

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов
«Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт»

На правах рукописи

УДК 621.78:621.79

ГРНТИ 55.22

Г Е Р А Щ Е Н К О В 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)

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

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

Санкт-Петербург
2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЙ И СПОСОБОВ ИХ НАНЕСЕНИЯ	18
1.1 Описание проблемы	18
1.2 Основные системы интерметаллидов, особенности и перспектива их использования для защиты от износа и коррозии	28
1.2.1 Интерметаллиды на основе Fe-Al.....	31
1.2.2 Интерметаллиды на основе Ni-Al.....	33
1.2.3 Интерметаллиды на основе Ti-Al	35
1.2.4 Интерметаллиды на основе Ni-Ti	37
1.2.5 Поверхностное легирование стали.....	39
1.3 Применение армирующих компонентов для повышения прочностных свойств покрытий	42
1.4 Выбор способа нанесения защитного покрытия	43
1.5 Метод холодного газодинамического напыления (создание прекурсорного покрытия)	49
1.6 Лазерная поверхностная обработка.....	55
1.7 Особенности формирования ванны расплава при поверхностной лазерной обработке.....	62
1.8 Формирование аддитивного материала методом холодного напыления – <i>3D-материалы</i>	65
1.9 Постановка задачи исследования.....	70
1.10 Основная идея реализации предложенной комплексной технологии	74
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	79
2.1 Материалы для получения прекурсорных покрытий	79
2.1.1 Состав и фракция порошков	80
2.2 Вспомогательные материалы	85

2.3	Технологические процессы и оборудование	86
2.3.1	Установка для нанесения покрытий методом ХГДН «ДИМЕТ-403».....	87
2.3.2	Оборудование для автоматизации процесса напыления.....	88
2.4	Оборудование для проведения поверхностной лазерной обработки.....	90
2.4.1	Установка Optomec LENS 750	90
2.4.2	Комплекс Factory.....	91
2.4.3	Комплекс ЛС-10	91
2.4.4	Диодный лазер PLD-6.....	92
2.5	Схема обработки покрытия лазером	93
2.6	Диагностическое оборудование и методики исследования	94
2.6.1	Гранулометрический анализ	94
2.6.2	Рентгенофлуоресцентный анализ	96
2.6.3	Оптическая микроскопия	96
2.6.4	Электронная микроскопия	97
2.6.5	Теплофизические исследования	97
2.6.6	Рентгеноспектральный микроанализ	97
2.6.7	Анализ фазового состава	98
2.6.8	Микротвердомер НаноСкан-3D.....	99
2.6.9	Измерение микротвердости	99
2.6.10	Измерение коэффициента трения.....	101
2.6.11	Оценка стойкости к сухому трению.....	103
2.6.12	Оценка стойкости к гидроабразивному износу	104
2.6.13	Электрохимические исследования	105
2.7	Моделирование процесса нагрева при лазерном воздействии	108
2.7.1	Примеры расчета нагрева.....	111
2.8	Термодинамическое моделирование	118
2.8.1	Методика термодинамического моделирования процесса химического взаимодействия металлов с азото-, кислородо- и углеродсодержащими тугоплавкими соединениями	119
2.8.2	Взаимодействие в системе металл – углерод	121
2.8.3	Взаимодействие в системе титан-кремний.....	123
2.8.4	Взаимодействие в системе Ti-Si-C, образование МАХ-фазы.....	124

2.8.5 Термодинамическое моделирование фазового состава системы титан – металл – SiC при взаимодействии компонентов в жидкой фазе	126
2.8.6 Взаимодействие в системе Ti-B-C, образование МАХ-фазы	133
2.8.7 Термодинамическое моделирование фазового состава системы титан – металл – В ₄ С при взаимодействии компонентов в жидкой фазе	134
2.8.8 Термодинамическое моделирование фазового состава при взаимодействии компонентов в твердой фазе	137
ГЛАВА 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ	
ПРЕКУРСОРНОГО ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ ХГДН. ИССЛЕДОВАНИЕ	
ОДИНОЧНЫХ ТРЕКОВ (1D-МАТЕРИАЛЫ)	
3.1 Принципиальные технологические подходы создания прекурсорного материала из монометаллических порошков	141
3.2 Использование системы с одним питателем для нанесения прекурсорного покрытия.....	143
3.2.1 Нанесение механической смеси порошков	143
3.3 Использование системы с двумя и более питателями для получения прекурсорного покрытия	144
3.3.1 Нанесение гетерогенного прекурсорного покрытия	145
3.3.2 Нанесение многослойного покрытия	146
3.4 Экспериментальные результаты исследования основных характеристик при нанесении прекурсорного покрытия методом ХГДН.....	147
3.4.1 Экспериментальное определение температурно-скоростных параметров в процессе ХГДН.....	147
3.4.2 Исследование расхода напыляемого порошка	149
3.4.3 Влияние угла наклона сопла на толщину наносимого покрытия	150
3.5 Исследование единичных треков при нанесении покрытия методом холодного газодинамического напыления.....	151
3.5.1 Исследование треков прекурсорного покрытия из монометаллического порошка алюминия и с добавлением армирующего компонента	153
3.5.2 Исследование треков прекурсорного покрытия из смеси двух монометаллических порошков	156

