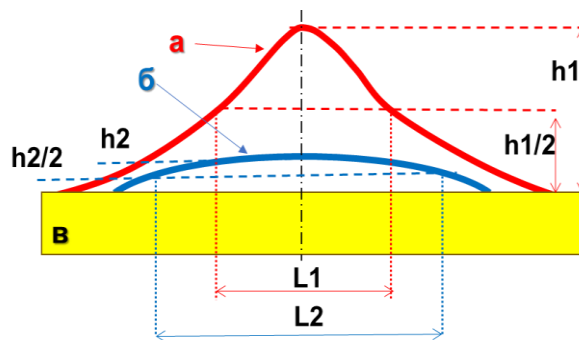


Рисунок 6 – Схематическое представление профилей треков. *а* – получен при минимальной скорости сканирования; *б* – при максимальной скорости сканирования; *в* – подложка.  $h_1$  – высота трека *а*;  $h_2$  – высота трека *б*.

Несмотря на условное представление профиля треков, тенденция  $L_1 \leq L_2$  сохраняется при скоростях сканирования до 50 мм/с. Поэтому для обеспечения заданной толщины ( $H$ ) и равномерности ПП необходимо выполнять нанесение с наложением треков таким образом, чтобы шаг между треками ( $L$ ) был равным ширине трека на его полувысоте ( $h/2$ ) (рисунок 7). Это обеспечит гарантированную толщину прекурсорного покрытия ( $H$ ), равную трем четвертям высоты ( $H=3h/4$ ) единичного трека.

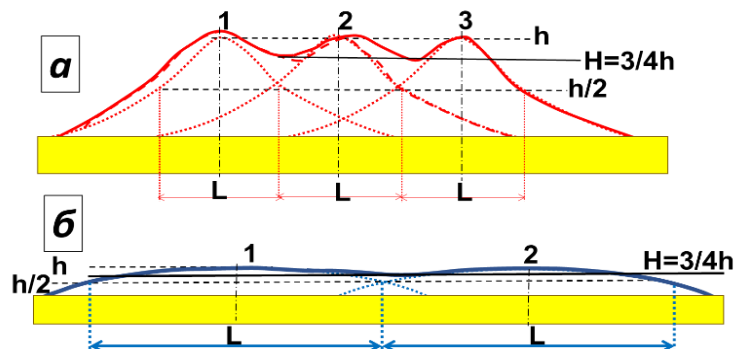


Рисунок 7 – Схема расположения треков при нанесении прекурсорного покрытия (1,2,3 треки). *а* – низкая скорость сканирования, *б* – высокая скорость сканирования

На рисунке 8 представлена схема формирования ПП из треков, демонстрирующая наглядный пример реализации предложенного подхода. Таким образом, например, для формирования ПП алюминия из порошка А10-00 толщиной 70 мкм необходимо установить скорость сканирования 18 мм/с, расход порошка 0,71 г/с, шаг между треками 4,1 мм, а для создания покрытия толщиной 40 мкм необходимо установить скорость сканирования 19 мм/с, расход порошка 0,29 г/с, шаг между треками 2,6 мм.

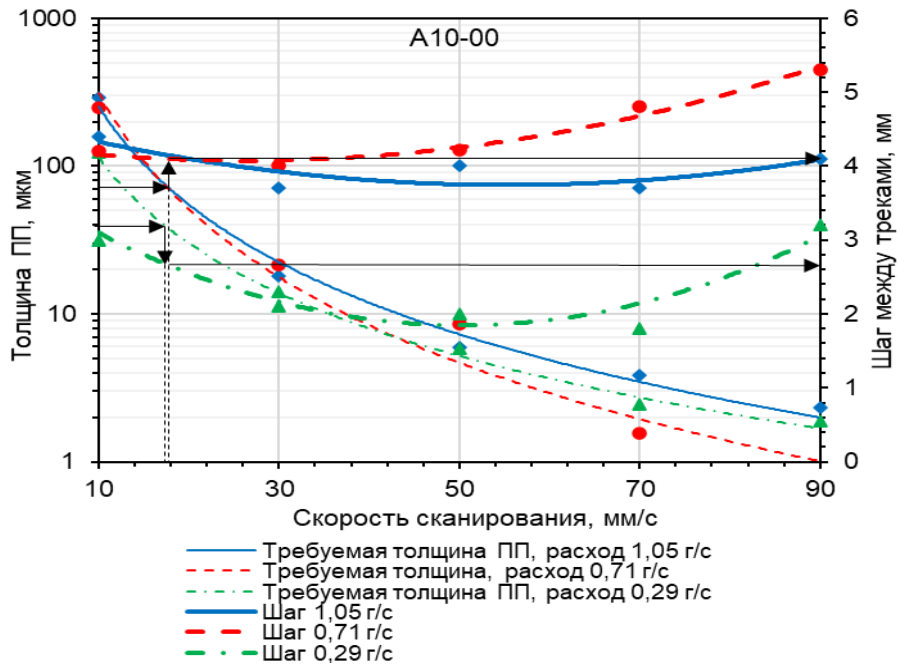


Рисунок 8 – Зависимость толщины ПП от скорости сканирования и шага между треками. Порошок А10-00

При использовании для напыления исследуемых композиций – монометаллических порошков или порошков с одинаковой технологичностью (эффективностью нанесения) с увеличением скорости сканирования трек становится более пологим, однако если использовать металлические порошки с различной технологичностью, то этого не наблюдается. Количественно это можно представить следующим образом: для получения ПП с гарантированной толщиной, равной трем четвертям высоты трека, необходимо обеспечить шаг между треками, равный ширине трека на полувывоте.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования модифицированной поверхности с интерметаллидным слоем, который получен при ТО или ЛО предварительно нанесенного на поверхность ПП с гетерофазной структурой и многослойной структурой из монометаллических порошков. Использована обработка двух видов – термическая обработка в печи с выдержкой и лазерная обработка поверхности с применением оптоволоконного и диодного лазера. Принципиальное различие в образовании интерметаллидного слоя заключается в физике процессов – синтез из твердой фазы (ТО в печи) или из жидкой фазы (ЛО). В качестве исследуемых

материалов подложки выбраны основные конструкционные материалы – сталь (основа – железо), титановые сплавы (основа – титан). В качестве модифицирующих элементов использовались монопорошки металлов – алюминий, никель, хром, титан и их композиции (для синтеза интерметаллидного слоя). Выбор режимов обработки, состава и толщины ПП позволяют обеспечить заданный состав в синтезированном слое.

*Синтез интерметаллидов из твердой фазы.* Создание защитного слоя на поверхности конструкций или изделий при использовании ТО позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики. Для этого на поверхности подложки формируется ПП, которое при ТО синтезируется в новые соединения, более стойкие при заданных условиях. Сформированное на поверхности стали соединение на основе никеля и алюминия при ТО может синтезировать различные фазы, и в зависимости от температуры эксплуатации они будут отличаться. Таким образом, осуществляется защита материала за счет формирования на его поверхности ПП, которое в зависимости от температуры эксплуатации синтезируется в наиболее устойчивое соединение, так называемое самоадаптирующееся покрытие.

При формировании интерметаллидного слоя из твердой фазы протекают диффузионные процессы в течение определенного времени и в определенном интервале температур. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа процессов образования интерметаллидных фаз при ТО ПП, полученных методом ХГДН, позволяет в достаточной мере установить температурные интервалы начала и конца реакций.

Исследование фазового состава исходных порошков алюминия, корунда, никеля и титана показало, что основные фазы – Al,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд), Ni и  $\alpha$ -Ti, при этом интерметаллидные фазы отсутствуют, а фазы  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>Al, TiO и NiTi присутствуют на грани выявляемости.

На рисунках 9 и 10 представлена серия ДСК-кривых для исходных порошков и ПП систем Ni-Al, Al-Ti, Ni-Ti, Ni-Ti-Al со скоростью нагрева 20 К/мин.

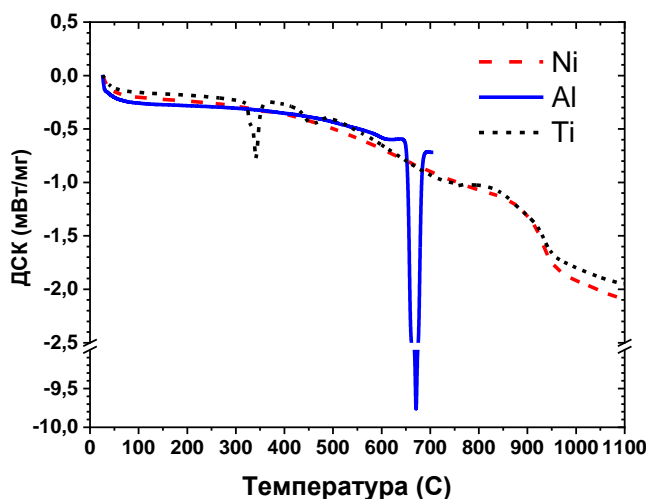


Рисунок 9 – ДСК-кривые исходных порошков

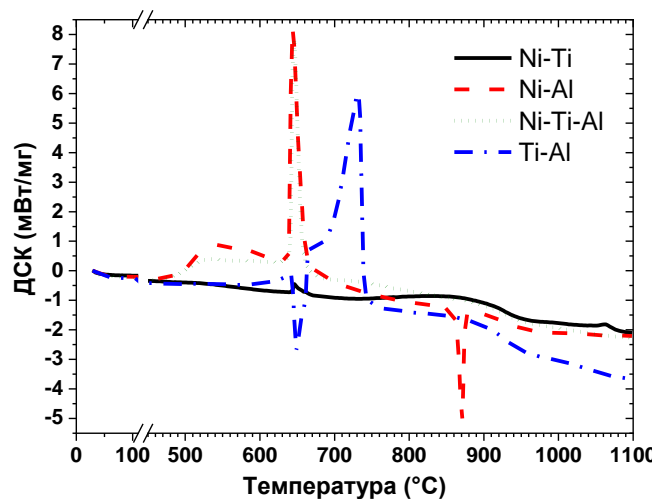


Рисунок 10 – ДСК-кривые покрытий

Видно, что при нагревании порошков происходят процессы, характерные для соответствующих металлов: для алюминия – эндотермический пик, соответствующий процессу плавления, а для титана и никеля – отсутствие тепловых превращений в рассматриваемом интервале температур.

При нагревании покрытий, полученных с использованием порошковых смесей, в состав которых входил алюминий, основная группа превращений (тепловых пиков на кривой ДСК), которая может быть связана с интенсивным процессом формирования новых фаз, происходит в интервале температур от 450°C до 750°C, причем в покрытиях на основе систем Ni-Al и Ni-Ti-Al процесс заканчивается до 700°C. На ДСК-кривой для покрытия на основе Ni-Al наблюдается еще один четкий эндотермический пик и при более высокой температуре, но это превращение, как показали кривые охлаждения, является обратимым. Для покрытий на основе Ni-Ti интенсивные тепловые переходы на кривой ДСК не зафиксированы, однако это не исключает образование интерметаллидов в данном температурном интервале.

Более точные данные позволяют получить применение высокотемпературного рентгена. В системе Ni-Ti (рисунок 11) наличие интерметаллидной фазы NiTi зафиксировано при температуре 500°C и далее до 1200°C, кроме того, присутствуют оксиды и высокотемпературная модификация титана. При охлаждении до комнатной температуры было зафиксировано наличие двух интерметаллидов – NiTi и NiTi<sub>2</sub>. Наличие исходных монометаллических компонентов зафиксировано не было.

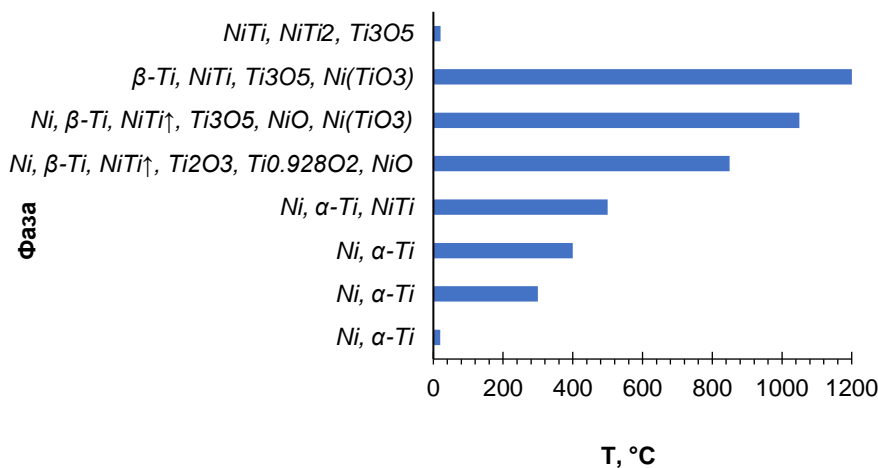


Рисунок 11 – Изменение фазового состава системы Ni-Ti при нагреве

В системе Ni-Al образование интерметаллида происходит при температурах вдвое меньше температуры плавления алюминия (рисунок 12). Увеличение доли интерметаллидных фаз сопровождается уменьшением доли исходных компонентов. С повышением температуры доля того или иного интерметаллида изменяется, а при охлаждении до комнатной температуры образуется новая фаза, которой при максимальной температуре не наблюдалось. После охлаждения с 1200°C до комнатной

температуры в составе была обнаружена только одна фаза –  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ .

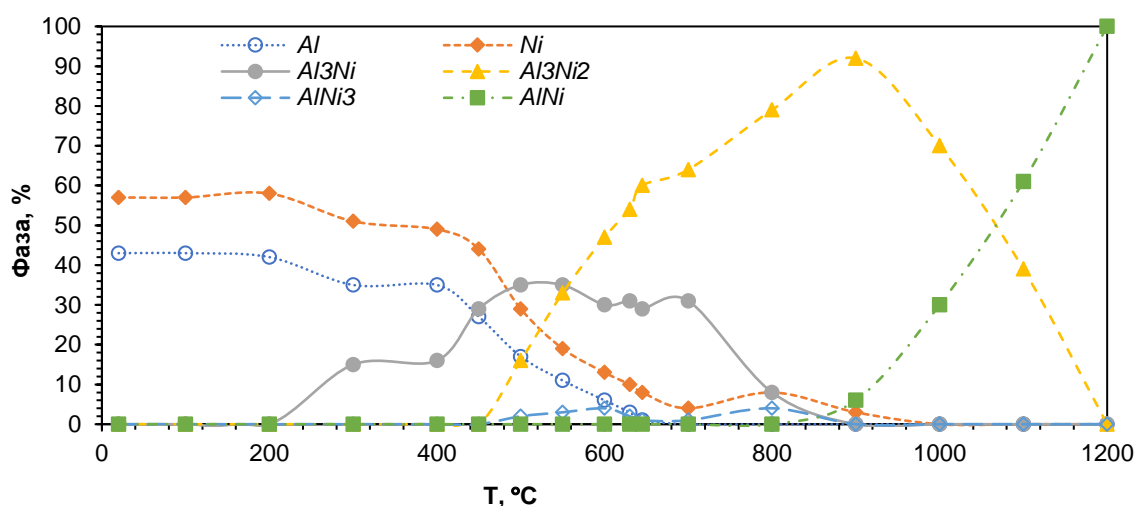


Рисунок 12 – Фазовый состав в зависимости от температуры нагрева

Применение ТО материала, полученного методом ХГДН монометаллических порошков, позволит зафиксировать в нем необходимую фазу. Дальнейшая его эксплуатация должна исключать превышение температур, при которых были сформированы необходимые фазы. Можно предположить, что применение аддитивного материала или покрытия в виде псевдосплава монометаллических порошков способно адаптироваться, образуя необходимую под условия эксплуатации структуру.

Реализация способа получения адаптирующегося покрытия представлена на примере интерметаллида  $\text{FeAl}$ , полученного путем диффузии при ТО в потоке жидкого свинца (рисунок 13).

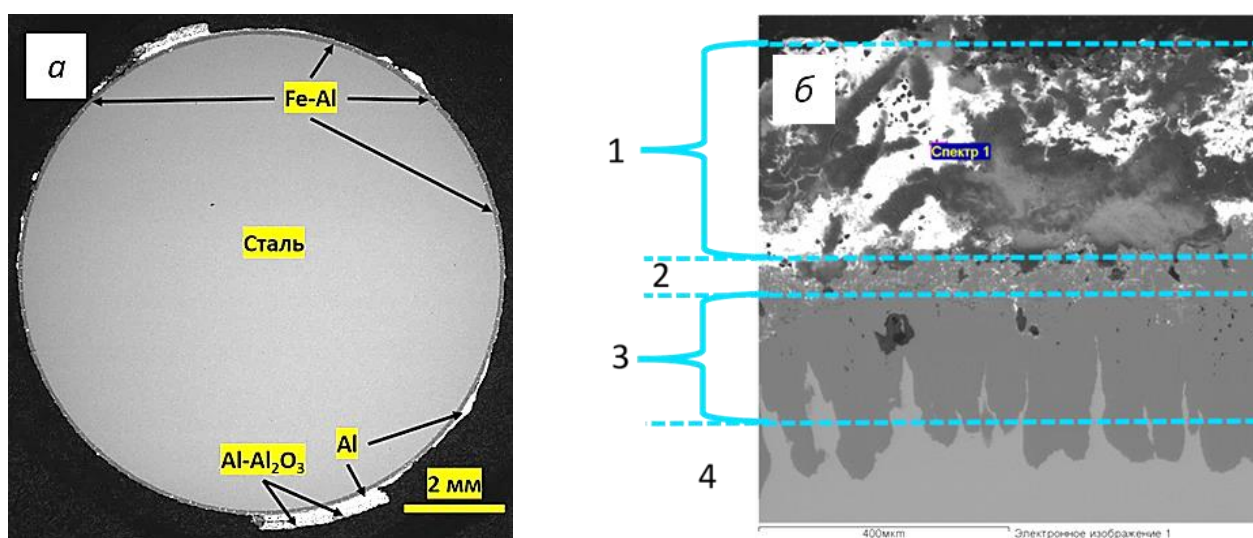


Рисунок 13 – Образец после 3000 ч испытаний в свинце при температуре 450°C: а – общий вид в разрезе; б – поперечный разрез поверхности стали

Для этого на поверхность стальных образцов было нанесено двухслойное

монометаллическое покрытие. Первый слой из алюминия для синтеза интерметаллида, а второй слой алюминий-корунд – для сопротивления уносу материала. Термическая обработка производилась непосредственно в процессе испытания в потоке жидкого свинца при температуре 450°C. На данный способ получен патент РФ RU 2678045C1.

Результаты коррозионных испытаний образцов после 3000 часов показали следующее (рисунок 13): на поверхности ПП алюминия наблюдаются следы свинца (1), далее алюминиевое ПП не разрушено и нет следов свинца (2), ниже расположен синтезированный интерметаллидный слой Al-Fe, обеспечивающий защиту стали (3), сталь (4).

*Воздействие лазера на поверхность.* Для получения интерметаллидного слоя на поверхности конструкционного материала необходимо обеспечить переплавление ПП для перемешивания компонентов и образования нового соединения. При необходимости возможно переплавить часть подложки, при этом компоненты из подложки войдут в новое соединение. Формирование интерметаллидного слоя с участием компонента подложки является наиболее перспективным. Это позволяет получить соединение, имеющее большее сродство с материалом основы, и главное, обеспечить значительно более высокую адгезионную прочность за счет образования химических связей между интерметаллидным слоем и основой.

На рисунке 14 представлены три возможных результата воздействия лазера:

- 1) образуется ванна расплава, которая не включает материал подложки (рисунок 14 а);
- 2) образуется ванна расплава, в которую частично входит материал подложки, для образования химических связей с основой (рисунок 14 б);
- 3) образуется ванна расплава, в которую входит материал подложки (рисунок 14 в).

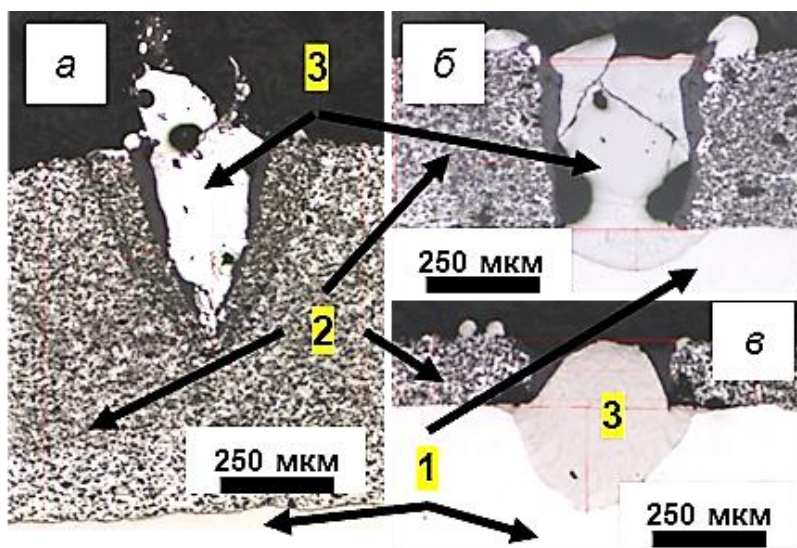


Рисунок 14 – Шлиф единичных треков при толщине ПП а – 1050 мкм, б – 450 мкм, в – 180 мкм. и мощности лазера 450 Вт. 1 – подложка; 2 – ПП; 3 – трек лазера

Наличие внутренних пустот в треке свидетельствует о том, что данный режим обработки является неудовлетворительным для алюминиевого ПП и стальной подложки. Алюминий имеет значительно более низкую температуру плавления, чем железо, поэтому данная мощность лазера оказывает «кинжальное» проплавление, и металл, движущийся вверх, схлопывается и застывает, не позволяя полости заполниться жидким металлом. При этом данная картина, по характеру глубины ванны расплава демонстрирует общее представление о возможных вариантах относительно взаимного проплавления покрытия и подложки. С точки зрения получения интерметаллидов из монопорошка и подложки необходимо выбирать режимы обработки лазером, которые обеспечат воздействие аналогичное тому, что представлено на рисунке 14 в. Очевидно, что для синтеза интерметаллидного слоя без наличия пор влияние оказывает диаметр пятна лазера (диаметр ванны расплава), который должен быть не меньше толщины ПП. Толщина модифицированного слоя должна превышать толщину ПП примерно в два раза.

Таким образом, очевидно, что конфигурация пятна лазера и распределение в нем мощности имеют важное значение (рисунок 15). Например, при использовании сфокусированного луча, который традиционно используется в установках по прямому лазерному выращиванию, глубина ванны расплава обычно превышает ее диаметр (рисунок 15 а). Второй вариант – расфокусированный луч, данный тип используется в основном при реализации процессов лазерной закалки (рисунок 15 б). Такой луч обладает меньшей удельной энергией, и глубина ванны расплава намного меньше диаметра луча или вообще отсутствует.

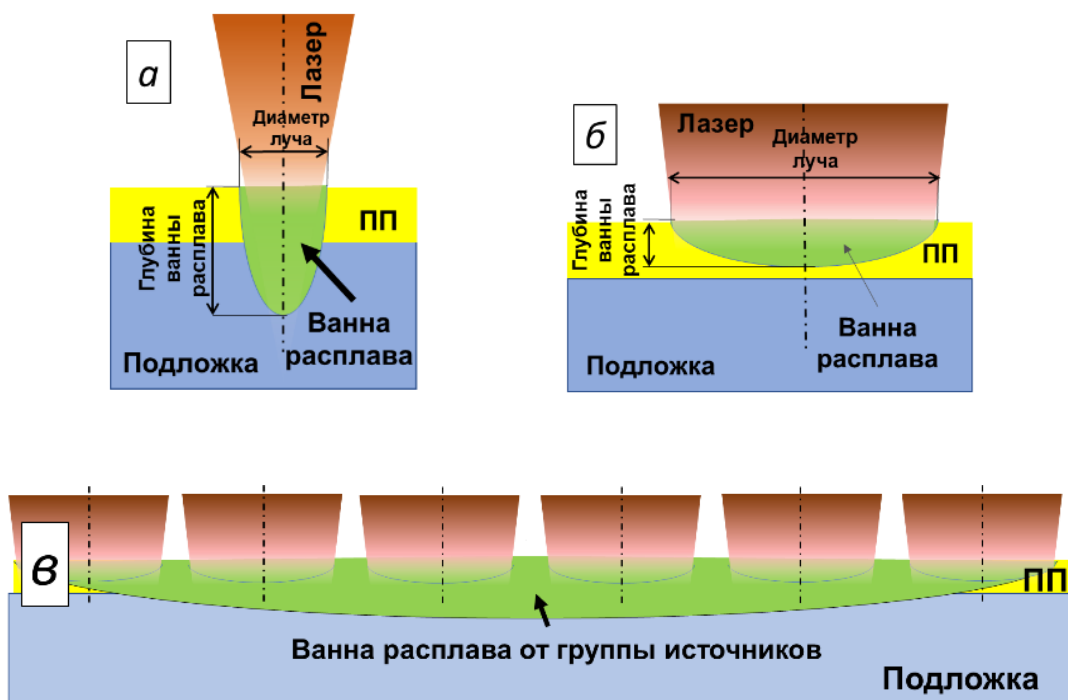


Рисунок 15 – Схематическое представление воздействия лазера на поверхность



Третий вариант – группа расфокусированных источников, что позволяет создать ванну расплава с большей площадью и глубиной (рисунок 15 в). Сравнивая конфигурацию ванны расплава первого и третьего вариантов, можно отметить их различия, которые будут определять характер движения жидкости в ванне расплава. В первом случае скорость нагрева и охлаждения выше, выше скорость движения расплава и интенсивность перемешивания, но производительность ниже из-за высокой локальности луча (диаметр луча ~100 мкм).

*Синтез интерметаллида системы Fe-Al из жидкой фазы.* Для исследования влияния ЛО оптоволоконным лазером были обработаны образцы с ПП из алюминия при мощности лазера 180 Вт; скорости сканирования 100 мм/с, 200 мм/с, 400 мм/с, 800 мм/с; ПП толщиной 20 мкм, 40 мкм, 80 мкм, 180 мкм. Исследования показали, что при синтезе интерметаллидного слоя FeAl распределение компонентов в синтезированном слое равномерное и в зависимости от толщины ПП состав интерметаллидного слоя изменяется, увеличивается содержание алюминия (рисунок 16).

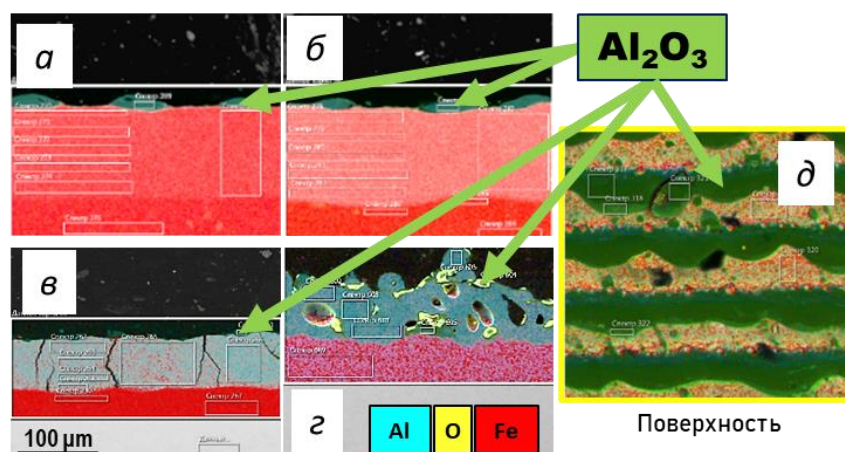


Рисунок 16 – Карта распределения элементов при скорости сканирования 100 мм/с. Толщина ПП: а – 20 мкм; б – 40 мкм; в – 80 мкм; г – 180 мкм; д – поверхность

На поверхности выделяются оксиды в виде непрерывных линий, направленных вдоль сканирования и сосредоточенных по краю трека (рисунок 16 д). Это оксид алюминия, который содержался в порошковом материале, оксиды марганца и кремния, которые содержались в стали. Данные элементы не образовали соединений ни с алюминием, ни с железом, а в силу меньшей плотности при нахождении в жидком состоянии перераспределились на поверхности ванны расплава. В интерметаллидном слое корунд отсутствует, если было обеспечено оплавление подложки более чем на толщину ПП алюминия. Результаты термодинамического расчета показывают, что корунд не взаимодействует с остальными компонентами даже в жидком состоянии (рисунок 3 а). Температура в ванне расплава превысила температуру плавления корунда.

С увеличением содержания алюминия в интерметаллидном слое наблюдаются

трещины, что объясняется высокой хрупкостью при комнатной температуре (рисунок 16 в).

Варьирование скоростью сканирования и толщиной ПП обеспечивает управление составом и толщиной легированного слоя (рисунок 17).

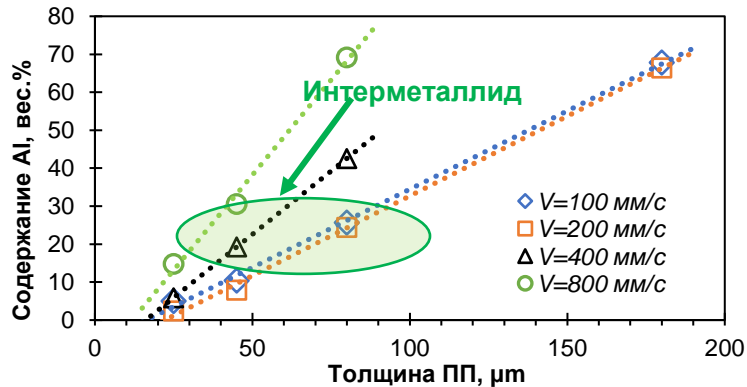


Рисунок 17 – Содержание алюминия после ЛО

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа показали, что при содержании алюминия до 8 % структура соответствует ОЦК железа, при дальнейшем увеличении содержания алюминия до 25 % соответствует структуре интерметаллида FeAl (рисунок 18 а). Наличие интерметаллидного слоя также характеризуется повышенной микротвердостью, что отражено на рисунке 18 б. Наибольшая твердость соответствует содержанию алюминия около 20÷30 %.

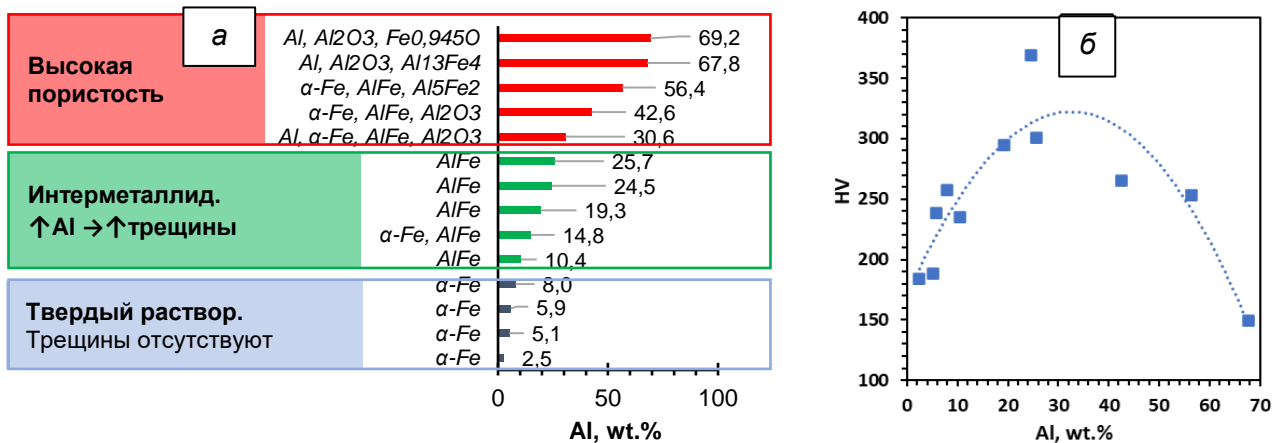


Рисунок 18 – Структура легированного слоя в зависимости от содержания алюминия (а); микротвердость легированного слоя (б)

Увеличение содержания Al в слое сопровождается наличием различных фаз и повышением количества трещин. Это связано с тем, что мощности лазера недостаточно для обеспечения формирования ванны расплава глубиной больше, чем толщина ПП. Подтверждается предположение, что для формирования равномерного слоя ширина ванны расплава должна быть больше или равна глубине и при этом превосходить толщину ПП.

При обработке диодным лазером с общей мощностью 1680 Вт и 1950 Вт было использовано 12 точечных источников, расположенных в два ряда по 6 шт. в каждом (рисунок 19).

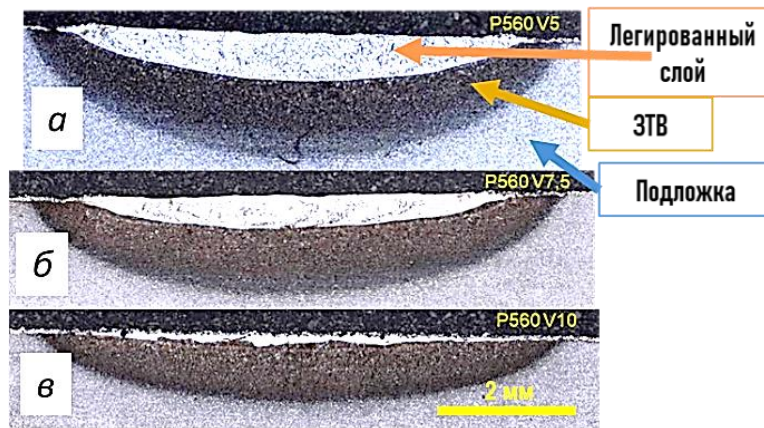


Рисунок 19 – Профили единичного трека от диодного лазера при мощности 1680 Вт. Скорость 5 мм/с (а); 7,5 мм/с (б); 10 мм/с (в).

Таким образом, мощность каждого отдельного источника составляла 140 Вт и 162,5 Вт соответственно, диаметр пятна около 800 мкм. В качестве варьируемого параметра была выбрана скорость сканирования от 5 мм/с до 20 мм/с. После обработки наблюдается отсутствие кинжального проплавления. Увеличение скорости сканирования снижает глубину проплавления. Глубина зоны термического влияния (ЗТВ) превосходит глубину ЗТВ после обработки оптоволоконным лазером. Из полученных зависимостей следует, что с увеличением толщины ПП увеличивается толщина интерметаллидного слоя, но при этом толщина ЗТВ снижается (рисунок 20).

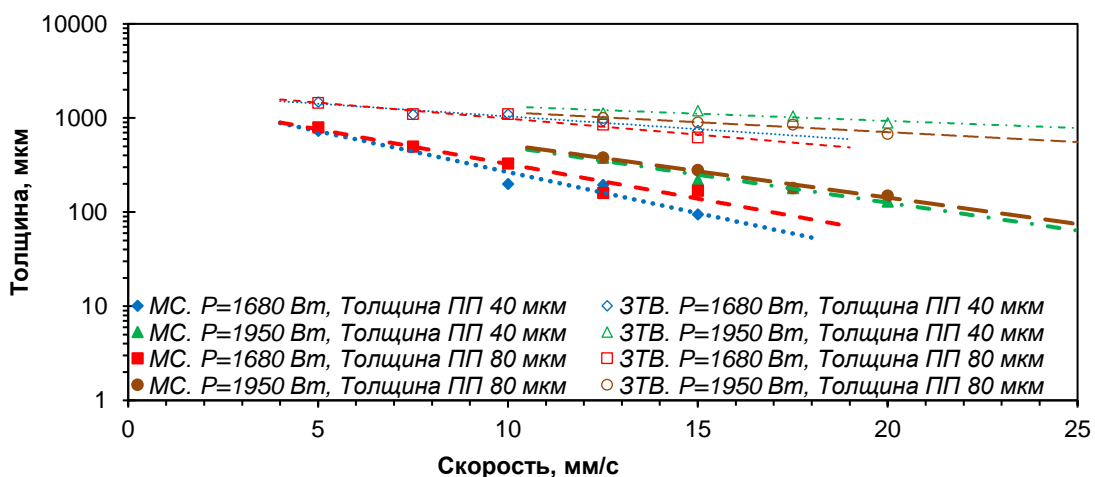


Рисунок 20 – Толщина интерметаллидного слоя и ЗТВ от режима обработки и толщины ПП. МС – легированный слой

Это связано с более высокой теплопроводностью алюминия. Изменение скорости обработки лазером, а также толщина синтезируемого интерметаллидного слоя не оказывают значительного влияния на глубину ЗТВ.

Анализ элементного состава показал, что с увеличением скорости сканирования содержание алюминия в интерметаллидном слое изменяется экспоненциально (рисунок 21).

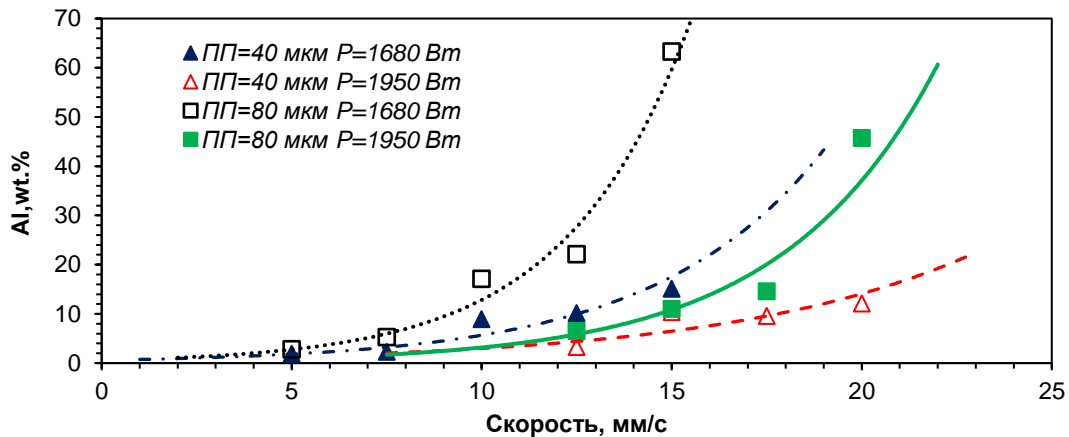


Рисунок 21 – Содержание Al в интерметаллидном слое в зависимости от режима ЛО диодным лазером

В образцах с содержанием алюминия более 12 % имеются дефекты на поверхности и частицы корунда, наблюдаются трещины, идущие по границам зерен (рисунок 22). Однако при определенном режиме корунд практически отсутствует, наличие микротрещин минимальное. Использование ЛО для формирования интерметаллидного слоя позволяет достаточно быстро синтезировать интерметаллид системы Fe-Al на поверхности стали. Наличие трещин в слое при содержании алюминия 12 % и выше объясняется хрупкостью интерметаллида при комнатной температуре.