3.5.3	Определение параметров, обеспечивающих требуемую толщину прекурсорного покрытия	160
3.6	Выводы по Главе 3	165
ГЛАВА 4 СОЗДАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ И ТИТАНА ИЗ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРНОГО ПОКРЫТИЯ (2D-МАТЕРИАЛЫ)		
167		
4.1	Условия создания и результаты исследования интерметаллидных и композиционных покрытий, формируемых из твердой фазы	169
4.1.1	Исследование температурных интервалов фазовых превращений в покрытиях на основе алюминия, никеля, титана после ХГДН	169
4.1.2	Исследование фазовых превращений в двойной системе металлов	176
4.2	Создание интерметаллидного защитного покрытия на поверхности стали для защиты в свинцовом теплоносителе	186
4.3	Условия создания и результаты исследования интерметаллидных и композиционных покрытий, получаемых из жидкой фазы	191
4.3.1	Результат воздействия лазера на прекурсорное покрытие	192
4.4	Результаты исследования сформированного на поверхности стали модифицированного слоя	195
4.4.1	Поверхностное легирование конструкционной низкоуглеродистой экономлегированной стали	196
4.4.2	Поверхностное легирование конструкционной низколегированной стали никелем с применением оптоволоконного лазера	203
4.4.3	Поверхностное легирование конструкционной низколегированной стали никелем с применением диодного лазера	214
4.4.4	Поверхностное легирование конструкционной низколегированной стали алюминием с применением оптоволоконного лазера	223
4.4.5	Поверхностное легирование конструкционной низколегированной стали алюминием с применением диодного лазера	237
4.5	Поверхностное легирование титана никелем и алюминием с применением лазерной обработки	247
4.5.1	Исследование интерметаллидного слоя, полученного с применением диодного лазера	248

4.5.2 Исследование интерметаллидного слоя на поверхности титана с применением оптоволоконного лазера	251
4.6 Выводы по Главе 4	252
ГЛАВА 5 СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО И МНОГОСЛОЙНОГО ПРЕКУРСОРНОГО ПОКРЫТИЯ.....	256
5.1 Создание и исследование композиционных покрытий системы интерметаллид-керамика	256
5.1.1 Исследование интерметаллидного слоя Ti-Ni, армированного WC на поверхности титана.....	257
5.1.2 Исследование интерметаллидного слоя Ti-Ni, армированного TiN, на поверхности титана.....	262
5.1.3 Исследование интерметаллидного слоя Ti-Ni, армированного SiC и B ₄ C на поверхности титана.....	265
5.1.4 Исследование интерметаллидного слоя, армированного SiC, на поверхности титана.....	266
5.2 Синтез интерметаллидного слоя с применением двух и более монометаллических порошков для прекурсорного покрытия на поверхности титана и стали.....	273
5.2.1 Введение в базовый слой Fe-Ni легирующих элементов Cr, Co, Al в виде монометаллических порошков	276
5.3 Сравнение структуры интерметаллидного слоя при формировании его из твердой и жидкой фазы	282
5.4 Результаты испытаний покрытий	288
5.4.1 Трибологические испытания композиционного интерметаллидного слоя на основе системы Ni-Ti.....	288
5.4.2 Оценка стойкости к сухому трению и гидроабразивному износу	291
5.4.3 Результаты электрохимических исследований	291
5.5 Выводы по Главе 5	296
ГЛАВА 6 ПОЛУЧЕНИЕ АДДИТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ХОЛОДНОМ НАПЫЛЕНИИ (3D-МАТЕРИАЛЫ).....	298
6.1 Изготовление аддитивных образцов систем Ti-Al и Ni-Al	299