Рисунок 22 – Структура синтезированного слоя после обработки диодным лазером. Мощность 1680 Вт при скорости сканирования 15 мм/с (а); 5 мм/с (в); 10 мм/с (д). Мощность 1950 Вт при скорости сканирования 20 мм/с (б); 12,5 мм/с (г); 15 мм/с (е).

Для повышения стойкости к жидкометаллической свинцовой коррозии целесообразнее использовать подход самоадаптирующегося покрытия с синтезом интерметаллида из твердой фазы.

Синтез интерметаллида системы Ti-Ni и Ti-Al из жидкой фазы для повышения

*износостойкости.* Повышение значений трибологических характеристик титана обеспечивается синтезом на его поверхности интерметаллидного покрытия системы Ti-Ni и Ti-Al. В качестве монометаллического ПП были использованы никель и алюминий. Обработка производилась оптоволоконным лазером (мощность 400 Вт; скорость сканирования 60 мм/с) и диодным лазером (мощность 1680 Вт и 1950 Вт на 12 источников; скорость 10 мм/с–15 мм/с).

В слое никелида титана содержится две основные фазы – это NiTi и NiTi<sub>2</sub>. Толщина интерметаллидного слоя составляет 150 мкм при обработке оптоволоконным лазером (рисунок 23) и до 500 мкм при обработке диодным лазером (рисунок 24). Глубина ванны расплава у алюминиды титана меньше, чем у никелида титана, что связано с более низкой температурой плавления алюминия.

Состав интерметаллидного слоя в обоих случаях равномерный. Микротвердость интерметаллидного слоя системы Ti-Ni выше, чем Ti-Al. С уменьшением содержания никеля микротвердость снижается, однако при использовании оптоволоконного лазера микротвердость выше и составляет до 610HV.

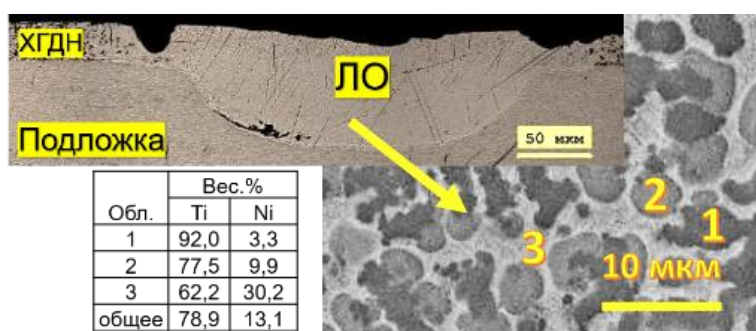


Рисунок 23 – Единичный трек, структура и состав интерметаллидного слоя системы Ti-Ni

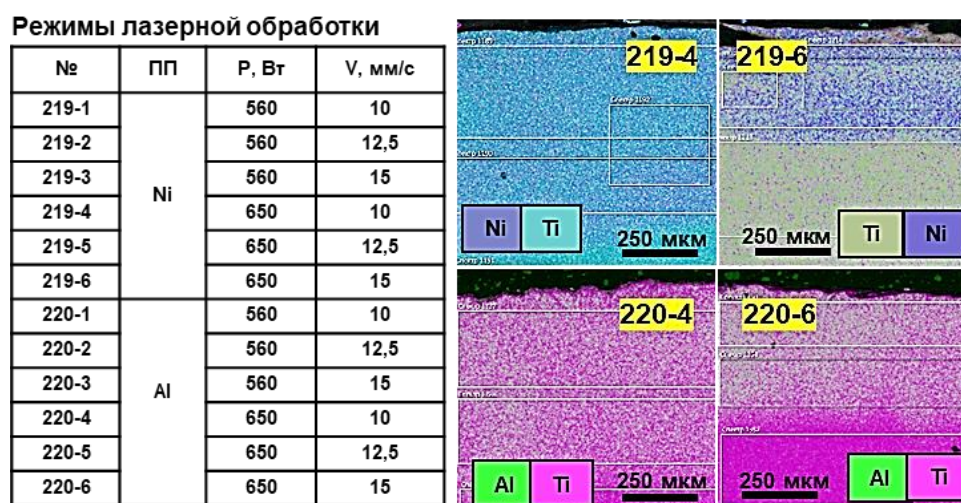


Рисунок 24 – Структура и состав интерметаллидного слоя системы Ti-Ni и Ti-Al

Синтез базового слоя Fe-Ni на поверхности стали из жидкой фазы. Для создания на

поверхности стали стойкого к коррозии в морских условиях слоя было нанесено ПП из порошка никеля и далее произведена обработка лазером. При обработке диодным лазером с общей мощностью 1680 Вт и 1950 Вт было использовано 12 точечных источников, расположенных в два ряда по 6 шт. в каждом (таблица 1).

Таблица 1 – Параметры лазерной обработки прекурсорного покрытия из никеля

Толщина ПП, $\mu\text{m}$	№ образца	Скорость лазера, мм/с	Толщина ПП, $\mu\text{m}$	№ образца	Скорость лазера, мм/с
70	217-1	7,5	140	218-1	7,5
70	217-2	10	140	218-2	10
70	217-3	12,5	140	218-3	12,5
70	217-4	15	140	218-4	15
70	217-7	17,5	140	218-5	17,5
70	217-8	20	140	218-6	20
70	217-9	22,5	140	218-7	22,5
70	217-10	25	140	218-8	25

При обработке группой расфокусированных источников распределение никеля в легированном слое относительно равномерное, ярко выраженного градиента не наблюдается (рисунок 25).

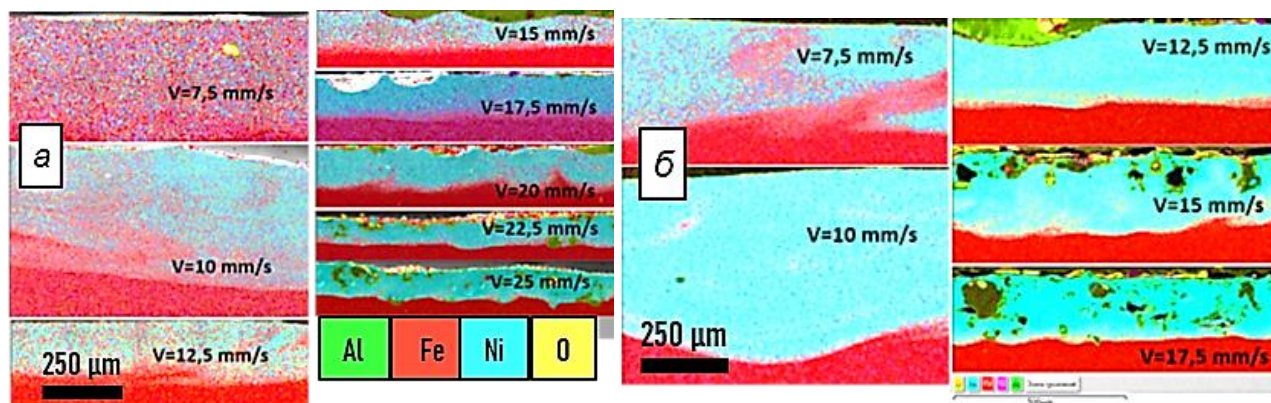


Рисунок 25 – Результаты РСМА. Толщина прекурсорного покрытия: а – 70  $\mu\text{m}$ , б – 140  $\mu\text{m}$

При более низких скоростях корунд расплавляется, поднимаясь на поверхность. С увеличением скорости лазера наличие корунда вблизи границы с подложкой увеличивается, а содержание железа уменьшается, это свидетельствует о том, что корунд не успевает расплавиться и подняться на поверхность. Применение ЛО стали с монометаллическим ПП из никеля позволяет ввести более 8 % никеля, что обеспечивает возможность синтезировать на поверхности как чисто аустенитную структуру, так и смешанную (рисунок 26).

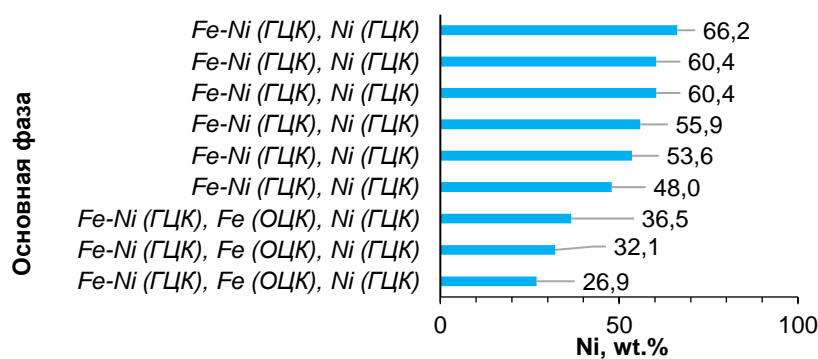


Рисунок 26 – Фазовый состав базового слоя Fe-Ni

Возможность введения более 60 % Ni в базовый пластичный слой Fe-Ni позволяет создать коррозионно-стойкий слой на поверхности конструкционной стали. Для повышения коррозионной-стойкости в состав базового пластичного слоя можно вводить дополнительные легирующие компоненты, например, Cr, Mo. Однако стоит учитывать то, что введение хрома окажет негативное влияние на пластичность слоя.

Анализ полученных результатов показал, что для обеспечения защиты конструкции реактора от свинцовой коррозии необходимо синтезировать на поверхности интерметаллидный слой FeAl по принципу самоадаптации. Этого можно достигнуть в процессе воздействия на прекурсорное покрытие из алюминия жидкого свинца при температуре 450°C в течение 3000 часов, или при его лазерной обработке. Корунд, содержащийся в составе прекурсорного покрытия, после лазерной обработки выделяется на поверхности в виде агломератов размером около 300 мкм, при этом внутри покрытия корунд не наблюдается, что позволяет использовать его в качестве технологической добавки к порошковому материалу.

**В пятой главе** представлен подход, позволяющий повысить твердость поверхности титана свыше 700HV, как требуется для бандажных полок. Для этого в интерметаллидную матрицу Ti-Ni вводится упрочняющий высокотвердый компонент, то есть создается композиционный слой интерметаллид – керамика. Кроме того, рассмотрен синтез интерметаллидного слоя при лазерном воздействии с содержанием двух и более монометаллических порошков в прекурсорном покрытии. При этом лазерная обработка производится с оплавлением и без оплавления подложки. В качестве модифицирующих элементов использовались монопорошки металлов – алюминий, никель, хром, кобальт, медь, титан и их композиции и порошки керамического компонента – карбид кремния, карбид вольфрама, карбид бора, нитрид титана, оксид алюминия, диоксид циркония (для синтеза новых карбидных и нитридных соединений, обеспечивающих повышение прочностных характеристик). Выбор режимов обработки, состава и толщины ПП позволяют обеспечить заданный состав в синтезированном слое. Также представлены результаты сравнительных испытаний синтезированных покрытий.

*Создание на поверхности титана композиционного слоя интерметаллид-керамика.*

Как было отмечено выше и показано на рисунках 3 и 4, при воздействии высоких температур керамический компонент может вступать в реакцию с материалом матрицы или быть нейтральной.

При ЛО поверхности ВТб с предварительно нанесенным прекурсорным покрытием Ni-WC и Ni-TiN оптоволоконным лазером мощностью от 800 Вт до 1000 Вт, диаметром пятна от 0,8 мм до 1,2 мм и скоростью сканирования от 10 мм/с до 30 мм/с происходит синтез интерметаллидного слоя Ti-Ni, армированного керамическими включениями, рисунок 27.

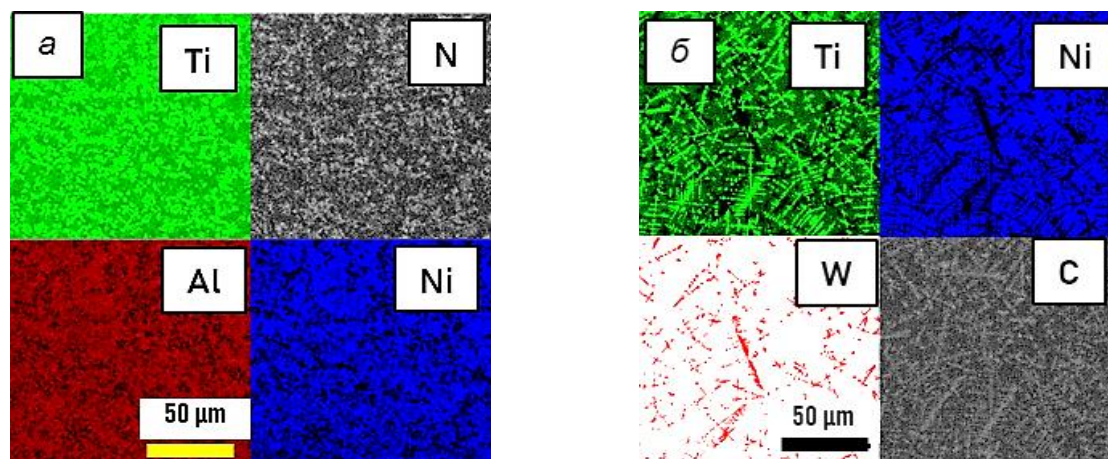


Рисунок 27 – Карта распределения элементов интерметаллидного слоя системы Ni-Ti с армирующими частицами: а – TiN, б – WC

При ЛО частицы нитрида титана не образуют новых соединений и агломерируются. Результаты рентгеноструктурного фазового анализа показали наличие двух интерметаллидов, где основная фаза NiTi и Ni<sub>3</sub>Ti, а также TiN. Микротвердость составила 950HV. Таким образом, при использовании в качестве армирующего компонента частиц, которые при лазерном воздействии не образуют новых керамических соединений после кристаллизации имеют склонность к агломерации. Введение TiN в слой Ti-Ni обеспечивает увеличение твердости в полтора раза.

При использовании WC наблюдается равномерное распределение элементов в объеме интерметаллидного слоя (рисунок 27). Было установлено наличие двух интерметаллидов, которые находятся в матрице из интерметаллида NiTi. Результаты исследования микротвердости с использованием «НаноСкан-3D» показали, что наибольшей твердостью обладает интерметаллидная матрица, наименьшей твердостью – чистый вольфрам. Карбид вольфрама частично разложился в присутствии титана, образовав карбид титана и чистый вольфрам.

Результаты измерения микротвердости по Виккерсу характеризуют интегральную твердость, которая значительно увеличилась из-за наличия двух карбидов и составила 1200HV. Таким образом, в составе композиционного слоя содержится две керамические фазы TiC и WC, что обеспечивает увеличение твердости в два раза.



Частицы карбида кремния и карбида бора в ПП при ЛО претерпевают разложение с образованием фазы карбида и борида титана. Микротвердость образцов уступает микротвердости при армировании карбидом вольфрама и нитридом титана, это связано с тем, что введение в состав ПП легких керамических фаз представляется более сложной задачей, чем тяжелых, поэтому их удельное количество меньше. Однако введение данных керамических частиц в малых количествах сопровождается значительным увеличением микротвердости до 765HV (при SiC) и 666HV (при B<sub>4</sub>C), что в принципе позволяет достичь требуемую микротвердость (рисунок 28). Толщина интерметаллидного слоя более 300 мкм.

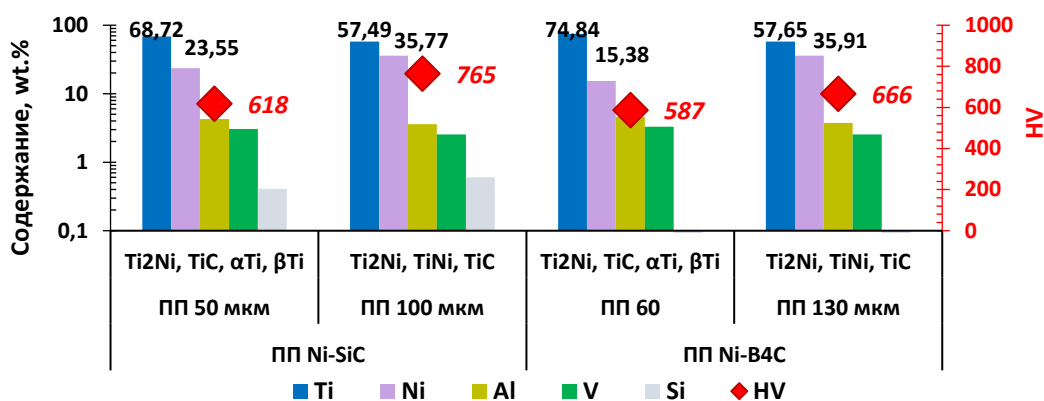


Рисунок 28 – Элементный состав, наличие фаз и микротвердость слоя в зависимости от толщины ПП после ЛО (толщина ПП Ni-SiC 50 мкм и 100 мкм; толщина ПП Ni-B<sub>4</sub>C 60 мкм и 130 мкм)

В образцах с более низким содержанием никеля остается чистый титан, которому не хватило никеля и карбида кремния для образования нового соединения. Кроме того, наблюдается две модификации титана – α и β.

При замене никеля на медь и алюминий с керамическим компонентом карбида кремния структура слоя представляет собой матрицу с вкраплениями дисперсных элементов в виде точечных или вытянутых включений, соответствующих карбидным соединениям. При этом стоит отметить, что образованные включения имеют значительно более мелкие размеры. Результаты исследования микротвердости показали, что в образце с содержанием меди твердость выше и достигает 810HV, чем у образца с алюминием 580HV. Использование SiC в качестве упрочняющей компоненты при ЛО в присутствии титана вызывает его разложение и образование карбидов и силицидов титана, а также МАХ-фазы Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>C, введение SiC с последующим синтезом в МАХ-фазу обеспечивает повышение твердости интерметаллидного покрытия TiAl на 30 %.

Сравнение результатов ЛО с оплавлением и без оплавления подложки ПП с гетерогенной и многослойной структурой. Например, после обработки лазером при одинаковых режимах (мощность 960 Вт, скорость 15 мм/с) ПП (шихтового состава 90 %Ni-10 %Al мас.) с гетерогенной и многослойной структурой на поверхности стали

гетерогенное покрытие оплавляется на большую глубину, чем многослойное. Поэтому, несмотря на то что многослойное покрытие может более точно обеспечить требуемый шихтовый состав покрытия, применение гетерофазной структуры ПП является более технологичным при условии не оплавления подложки (рисунок 29).

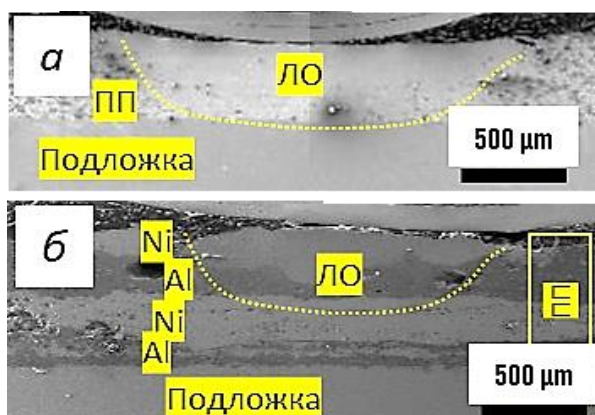


Рисунок 29 – Трек лазера без оплавления подложки на поверхности ПП Ni-Al: с гетерогенной структурой (а); с многослойной структурой - Al-100 мкм, Ni-250 мкм, Al-100 мкм, Ni-250 мкм (б)

На примере многослойного ПП системы Ni-Al на поверхности стали и Ti-Ni на поверхности титана рассмотрим результат воздействия лазера с оплавлением подложки (рисунок 30). Для этого на поверхности стали было сформировано многослойное покрытие Ni-Al (стех. 70:30 мас. %) по 2 слоя (Al-40 мкм, Ni-30 мкм, Al-40 мкм, Ni-30 мкм), а на поверхности титана ПП с многослойной структурой Ni-Ti (стех. 90:10 мас. %) по 2 слоя (Ti-20 мкм, Ni-50 мкм, Ti-20 мкм, Ni-50 мкм). Режим обработки лазером – мощность 960 Вт, скорость 15 мм/с. После ЛО с оплавлением подложки синтезированный слой без дефектов, микротвердость никелида титана составила 575HV. Это соответствует микротвердости, полученной при синтезе интерметаллидного слоя с применением диодного лазера. Микротвердость слоя на поверхности стали составила 570HV при содержании никеля 29 %. Положительные результаты поверхностного легирования стали двумя компонентами позволяют создать слой с общим содержанием легирующих элементов более 50 %.

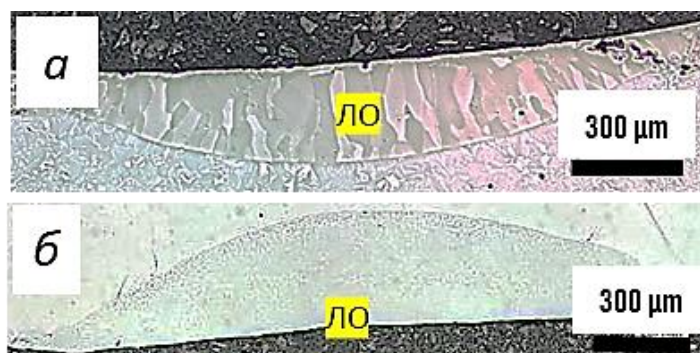


Рисунок 30 – Трек лазера с оплавлением подложки на поверхности стали (а) и титана (б)

Гибкое управление химическим составом поверхностного слоя на стали обеспечивается за счет введения дополнительных легирующих компонентов в состав базового слоя Fe-Ni. Например, экспериментально установлены режимы синтеза слоя состава Fe-Ni-Cr-Co-Al в эквиатомном соотношении. Для этого на поверхность стали марки «Сталь 20» было нанесено ПП из смеси четырех монометаллических порошков в равных эквиатомных пропорциях и далее обработано лазером (рисунок 31).



Рисунок 31 – ПП Al-Cr-Ni-Co полученного методом ХГДН (а); синтезированный слой расфокусированным источником (б)

Процесс ЛО был осуществлен сфокусированным и расфокусированным лучом. При этом параметры ЛО (мощность 400 Вт; скорость 7 мм/с; диаметр луча 150 мкм и 400 мкм) обеспечивают глубину проплавления из расчета содержания в синтезированном слое 20 % железа (рисунок 32).

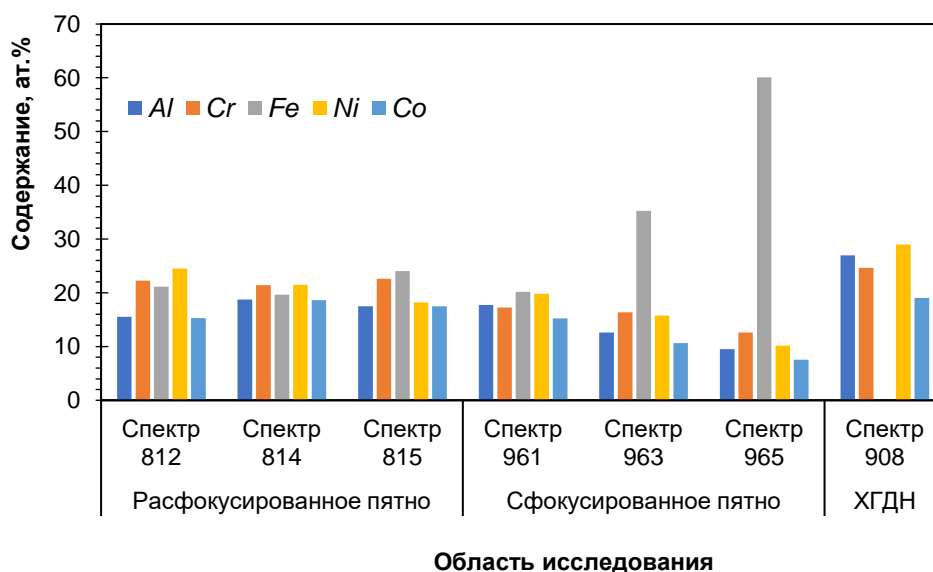


Рисунок 32 – Распределение элементов в синтезированном слое системы Fe-Ni-Cr-Co-Al

Варьирование состава ПП и режима обработки позволяет синтезировать на поверхности стали слой с содержанием легирующих компонентов не менее 80 %, в частности состав, соответствующий высокоэнтропийному сплаву Fe-Ni-Cr-Co-Al.

*Результаты сравнительных испытаний характеристик покрытий.* При определении коррозионной стойкости в 15 %-м растворе хлорида натрия при температуре 40°C синтезированного слоя на поверхности Ст3 и ВТ6 было установлено, что защита поверхности титана в данной среде не требуется. Использование защитного слоя системы Fe-Ni и Fe-Al на поверхности Ст3 повышает коррозионную стойкость. Использование системы Fe-Ni является более эффективным.

При испытании на абразивный и гидроабразивный износ было установлено, что система Fe-Al и Fe-Ni обеспечивает защиту поверхности Ст3, при этом система Fe-Al более эффективна, что объясняется более высокой твердостью, а поверхность титана более эффективно защищает система Ti-Ni.

Для определения характеристик износостойкости разработанной системы покрытия применительно к защите бандажных полок были проведены сравнительные испытания. В качестве исследуемых пар были испытаны следующие:

- 1) покрытие на основе WC-Co – покрытие на основе WC-Co;
- 2) покрытие на основе Ni-Ti – покрытие на основе Ni-Ti;
- 3) ВТ6 – ВТ6.