6.2 Реализация способа повышения содержания упрочняющей фазы в интерметаллидной матрице	305
6.3 Выводы по Главе 6	309
ГЛАВА 7 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЙ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ	310
7.1 Общее описание подхода создания интерметаллидного слоя на поверхности металла при лазерной обработке	310
7.2 Технология синтеза интерметаллидного слоя на поверхности титана из механической смеси порошков	312
7.3 Технология синтеза интерметаллидного слоя на поверхности стали из многослойного прекурсорного покрытия	317
7.4 Технология синтеза интерметаллидного самоадаптирующегося слоя	321
7.5 Выводы по Главе 7	324
ВЫВОДЫ	325
Список литературы	331
Приложение А	354
Приложение Б	356
Приложение В	357
Приложение Г	359

ВВЕДЕНИЕ

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 в науке и технике, которые на современном этапе являются актуальными.

Первое направление относится к атомной энергетике, и в этой сфере в данной работе предлагается решение двух практических задач по двум направлениям. Первое направление – повышение коррозионной стойкости элементов конструкции из стали, которые взаимодействуют с жидким свинцом. Второе направление – повышение износостойкости поверхности бандажной полки титановой лопатки паровой турбины. Третье направление относится к судостроению и береговой инфраструктуре, а именно, к повышению общей коррозионной стойкости стальных конструкций в морских условиях.

Первое направление. Проект «Прорыв» Госкорпорации «Росатом» ориентирован на развитие крупномасштабной ядерной энергетике, 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 и экспериментально установлено, что использование поверхностного легирования алюминиием 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 позволил определить, что для улучшения поверхностных характеристик титана с точки зрения износостойкости эффективно применение интерметаллидов Ni-Ti.

Третье направление. Повышение коррозионной стойкости стали в морских условиях позволит обеспечить снижение коррозионной надбавки и снизить металлоемкость конструкций. Очаги коррозии зарождаются на поверхности, поэтому защищаемый материал необходимо отделить от окружающей среды. Для этого требуется создать на поверхности конструкции 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 аргодуговая 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 использовать коммерческие порошки 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.

В связи с вышеизложенным **целью диссертационной работы** является 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.

Для достижения поставленной цели решены следующие **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 определяется следующим:

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-Al₂O₃, 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 FeAl 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 α -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, B₄C, 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 «Курчатowski институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», по договору с АО «Силловые 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 РФФ 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 инструкции «Нанесение износостойкого покрытия на контактные поверхности бандажных полок лопаток паровых турбин из титанового сплава», представленные в работе результаты приняты к внедрению в технологический процесс изготовления лопаток паровых турбин из титанового сплава (акт внедрения от АО «Силовые машины»); создании коррозионностойкого покрытия из прекурсорного алюминий-цинкового слоя и последующей термодиффузионной обработки 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»); 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 мото-часов (акт внедрения от ОАО «СУ №2»).

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

На защиту выносятся следующие положения:

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-Al₂O₃ 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, B₄C, 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)+B₄C 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 «Нанозифика 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.

ГЛАВА 1

АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЙ И СПОСОБОВ ИХ НАНЕСЕНИЯ

Основным фактором, разрушающим элементы конструкций, являются коррозия и износ, на борьбу с которыми во всем мире тратятся колоссальные средства. Во-первых, при изготовлении элементов конструкций необходимо использовать дорогостоящие материалы, во-вторых, уже в процессе эксплуатации приходится закладывать расходы на плановые ремонты и обслуживание. Скорость и характер протекания коррозии зависит от различных условий: от внешних – это природа среды и ее условия, а также от внутренних – это свойства самого материала, его состав, структура, характеристики поверхности.

Создание эффективной защиты поверхности металлических элементов или отдельных деталей обеспечит повышение работоспособности конструкции в целом, поэтому должны быть определены системы защитных покрытий и способы их нанесения.