Сравнительные испытания проводились при линейной скорости от 0,2 м/с до 0,4 м/с и удельной нагрузке 4,3 МПа. Следов схватывания на поверхности образцов после испытаний при нагрузке 4,3 МПа не отмечено. Результаты исследования интенсивности изнашивания представлены на рисунке 33. Для пар трения Ni-Ti – Ni-Ti и WC-Co – WC-Co интенсивность изнашивания более низкая.

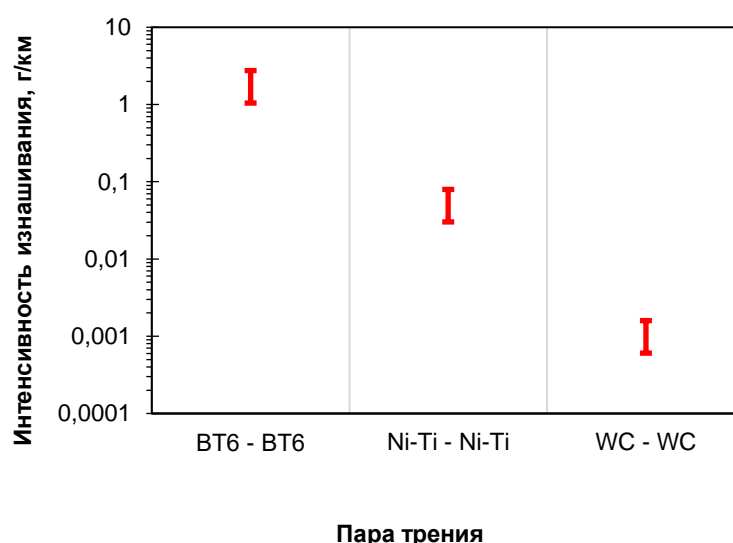


Рисунок 33 – Результаты исследования интенсивности изнашивания при удельной нагрузке 4,3 МПа и линейной скорости от 0,2 м/с до 0,4 м/с

Увеличение нагрузки до 6,5 МПа при скоростях от 0,2 м/с до 0,4 м/с приводит к большому разбросу значений интенсивности изнашивания для ВТ6 из-за возникновения процессов схватывания, приводящих в итоге к свариванию образцов. Для пары трения Ni-Ti – Ni-Ti также увеличивается разброс значений. Для пары WC-Co – WC-Co подобного не наблюдается.

Для улучшения трибологических характеристик слоя на основе Ni-Ti было сформировано композиционное покрытие с введением в матрицу упрочняющих частиц WC до 30 %. Это обеспечивает повышение микротвердости покрытия системы Ni-Ti в 2 раза, до 1200HV и снижает интенсивность изнашивания, рисунок 34 а.

Кроме того, введение армирующего компонента не приводит к эффекту схватывания, и разброс значений интенсивности изнашивания уменьшается. Введение карбида вольфрама в диапазоне от 3 % до 30 % позволяет повысить интенсивность изнашивания поверхности титана до 80 раз (рисунок 34 а), при этом значения коэффициента трения в процессе испытания имеют более плавный характер, в отличие от ВТ6, рисунок 34 б.

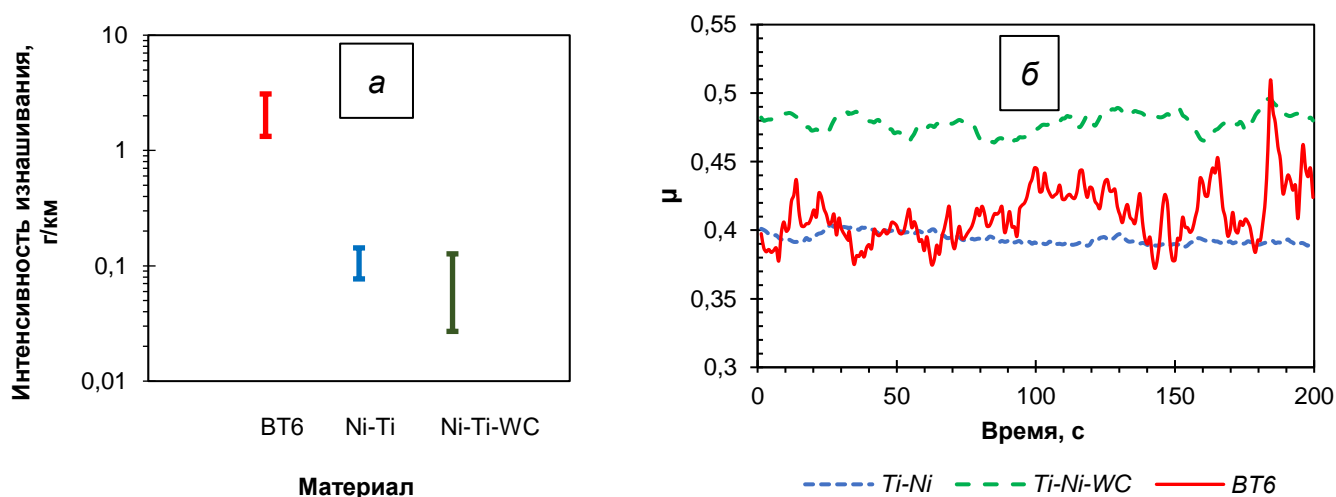


Рисунок 34 – Результаты трибологических испытаний при удельной нагрузке 6,5 МПа и линейной скорости от 0,2 м/с до 0,4 м/с. а – интенсивность изнашивания; б – сравнительные значения коэффициента трения

В паре ВТ6 коэффициент трения имеет неравномерное распределение (не стабильный), в отличие от интерметаллида и композиционного слоя. Это связано с высокой схватываемостью титана при трении.

Полученные результаты показали, что интерметаллид системы Ti-Ni увеличивает стойкость к истиранию в 20 раз и исключает эффект схватывания, а введение керамических частиц повышает микротвердость и износостойкость материала в 80 раз.

Для синтеза интерметаллидного износостойкого слоя Ti-Ni-WC на поверхности бандажной полки титановой лопатки паровой турбины необходимо проводить ЛО с оплавлением подложки, при этом прекурсорное покрытие должно иметь гетерофазную структуру. Лазерная обработка сопровождается частичным разложением WC с

образованием чистого W и TiC, образовавшийся чистый W не формирует новых соединений с остальными компонентами и агломерируется в виде точечных и протяженных включений по границам зерен. Оставшийся WC распределяется равномерно в виде исходных частиц осколочной формы вдоль границ зерен. Интерметаллидный слой, синтезированный на поверхности титана, повышает трибологические характеристики, а именно исключает схватывание образцов, снижает и стабилизирует коэффициент трения, снижает интенсивность изнашивания в 20 раз, а дополнительное введение карбида вольфрама повышает износостойкость в 80 раз.

Синтез коррозионно-стойкого в морских условиях слоя базовой системы Fe-Ni на стали обеспечивается при ЛО поверхности с предварительно нанесенным прекурсорным покрытием из никеля. Установленные режимы лазерной обработки позволяют регулировать содержание никеля (до 80 %). Дополнительное введение в базовый состав Fe-Ni компонентов Cr, Co и Al позволяет синтезировать состав Fe-Cr-Al-Co-Ni в равных эквивалентных соотношениях. Это характеризует применение предложенной комплексной технологии как гибкого недорогого способа для управления химическим составом поверхности с содержанием материала подложки в нем до 20 %. Слой базового состава Fe-Ni на поверхности стали марки «Сталь 20» обеспечивает существенное повышение стойкости к общей коррозии в морских условиях по сравнению с материалом подложки.

**В шестой главе** представлены способ, режимы формирования и результаты структурного исследования объемных материалов, полученных аддитивным способом с применением технологии ХГДН.

В качестве матрицы в формируемом материале выбраны системы на основе алюминидов титана и никеля, которые широко используются в качестве жаропрочных материалов. Введение армирующих компонентов способствует увеличению твердости материала. В качестве армирующих компонентов выбраны двуокись циркония и карбид бора. Добавление в состав порошка Ti-Al порошка  $W_4C$  обеспечит образование  $TiW_2$  и TiC при температуре около  $900^{\circ}C$ , что меньше температуры плавления титана и  $W_4C$ , при этом образуется новое соединение. С применением метода ХГДН были изготовлены объемные образцы с композиционной структурой на основе систем Ni-Al и Ti-Al с дополнительным введением армирующей компоненты. В результате ТО образуется интерметаллидная матрица, армированная неметаллическими твердыми компонентами, что увеличивает твердость материала.

Создание объемного объекта производилось без широкого применения автоматизации. Автоматизация для данной технологии схожа с теми, что применяются в процессах СЛС, однако наиболее эффективно дополнительно внедрить в процесс выращивания операцию по механической обработке. Это позволит с большей точностью создавать аддитивные объекты. На рисунке 35 представлены образцы в процессе изготовления по технологии ХГДН. После создания образцов они были обработаны на

токарном станке.

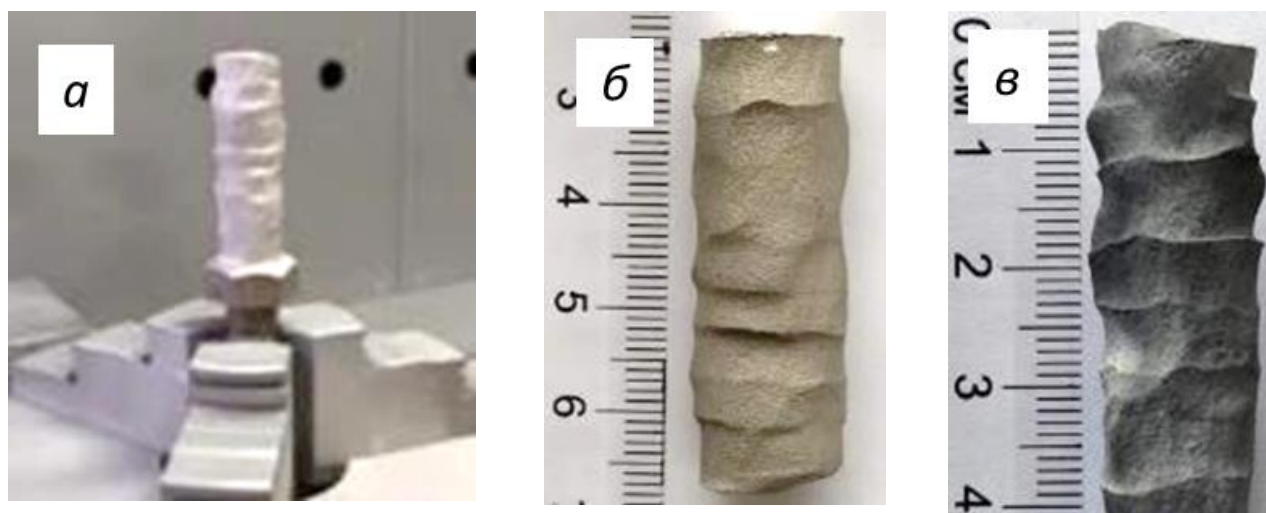


Рисунок 35 – Применение технологии CSAM. а – процесс создания образца; б – образец из порошка 80 % (90 %Ni+10 %Al)+20 %ПДЦН (двуокись циркония плакированная никелем); в – образец из порошка 80 %(50 %Ti+50 %Al)+20% В<sub>4</sub>С

Таким образом, показано, что метод ХГДН позволяет создавать объемные материалы по принципу аддитивных технологий из порошковых материалов, обладающих различными физико-химическими свойствами (плотностью, температурой плавления, формой).

Однако следует отметить, что для получения высокой точности необходимо производить дополнительную механическую обработку. Это возможно реализовать как после завершения операции по выращиванию, так и непосредственно во время выращивания. Далее образцы подвергаются термической обработке: состав 80 % (90 % Ni+10 % Al) + 20 % ПДЦН при температуре 1200°C в течение 2 часов, а состав 80 % (50 % Ti+50 % Al) + 20 % В<sub>4</sub>С при температуре 1100°C в течение 3 часов (рисунок 36).