1.1 Описание проблемы

В настоящее время уровень характеристик используемых материалов определяет конкурентоспособность промышленной продукции. Именно по этой причине новейшие материалы играют особую роль при определении направления развития научного и технического прогресса. Наличие материалов нового поколения и технологий их получения определяют независимость от внешних источников при создании перспективных видов техники. Так, по установившейся в мировой практике оценке, более 80% приоритетных разработок объектов новой техники в XXI веке будет определяться созданием новых материалов и высоких технологий.

Для достижения высоких результатов в области науки и техники при проектировании изделий, работающих в экстремальных режимах, на сегодняшний день необходимо активно развивать направление, обеспечивающее функциональные свойства поверхности: так называемые *2D-материалы*. Инженерия поверхности должна обеспечивать возможность создания в том числе неравновесных структур, таких, которые

невозможно получить традиционными способами металлургии. Параллельно развивающимся направлением можно назвать развитие аддитивных технологий, которые обеспечивают создание объемных изделий – *3D-материалов*. Разрабатываемые технологии получения аддитивных материалов также должны обеспечивать возможность создания изделий с неравновесной структурой.

Анализ состояния разработок в области инженерии поверхности (*2D-материалы*) и аддитивных материалов (*3D-материалы*) с высоким уровнем эксплуатационных характеристик позволит определить направления исследований, которые обеспечат возможность получения нового класса материалов методами механического синтеза [1-3], плазмохимического синтеза [4, 5], лазерной активации и обработки [6, 7], детонационного напыления [8, 9], холодного газодинамического напыления [10, 11], газотермического напыления [12].

В качестве функциональных покрытий широко используются чистые металлы (цинк, хром, никель, алюминий и т.д.), сплавы на их основе (никель-хром, никель-кобальт, железо-кобальт и т.д.), интерметаллиды (систем никель-алюминий, титан-алюминий, железо-алюминий), керамика (карбид вольфрама, карбид хрома, оксид алюминия и т.д.) и композиционные (карбид вольфрама с кобальтом, оксид циркония с алюминием и т.д.).

Композиционные материалы представляют особый интерес, так как их применение способно обеспечить более высокие эксплуатационные характеристики, но при этом выдвигаются более жесткие требования к их получению. Это связано с тем, что необходимо создать взаимосвязь пластичной матрицы и твердых армирующих компонентов.

Важнейшей характеристикой *2D-материалов* является адгезионная прочность. Весьма часты случаи, когда визуально цельное покрытие вспучивается, а при его удалении становится ясно, что под ним активно развивается коррозия. Причиной этому является то, что на границе покрытия и подложки не образуется достаточно прочных связей (в большинстве случаях они и вовсе отсутствуют), иногда это происходит за счет взаимной диффузии. Прочные металлические связи образуются, когда применяются технологии нанесения покрытий, при которых идет процесс плавления подложки – лазерная наплавка, электронно-лучевая наплавка, аргонодуговая наплавка. Это может сопровождаться многочисленными трещинами – трудности такого рода решаются

технологическим путем. Недостатком аргонодуговой наплавки является возможный значительный перегрев металла, ее применение для некрупных изделий практически не реально. Использование электронно-лучевой наплавки требует дополнительного оборудования в виде вакуумных камер, которые ограничены своими габаритами. Лазерная наплавка выдвигает значительные требования к порошковому материалу, а именно к его форме и фракционному составу. Надо также учитывать дополнительное увеличение стоимости при необходимости использования порошков, не выпускаемых промышленным образом.

При создании *3D-материалов* широко применяются лазерные установки, основанные на технологии прямого лазерного выращивания и технологии селективного лазерного сплавления. Технология прямого лазерного выращивания состоит в том, что порошковый материал вводится в ванну расплава, созданную лазерным лучом. При этом в ванне расплава должны произойти процессы взаимного перемешивания и кристаллизации материалов. По технологии селективного лазерного сплавления лазерный луч оплавляет поверхность основы с предварительно сформированным на ней тонким слоем порошка. В результате должно быть обеспечено полное переплавление, и затем операция повторяется.

Недостатками этих технологий являются жесткие требования к порошку (высокая стоимость), сложность создания изделий из легкоплавких материалов (алюминия), а также композиционных материалов из-за сложности одновременного сплавления материалов с низкой и высокой температурой плавления (легкоплавкий металл и высокотемпературная керамическая составляющая).

Ниже представлены две технические проблемы, для решения которых требуется разработка систем защитных покрытий.

Проблема повреждения бандажных полок лопаток турбин.

Для улучшения газодинамических показателей и вибрационной прочности рабочие лопатки некоторых ступеней компрессора и турбины имеют бандажные полки. Эти полки образуют замкнутое кольцо на периферии рабочего колеса. Несмотря на значительный предварительный натяг, сжимающий полки соседних лопаток, последние не остаются неподвижными относительно друг друга при работе. Перемещение полок, вызванное вибрацией системы диск – лопатки, приводит к их взаимному трению и износу [13]. Анализ причин отказов узлов и агрегатов ГТД в ходе их длительной эксплуатации в

составе полноразмерных изделий, а также результатов стендовых испытаний, периодически проводимых на специализированных предприятиях, показывает, что одной из основных причин зарождения большинства усталостных дефектов, приводящих к разрушению, является фреттинг-износ или фреттинг-коррозия [14].

Например, износ бандажных полок лопаток компрессора и турбины из-за вибрации вызывает уменьшение натяга. К примеру, как показывает опыт эксплуатации авиационных компрессоров [15], к 800–1000 часам их наработки предварительный натяг на полках исчезает, а к 3–4 тысячам часов между полками возникает зазор до 2,5 мм. В результате этого происходит увеличение амплитуды перемещений и величины переменных напряжений пера лопатки, что может служить причиной снижения ее вибрационной прочности и, как следствие, усталостного разрушения. Кроме этого, следствием износа бандажных полок является постепенное ухудшение рабочих характеристик: уменьшение КПД компрессора и турбины, уменьшение запасов газодинамической устойчивости и увеличение уровня вибраций, что и приводит к аварийным ситуациям.

Проблема фреттинга особенно актуальна для титановых сплавов, которые благодаря своему малому весу и высокой прочности нашли широкое применение при изготовлении лопаток компрессора ГТД и лопаток паровых турбин. В то же время контактные поверхности лопаток, изготовленных из этих материалов, проявляют весьма низкие антифрикционные свойства, высокую склонность к адгезионному взаимодействию, что ведет к их схватыванию (микросварка), образованию задиров, снижению усталостной прочности и, как следствие, разрушению.

В бандажном замке лопаток паровых турбин из титанового сплава также имеются аналогичные проблемы. Бандажное сочленение подвержено высоким нагрузкам, а также перемещениям, которые действуют циклически. При низких триботехнических свойствах титана и высоких нагрузках в бандажном замке поверхность бандажных полок подвержена процессу трения, сопровождающегося микросваркой (схватыванию) и разрыву. В процессе эксплуатации образуются зазоры вследствие износа, которые по мере увеличения вызывают еще более интенсивный износ. Несмотря на то, что перо лопатки не потеряло работоспособности, увеличенный зазор в бандажном замке вызывает необходимость остановки турбины. При этом проводят определенные работы, которые

связаны в том числе с устранением образовавшихся зазоров путем установки пластин в зазор без демонтажа лопаток.

Для повышения стойкости бандажного сочленения необходимо повышать твердость и износостойкость трущихся поверхностей, снижать коэффициент трения и исключать процессы микросварки. Используемый в отечественном турбиностроении материал лопаток: титановый сплав ВТ6, также подвержен вышеперечисленным проблемам. На основе анализа литературы, патентного поиска и ознакомления с материалами экспертизы повреждения бандажных замков, совместно с АО «Силовые машины» были разработаны требования к свойствам поверхности бандажных полок:

- толщина покрытия не менее 300 мкм;
- микротвердость не ниже 700 НV;
- интенсивность изнашивания не более 0,1 г/км;
- коэффициент трения не более 0,5;
- схватывания при трении не допускаются;
- должна быть обеспечена приемлемая обрабатываемость.

Для повышения защиты от фреттинг-износа и фреттинг-коррозии возможно применить различные технологические способы обработки поверхностей. В настоящее время наиболее применяемым способом является нанесение функциональных покрытий на контактирующие поверхности. При этом исходный материал деталей исключается из процесса трения. Процесс трения (износ) перемещается в так называемое третье тело, образованное материалами покрытий на поверхности основного металла.

Технологические методы инженерии поверхности прошли длинный путь развития, однако только сравнительно недавно начали выделяться в широкомасштабное многоцелевое научно-техническое направление, объединяющее разнообразные по своей физико-химической сущности технологии. Все технологические методы инженерии поверхности можно разделить на следующие группы:

- изменение физико-химических свойств поверхностных слоев основного материала изделия методами модифицирования;
- нанесение пленок, покрытий и защитных слоев;
- комбинированные методы, сочетающие модифицирование и нанесение покрытий;
- управление микротопографией поверхностей.