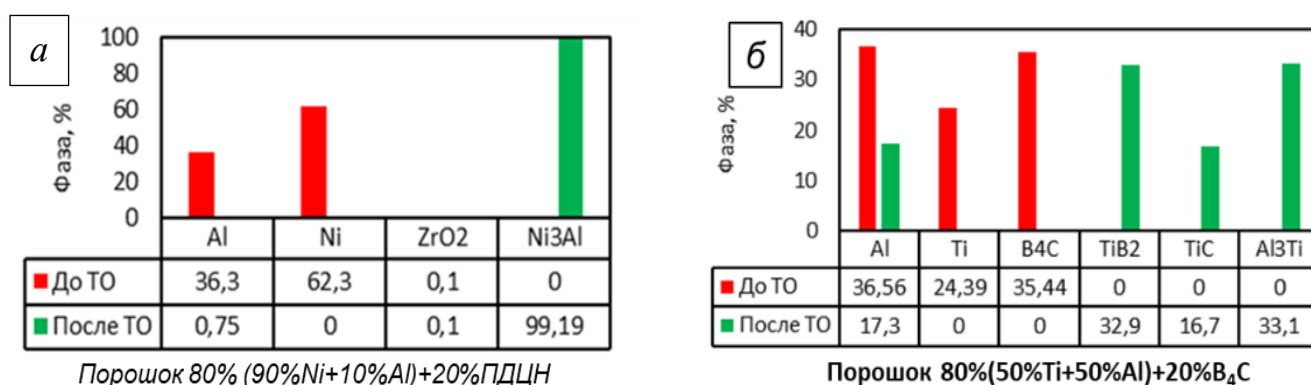


Рисунок 36 – Содержание фаз в аддитивных образцах до и после ТО

Визуальный контроль образцов после ТО выявил следующее: у образца на основе алюминиды никеля не произошло изменений линейных размеров; на образце из

алюминиды титана были зафиксированы отклонения линейных размеров в сторону уменьшения. Это связано с изменением плотности материала. ТО обработка обеспечивает синтез интерметаллидной и керамической фаз из исходных монометаллических порошков. При этом необходимо добиться того, чтобы в результате обработки чистого металла не оставалось. Это обеспечивается соотношением исходных шихтовых компонентов. Например, титан в системе Ti-Al-B<sub>4</sub>C имеет большую склонность к образованию карбидов, увеличение его доли обеспечит повышение доли керамического компонента, а замена алюминия никелем обеспечивает повышение твердости самой интерметаллидной матрицы, что было показано выше. После выращивания образцов состава 65Ti-20Al-15B<sub>4</sub>C и 50Ti-30Ni-20B<sub>4</sub>C была проведена ТО при температуре 1100°C (рисунок 37).

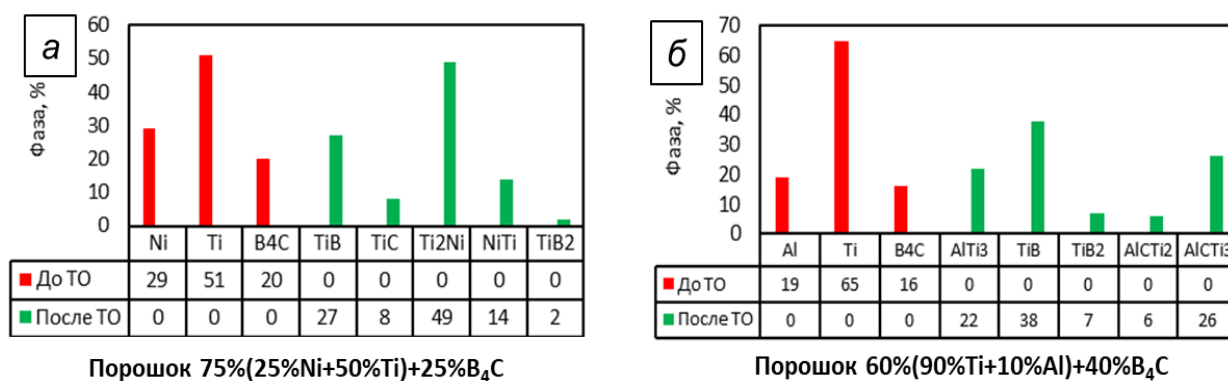


Рисунок 37 – Состав и содержание фаз в аддитивных образцах до и после ТО

Результаты исследования фазового состава показали, что после ТО произошел синтез новых соединений. Фазы, соответствующие исходным компонентам, обнаружены не были.

Применение технологии холодного газодинамического напыления в качестве аддитивного способа позволяет создавать новые материалы с композиционной структурой из монометаллических порошков, в которых содержится до 30 % интерметаллида, остальное – неметаллические карбидные и боридные соединения. Термическая обработка образца 65Ti-20Al-15B<sub>4</sub>C после холодного напыления обеспечивает полное разложение B<sub>4</sub>C при реакции с Ti с образованием TiC и TiB<sub>2</sub>. Это позволяет создать композиционный материал с интерметаллидной матрицей, армированной керамикой не менее чем на 45 %. Термическая обработка с образованием интерметаллидных соединений обеспечивает равномерность химического состава и повышение микротвердости материала.

В седьмой главе представлены технические решения, обеспечивающие формирование на поверхности металла интерметаллидного и композиционного слоев. В первом случае интерметаллидный слой синтезируется *in situ* при ЛО предварительно



нанесенного ПП, во втором случае интерметаллидный слой синтезируется как самоадаптирующееся покрытие в результате длительной ТО при высокой температуре.

*Технологический процесс синтеза интерметаллидного слоя на поверхности титана из механической смеси порошков* включает технологические операции и режимы получения интерметаллидного покрытия с использованием монопорошков металлов и керамического компонента. Способ получения интерметаллидного покрытия осуществляется согласно технологии, описанной в инструкции УЕИА 25271.00014<sup>1</sup>, разработанной для АО «Силовые машины». Технический результат достигается тем, что в способе получения покрытий с интерметаллидной структурой осуществляется нанесение ПП из предварительно подготовленной смеси монометаллических порошков никеля и титана методом ХГДН. Состав соответствует стехиометрическому составу создаваемого интерметаллического соединения, после чего производится локальное расплавление покрытия сканирующим лазерным лучом, после затвердевания формируется интерметаллическое покрытие заданного химического состава.

*Технологический процесс синтеза интерметаллидного слоя на поверхности стали из многослойного ПП* обеспечивает получение функционального слоя с высокими характеристиками на поверхности металлов согласно описанию, представленному в разработанном патенте RU2701612C1<sup>2</sup>. Технический результат достигается тем, что в способе получения покрытий с интерметаллидной структурой осуществляется послойное нанесение компонентов методом ХГДН. Для этого производят напыление двух или более монослоев, при этом один слой состоит из одного металла интерметаллидной композиции, а второй слой – из другого металла выбранной интерметаллидной композиции, при этом за счет вариации скорости и шага сканирования толщина каждого из слоев формируется такой, что в любом поперечном сечении указанных двух слоев покрытия химический состав соответствует стехиометрическому составу создаваемого интерметаллического соединения. После этого производится локальное расплавление покрытия сканирующим лазерным лучом, за счет чего после затвердевания формируется интерметаллическое покрытие заданного химического состава.

*Технология получения интерметаллидного самоадаптирующегося слоя на поверхности стали для защиты от свинцовой коррозии.* Способ получения интерметаллидного покрытия осуществляется согласно описанному в патенте RU2678045C1<sup>3</sup>. Формирование ПП из алюминия осуществляется согласно установленным в Главе 3 зависимостям. Способ заключается в том, что на стальную поверхность методом

---

<sup>1</sup> УЕИА 25271.00014 «Нанесение износостойкого покрытия на контактные поверхности бандажных полок лопаток паровых турбин из титанового сплава»

<sup>2</sup> RU2701612C1 «Способ получения покрытий с интерметаллидной структурой»

<sup>3</sup> RU2678045C1 «Способ получения керамоматричного покрытия на стали, работающего в высокотемпературных агрессивных средах»

ХГДН наносится порошок чистого алюминия фракцией 20–60 мкм. В качестве рабочего газа используется воздух. На образовавшийся алюминиевый первый слой методом ХГДН наносят композиционный порошок, состоящий на 20 % из корунда фракцией 50–60 мкм и на 80 % из порошка алюминия фракцией 20–60 мкм, армированного свыше 50 % наноразмерными частицами корунда фракцией до 100 нм. В качестве рабочего газа используется воздух. При напылении образуются скопления нанокорунда, которые заполняют поры покрытия. Техническим результатом является создание коррозионно-стойкого покрытия на стали в широком диапазоне толщин, обладающего низкой пористостью, имеющего в своем составе алюминиевый слой, переходящий в интерметаллид системы «алюминий – железо»; упрочненный металлокерамический слой. Наличие данных переходных диффузионных слоев обеспечивает высокую адгезию покрытия и обеспечивает плавное изменение коэффициента термического расширения по толщине покрытия при воздействии агрессивных сред.

## **ВЫВОДЫ**

1. Разработана и освоена комбинированная двухэтапная технология, обеспечивающая создание интерметаллидных композиционных покрытий систем Fe-Al, Ni-Al, Ti-Al, Ti-Ni и объемных аддитивных материалов с управляемым составом и структурой с использованием холодного газодинамического напыления прекурсорного покрытия и последующей термической и лазерной обработкой. Показано, что применение лазерной обработки предварительно нанесенного прекурсорного слоя позволяет получать на поверхности подложки модифицированный слой с управляемым химическим составом. В свою очередь, регулирование химического состава осуществляется за счет изменения толщины прекурсорного покрытия и варьирования режимов лазерной обработки.

2. Разработана технология формирования прекурсорного покрытия на основе монометаллических порошков состава Al, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Ti, Ni-Al заданной толщины методом ХГДН и показано, что:

2.1. при использовании для напыления монометаллических порошков или порошков с одинаковой технологичностью (эффективностью нанесения) с увеличением скорости сканирования трек становится более пологим, однако если использовать металлические порошки с различной технологичностью, то выполаживание не наблюдается;

2.2. наиболее эффективным является применение дозатора с несколькими питателями. Это позволяет формировать как гетерогенные, так и многослойные и функционально-градиентные покрытия, что существенно расширяет технологические возможности метода. В случае создания двухкомпонентного прекурсорного покрытия достаточно использовать один дозатор, в который помещается предварительно подготовленная смесь порошков;

2.3. установление шага между треками, равного его ширине на полувысоте, обеспечивает гарантированную толщину покрытия, равную трем четвертям высоты трека.

3. Сравнительный анализ способов синтеза интерметаллидного слоя (из твердой или жидкой фазы) и способа формирования прекурсорного покрытия показали что:

3.1. при испытании прекурсорного покрытия Al на стали 09Г2С в расплаве Pb, имитирующем жидкометаллический теплоноситель в ЯЭУ, на поверхности происходит разрушение покрытия, а на границе раздела – образование интерметаллида FeAl, обладающего коррозионной стойкостью к расплаву свинца при температуре 450°C. Формирование коррозионно-стойкого интерметаллидного слоя FeAl заданной толщины по принципу самоадаптации осуществляется путем подбора толщины прекурсорного покрытия;

3.2. при синтезе интерметаллидного слоя без оплавления подложки предпочтительно использовать прекурсорное покрытие с гетерогенной структурой. При обработке лазером гетерогенное покрытие оплавляется на большую глубину, чем многослойное. После лазерной обработки с оплавлением подложки синтезированный слой формируется без дефектов. При этом микротвердость никелида титана составляет 575HV, что соответствует микротвердости, полученной при синтезе интерметаллидного слоя с применением диодного лазера. Микротвердость слоя на поверхности стали составляет 570HV при содержании никеля 29 %;

3.3. синтез интерметаллидов из двух монометаллических порошков Ni и Ti из жидкой фазы без оплавления подложки является более эффективным, т.к. при этом обеспечивается равномерное распределение компонентов, снижение пористости и обеспечивается связь с подложкой на уровне химического взаимодействия, что увеличивает адгезию;

3.4. при проведении лазерной обработки с синтезом интерметаллидного слоя Fe-Al необходимо обеспечить проплавление подложки на глубину больше, чем толщина прекурсорного покрытия Al, для обеспечения равномерности химического состава. При глубине ванны расплава, приблизительно равной толщине прекурсорного покрытия, синтезированный интерметаллидный слой содержит множество пор и трещин;

3.5. для формирования равномерного интерметаллидного слоя необходимо, чтобы материал подложки имел температуру плавления равную или выше, чем прекурсорное покрытие. Это позволяет обеспечить направление кристаллизации от глубины ванны расплава к поверхности, за счет чего обеспечивается выход газов и не связанных легких примесей на поверхность ванны расплава. Кроме того, чем

выше разница между температурой плавления основы и прекурсорного покрытия, тем больше должна быть разница между толщиной прекурсорного слоя и глубиной проплавления основы;

3.6. применение для обработки диодного лазера (группы распределенных источников) позволяет обеспечить равномерное распределение легирующего компонента в области обработки. При этом возможно полностью исключить наличие «пика» проплавления, что обеспечит более стабильный состав и свойства.

4. Разработан способ получения интерметаллидного покрытия Fe-Al для защиты стали от коррозии в среде жидкого свинца и показано, что при синтезе из твердой фазы в процессе эксплуатации в среде жидкого свинца возможно достижение толщины более 400 мкм и без наличия трещин, а при синтезе из жидкой фазы обеспечивается управление химическим составом в широком диапазоне.

5. Разработан способ, позволяющий создать на поверхности низколегированной конструкционной стали пластичное покрытие с высокой адгезионной прочностью за счет лазерной обработки предварительно сформированного прекурсорного никелевого покрытия. Установлены режимы лазерной обработки, позволяющие регулировать содержание никеля до 80 %. Это характеризует применение предложенной комплексной технологии как гибкого недорогого способа для управления химическим составом поверхности с содержанием материала подложки в диапазоне до 20 %.