Сама по себе задача выбора этих методов в конкретных случаях представляет сложную научную и технико-экономическую задачу. Методов модифицирования поверхности на сегодняшний день существует множество.

Известно, что для увеличения износостойкости поверхностей, работающих в особо жестких условиях, применяются следующие технологии: индукционная наплавка; электроэрозионное легирование; гальваническое железнение и хромирование; термодиффузионное упрочнение; точечная электродуговая наплавка; электроконтактное плакирование; электронно-лучевая наплавка; зональная индукционная термообработка; электромагнитное напыление; плазменное напыление; газопламенное напыление; детонационное напыление; газодинамическое напыление; лазерная наплавка.

Результаты эксплуатационных испытаний показали, что при электроконтактном плакировании, электромагнитном напылении, вследствие невысокой адгезии наносимых покрытий, имеет место их отслаивание в процессе эксплуатации. Зональная индукционная термообработка недостаточно повышает износостойкость. Наиболее стабильные характеристики имеют наплавочные методы упрочнения, а именно лазерная наплавка за счет локального воздействия.

Для достижения требуемых свойств необходимо создать на поверхности бандажной полки защитный слой с высокой адгезией. Гарантированная высокая адгезия достигается лазерным воздействием на поверхность с формированием ванны расплава, в которой происходит перемешивание основного металла и материала покрытия. Для упрочнения бандажных полок рабочих лопаток турбины известны способы повышения ресурса с помощью нанесения твердых сплавов на основе карбида вольфрама, данная система внесена в документацию «Siemens».

Карбид вольфрама представляет собой фазу внедрения, которая содержит 6.1% мас. С и не имеет области гомогенности. Имеет высокую твердость (9 по шкале Мооса) и износостойкость. WC считается хрупким соединением, однако под нагрузкой может проявлять пластические свойства. Кристаллы WC имеют анизотропию твердости в различных кристаллографических плоскостях. Так в зависимости от ориентации минимальное значение микротвердости составляет 13 ГПа, а максимальное 22 ГПа. WC активно применяется в технике для изготовления инструментов, требующих высокой твердости и коррозионной стойкости, а также для износостойкой наплавки деталей, работающих в условиях интенсивного абразивного изнашивания с умеренными

ударными нагрузками. Учитывая высокую твердость данного материала, его финишная обработка, после нанесения на бандажную полку, представляет значительную сложность. Также необходимо учитывать, что порошковые материалы для лазерной наплавки из карбида титана имеют высокую стоимость и производятся в основном иностранными фирмами.

Альтернативой для упрочнения бандажных полок рабочих лопаток турбины из титанового сплава является использование нитинола [16]. Нитинол относится к классу материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ). Большинство исследователей объясняют высокую износостойкость сплавов с ЭПФ псевдоупругостью деформирования поверхностных слоев этих материалов в зоне трения. Псевдоупругость в сплавах с ЭПФ приводит к тому, что, во-первых, в зоне контакта микронеровностей поверхности трения происходит значительное увеличение действительной площади контакта, что приводит к понижению концентрации напряжений, а, следовательно, вероятности зарождения трещин. Во-вторых, при относительном движении поверхностей трения, вследствие обратимости «пластической» деформации материала с памятью формы, общая величина остаточной деформации материала значительно меньше, чем для традиционных износостойких материалов. Поэтому для достижения критической величины деформации разрушения требуется гораздо большее напряжение, либо иная длительность испытаний, по сравнению с обычными материалами [17, 18]. Кроме того, нитинол является более технологичным при механической обработке и обладает более высоким сродством с титаном, чем карбид вольфрама.

Проблема с коррозионным воздействием жидкометаллического теплоносителя.

Применение тяжелых теплоносителей в атомных реакторах вызывает растворение компонентов стали вследствие жидкометаллической коррозии. При использовании тяжелых теплоносителей наблюдается значительно более высокая растворимость легирующих компонентов стали, чем при использовании в качестве теплоносителя щелочных металлов.

Для определения растворимости различных металлов в свинце или висмуте используются различные методики, поэтому однозначно оценить и провести сравнение весьма затруднительно. На рисунке 1.1 представлена зависимость растворения железа в

свинце и висмуте, в висмуте растворимость выше. Можно предположить, что в теплоносителе свинец-висмут она будет находиться где-то между этими линиями.

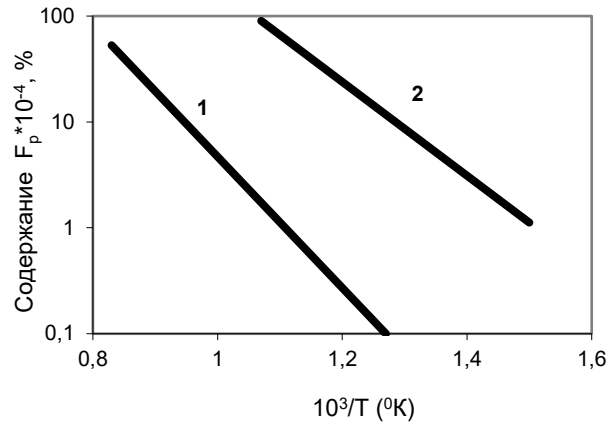


Рисунок 1.1 – Температурная зависимость растворимости железа: 1 – в свинце; 2 – в висмуте [19]

Содержание кислорода в свинцовом теплоносителе оказывает влияние на скорость коррозии. При низкой концентрации кислорода (10^{-8} – 10^{-10} %) наблюдается жидкометаллическая коррозия, при которой наблюдается растворение легирующих компонентов стали. На поверхности образуются точечные язвенные повреждения, со временем образуют непрерывный слой на поверхности, который пропитан свинцом. При увеличении кислорода в потоке свинца до (10^{-7} – 10^{-6} %) глубина повреждений немного снижается.

В работе [20] была представлена зависимость изменения глубины коррозионных повреждений в потоке свинца и свинец-висмут при температуре 550°C и скорости потока 0.5 – 2.0 м/с. При использовании теплоносителя свинец-висмут наблюдается более высокая скорость коррозии: рисунок 1.2.

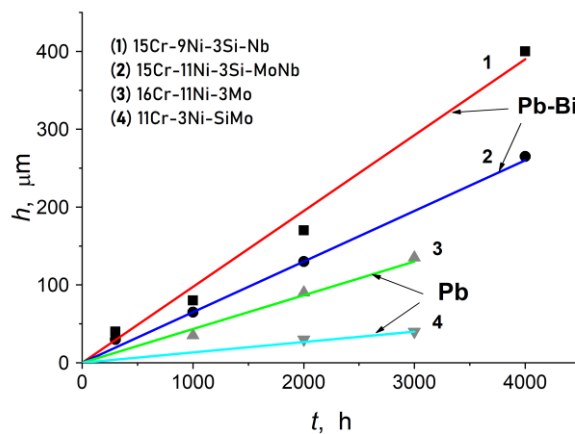


Рисунок 1.2 – Изменение толщины коррозионного слоя h различных сталей в процессе испытаний в потоке жидких свинца (Pb) или Pb-Bi-сплава при 550°C [20]

Одним из перспективных способов защиты от жидкометаллической коррозии рассматривается возможность использования интерметаллидных соединений на поверхности стали, которые взаимодействуют с тяжелым теплоносителем. Например, при использовании диффузионного алюминиевого покрытия на стали после испытания при температуре 720°C в течение 1300 часов не было обнаружено изменения массы образца [21]. Это позволяет рассматривать данный результат как достаточно интересный, несмотря на тот факт, что алюминий хорошо растворим в свинце и обладает температурой плавления ниже температуры испытаний. Скорее всего, на поверхности стали образуется интерметаллидный слой системы Fe-Al.

Хорошие результаты испытаний были получены также с железохромистыми сплавами с 8 ат% алюминия, фехралями [22]. В реакторе SEALER, предлагаемом компанией «LeadCold Reactors» для производства электроэнергии в арктических регионах Канады предложено покрытие из фехраля.

В работе [23] не было обнаружено коррозионного воздействия Pb-17%Li на предварительно алитированную сталь MANET (0,1%С, 10,4%Cr, 0,76%Ni). Эксперименты проводились при температуре 450°C, длительность испытаний составляла 1000 часов. В работах [24–26] была успешно продемонстрирована возможность защиты ряда сталей от кислородной коррозии в свинце и свинце-висмуте за счет их предварительного алитирования.