6. Установлены технологические режимы, обеспечивающие получение защитного покрытия на стали и титане с высокой адгезионной прочностью толщиной от 40 мкм до 1000 мкм, и показано, что:

6.1. синтез из жидкой фазы интерметаллидного слоя Fe-Al и базового слоя Fe-Ni при толщине прекурсорного покрытия от 40 мкм до 140 мкм обеспечивается воздействием диодного лазера мощностью 1680 Вт и 1950 Вт при использовании 12 точечных источников, расположенных в два ряда по 6 шт. в каждом при скорости сканирования от 7,5 мм/с до 20 мм/с;

6.2. синтез из жидкой фазы интерметаллидного слоя Fe-Al и базового слоя Fe-Ni при толщине прекурсорного покрытия от 20 мкм до 180 мкм обеспечивается воздействием оптоволоконного лазера мощностью 180 Вт и диаметром пятна ~100 мкм при скорости сканирования от 100 мм/с до 400 мм/с;

6.3. режимы лазерной обработки диодным лазером прекурсорного покрытия Ni (мощность лазера 1950 Вт и скорость сканирования 12,5 мм/с) и прекурсорного покрытия Al (мощность лазера 1680 Вт и скорость сканирования 12,5 мм/с) обеспечивают синтез интерметаллидного слоя с равномерным составом;

6.4. синтез из жидкой фазы композиционного интерметаллидного слоя Ti-Ni-WC обеспечивается при воздействии оптоволоконного лазера мощностью 960 Вт, скорость сканирования 15 мм/с.

7. Содержащийся корунд в составе прекурсорного покрытия после лазерной обработки выделяется на поверхности в виде агломератов размером около 300 мкм, при этом внутри покрытия корунд не наблюдается, что позволяет использовать его в качестве технологической добавки к порошковому материалу. Кроме оксидов, на поверхности содержится большее количество кремния и марганца, чем в подложке. Повышенное содержание легких элементов связано с их перераспределением в ванне расплава и в силу того, что наиболее активными являются взаимодействие алюминия и никеля с железом остальные компоненты из-за более легкого веса поднимаются на поверхность ванны расплава и кристаллизуются.

8. Показано, что с применением прекурсорного покрытия из монометаллических порошков алюминия и никеля, а также путем добавления керамического компонента при лазерной обработке возможно синтезировать композиционный слой. При этом керамический компонент, например, WC, SiC, B<sub>4</sub>C, образует новые соединения, а TiN новых соединений не образует и остается нейтральным. Образование новых керамических соединений обеспечивает более высокие показатели микротвердости, что позволяет выполнять заданные требования по значению микротвердости синтезированного покрытия. Установлено, что:

8.1. процесс взаимодействия армирующего компонента с материалом матрицы обеспечивает более эффективное упрочнение, так как при этом в обработанном слое формируется новая упрочняющая фаза сложной формы с большей площадью поверхности, чем у исходных дисперсных частиц осколочной формы;

8.2. при лазерной обработке происходит частичное разложение карбида вольфрама с образованием чистого вольфрама и карбида титана, вольфрам не образует новых соединений с остальными компонентами и агломерируется в виде точечных и протяженных включений по границам зерен. Оставшийся карбид вольфрама распределен равномерно в виде исходных частиц осколочной формы. Карбид титана образуется на границах зерен и при этом имеет форму вытянутых вдоль зерна включений;

8.3. при использовании в качестве армирующего компонента частиц, которые при лазерном воздействии не образуют новых керамических соединений или образуют их в малом количестве, после кристаллизации имеют склонность к агломерации. Такие агломераты могут быть сосредоточены как по границам зерен, так и по углам зерен;

8.4. после лазерной обработки основную область занимают интерметаллидные соединения, которые являются матрицей. Дисперсные элементы в виде точечных или вытянутых включений соответствуют карбидным соединениям и МАХ-фазе. Размеры образовавшихся включений значительно мельче исходных керамических компонентов.

9. Применение технологии холодного газодинамического напыления в качестве аддитивного способа позволяет создавать из монометаллических порошков новые материалы с композиционной структурой, в которой содержится до 30 % интерметаллида, остальное – неметаллические карбидные и боридные соединения. Термическая обработка образца 65Ti-20Al-15W<sub>4</sub>C после холодного напыления обеспечивает полное разложение W<sub>4</sub>C при реакции с Ti с образованием TiC и TiB<sub>2</sub>. Это позволяет создать композиционный материал с интерметаллидной матрицей, армированной керамикой не менее чем на 45 %. Термическая обработка с образованием интерметаллидных соединений обеспечивает равномерность химического состава и повышение микротвердости материала.

10. Результаты испытаний синтезированных слоев на поверхности стали и титана показали, что:

10.1. применение защитного слоя, легированного алюминием, на поверхности Ст3 обеспечивает повышение стойкости сухому трению в два раза;

10.2. применение защитного слоя, легированного никелем, на поверхности ВТ6 обеспечивает повышение стойкости к гидроабразивному износу более чем в два раза;

10.3. слой базового состава Fe-Ni на поверхности Ст3 обеспечивает повышение стойкости к общей коррозии в морских условиях по сравнению с исходным материалом в 1,6 раза;

10.4. интерметаллидный слой, синтезированный на поверхности титана, повышает трибологические характеристики, а именно исключает схватывание образцов, снижает и стабилизирует коэффициент трения, снижает интенсивность изнашивания в 20 раз, а дополнительное введение карбида вольфрама повышает износостойкость в 80 раз.

11. Результаты проведенного исследования позволили разработать технологию создания интерметаллидного покрытия Fe-Al на поверхности стали для защиты от свинцовой коррозии, а также интерметаллидного покрытия Ni-Ti-WC для повышения износостойкости поверхности бандажной полки титановой лопатки паровой турбины.

12. Разработанные технологии по результатам работы внедрены на предприятиях: АО «Силовые машины», ООО «МеталлРесурс», ОАО «СУ №2», ООО «НевИЗ», что подтверждено актами внедрения.

#### **Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:**

1. Орыщенко А. С., Герашенков Д. А. Результаты исследования профиля единичных треков покрытий, полученных методом ХГДН из порошков на основе алюминия и никеля // **Вопросы материаловедения**. – 2022. – № 2(110). С. 58–70.

2. Alekseeva E., Shishkova M., Strekalovskaya D., Shaposhnikov N., Gerashchenkov D., Glukhov P. Performance of Ni-Based Coatings with Various Additives Fabricated by Cold Gas Spraying // **Metals** (Basel). – 2022. – V. 12, No 2.

3. Можайко А. А., Геращенко Д. А., Старицын М. В. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса лазерной обработки покрытия из алюминия на стальной подложке // **Вопросы материаловедения.** – 2022. – № 2(110). – С. 44–57.
4. Геращенко Д. А., Геращенко Е. Ю., Можайко А. А., Макаров А. М., Беляков А. Н., Быстров Р. Ю. Исследование состава и свойств интерметаллидного слоя Al–Ti и Ni–Ti, полученного на титановом сплаве при лазерной обработке // **Вопросы материаловедения.** – 2022. – № 2(110). – С. 28–35.
5. Геращенко Д. А., Марков М. А., Кравченко И. Н., Жуков И. А., Быкова А. Д., Геращенко Е. Ю., Беляков А. Н., Кузнецов Ю. А. Принцип получения алюминиевых функциональных покрытий, армированных керамическими частицами // **Технология металлов.** – 2021. – № 10. – С. 35–39.
6. Alekseeva E., Shishkova M., Strekalovskaya D., Gerashchenkov D. Ni-Based Coatings for Oil and Gas Industry Fabricated by Cold Gas Spraying // **Mater. Proc.** – 2021. – V. 3, No 1.
7. Геращенко Д. А., Быстров Р. Ю., Кузнецов П. А., Геращенко Е. Ю., Макаров А. М., Маркова Ю. М., Анисимов А. В. Получение высоколегированного никелем слоя на поверхности низкоуглеродистой стали с использованием монометаллических порошков и лазерной обработки // **Вопросы материаловедения.** – 2021. – 4(108). – С. 138–148.
8. Gerashchenkov D. A. et al. Investigation of the intermetallic coating of the Ni-Fe system obtained by surface laser treatment on a steel substrate // **J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing.** – 2021. – V. 1758, № 1. – P. 012011.
9. Makarov A. M., Gerashchenkov D. A., Kuznetsov P. A., Ryabov V. V., Vasiliev O. S. Investigation of the influence of laser treatment modes on coatings of aluminum, nickel, nickel-titanium systems // **J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing.** – 2021. – Vol. 1758. P. 12024.
10. Быстров Р. Ю., Геращенко Д. А. Получение покрытия многокомпонентной системы Al–Cr–Ni–Co–Fe на стальной подложке с использованием лазера // **Вопросы материаловедения.** – 2021. – 3(107). – С. 109–117.
11. Геращенко Д. А. Применение технологии холодного газодинамического напыления как аддитивного способа для получения материалов на основе алюминидов никеля и алюминидов титана // **Вопросы материаловедения.** – 2021. – 3(107). – С. 118–127.
12. Макаров А. М., Никитина В. Р., Геращенко Д. А., Васильев А. Ф. Оптимизация параметров процесса напыления покрытий методом ХГДН применительно к условиям производства на примере систем Ni–Ti и Ni–Al // **Вопросы материаловедения.** – 2020. – 2(102). – С. 108–116.
13. Gerashchenkov D. A., Askinazi A. Y., Fedoseev M. L., Gerashchenkova E. Yu., Makarov A. M. Formation of Intermetallic Phases in Functional Coatings Prepared by Cold Gas-Dynamic Spraying // **Met. Sci. Heat Treat.** – 2020.

14. Markov M. A., Kashtanov A. D., Krasikov, A.V., Bykova A. D., Gerashchenkov D. A., Makarov A. M., Perevislov S. N. Corrosion-resistant ceramic coatings that are promising for use in liquid metal environments // **Key Eng. Mater.** – 2019. – V. 822.

15. Makarov A. M., Gerashchenkov D. A., Aleksandrov S. E., Markov M. A., Gerashchenkova E.Yu., Belyakov A. N., Bykova A. D. Study of the method of obtaining functional interest-metallic coatings based on Ni-Ti reinforced with WC nanoparticles // **Key Eng. Mater.** – 2019. – V. 822.

16. Gerashchenkov D. A., Askinazi A. Y. Features of Thermal Effects of Coatings Fabricated by Cold Gas Dynamic Spraying under Thermal Load // **Inorg. Mater. Appl. Res.** – 2018. – V. 9, № 6.

17. Бобкова Т. И., Соколова Н. А., Макаров А. М., Герашенков Д. А., Фармаковский Б. В. Комбинированный метод получения композиционных порошковых материалов и функциональных покрытий на их основе // **Вопросы материаловедения.** – 2018. – 2(94). – С. 81–87.

18. Герашенков Д. А., Бобкова Т. И., Васильев А. Ф., Кузнецов П. А., Самоделкин Е. А., Фармаковский Б. В. Функциональные защитные покрытия из сплава на основе никеля // **Вопросы материаловедения.** – 2018. – 1(93). – С. 110–114.

19. Герашенков Д. А., Макаров А. М., Герашенкова Е. Ю., Васильев А. Ф. Получение функционального интерметаллидного покрытия Ni-Ti путем комбинации технологий гетерофазного переноса и лазерной обработки // **Вопросы материаловедения.** – 2018. – 3(95). – С. 102–110.

20. Макаров А. М., Герашенков Д. А., Васильев А. Ф. Оптимизация параметров процесса напыления покрытий методом ХГДН применительно к условиям производства на примере порошка алюминия // **Вопросы материаловедения.** – 2017. – № 2(90). – С. 116–123.

21. Герашенков Д. А., Аскинази А. Ю. Особенности тепловых эффектов при термическом нагружении покрытий, полученных методом холодного газодинамического напыления // **Вопросы материаловедения.** – 2017. – 4(92). – С. 37–46.

22. Марков М. А., Герашенков Д. А., Красиков А. В., Макаров А. М., Быкова А. Д., Орданьян С. С. Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования // **Огнеупоры и техническая керамика.** – 2016. – № 10. – С. 30–35.

#### Патенты РФ:

1. **Патент на изобретение** RU 2701612 С1. Способ получения покрытий с интерметаллидной структурой / Герашенков Д. А., Герашенкова Е. Ю., Макаров А. М., Фармаковский Б. В., Васильев А. Ф. Опубл. 30.09.2019 // Бюл. № 28.



2. **Патент на изобретение RU 2678045 C1.** Способ получения керамоматричного покрытия на стали, работающего в высокотемпературных агрессивных средах / Орыщенко А. С., Марков М. А., Красиков А. В., Геращенко Д. А., Улин И. В., Кузнецов П. А., Васильев А. Ф., Быкова А. Д. Оpubл. 22.01.2019 // Бюл. № 3.