При использовании защитного покрытия желательно иметь минимальное количество легирующих элементов, так как часть из них может растворяться значительно быстрее других, а также вызывать охрупчивание. В работе [27] показано, что при поверхностном электронно-лучевом легировании алюминием слой с содержанием 12-15% Al приводит к предотвращению интенсивного окисления в Pb и Pb-Bi при температурах 550–650°C.

На основании обзора были выдвинуты следующие требования к защитному покрытию. Для повышения коррозионной стойкости поверхности конструкции необходимо создать слой Fe-Al:

- содержание алюминия не менее 12%;
- толщиной не менее 400 мкм.

Для создания на поверхности стали защитного слоя Al-Fe необходимо нанести прекурсорное покрытие из алюминия. Далее необходимо создать условия для

обеспечения синтезирования защитного слоя, т.е. образование соединения Fe-Al. Для этого необходима высокая температура и время или очень высокая температура с образованием ванны расплава.

Проблема с коррозией стальных конструкций.

Проблема с коррозией стали является достаточно изученной, но остается весьма актуальной. Сталь является основным конструкционным материалом, который применяется в судостроении и береговой инфраструктуре. В зависимости от требований к несущей способности используются различные марки стали. Для повышения коррозионной стойкости стали в ее состав вводится хром, никель, молибден. Введение этих элементов значительно повышает стоимость стали. Для защиты стальных конструкций широко используются лакокрасочные покрытия, которые обладают различными недостатками. Главным недостатком являются трещины и отслоения, которые образуются при упругой деформации конструкции.

Создание на поверхности конструкционной стали коррозионно-стойкого покрытия не должно оказывать влияние на несущую способность конструкции. Поэтому при его создании необходимо снизить термическое влияние металл. Также данный слой должен быть пластичным и обладать высокой адгезионной прочностью, так как в процессе эксплуатации возможны упругие деформации конструкции. Наиболее пластичными свойствами из коррозионно стойких материалов обладает система Fe-Ni, а дополнительное введение Cr и Mo может повысить стойкость к коррозии. Однако введение хрома будет снижать пластичность слоя.

На основании обзора были выдвинуты следующие требования к защитному покрытию на конструкционной стали. Для повышения коррозионной стойкости поверхности конструкции необходимо создать пластичный слой с высоким содержанием никеля:

- Структура – Fe-Ni (базовый состав);
- Толщина покрытия от 50 до 500 мкм;
- Содержание никеля не ниже 8%.

1.2 Основные системы интерметаллидов, особенности и перспектива их использования для защиты от износа и коррозии

Интерметаллиды в последнее время достаточно востребованы. Непрерывно растущий интерес к этим материалам связан с решением технологических и фундаментальных проблем в области материаловедения. История разработки интерметаллидов характеризуется непрерывным стремлением развивать присущий им замечательный комплекс свойств и преодолевать недостатки.

Интерметаллиды превосходят обычные металлы по антикоррозионным и антифрикционным свойствам. Наряду с определенной пластичностью они сохраняют свою структуру и прочность при высоких температурах, при этом обрабатываемость интерметаллидов лучше, чем у керамики, но хуже, чем у обычных металлов. Интерметаллиды отличаются от металлов их образующих прежде всего более высокой прочностью и химической стойкостью.

Среди особенностей интерметаллидов можно выделить возрастание предела текучести с увеличением температуры, которое связывают со сверхдислокациями как носителями пластической деформации [28].

Интерметаллиды обладают следующими свойствами [29]:

- высокая прочность, которая не деградирует с возрастанием температуры;
- аномальная зависимость предела текучести, наблюдаемая в некоторых интерметаллидах;
- весьма низкая плотность интерметаллидов на основе Al, что приводит к высокому отношению прочность/плотность;
- высокий модуль упругости, причем с ростом температуры он уменьшается медленнее, чем в разупорядоченных сплавах;
- низкие коэффициенты диффузии, более низкая степень ползучести, рекристаллизации и коррозии.

Факторы, которые влияют на механические свойства интерметаллидов [30]:

- кристаллическая симметрия; при понижении симметрии уменьшается число систем скольжения;

- увеличение вектора Бюргера при упорядочении приводит к повышению упругой энергии дислокации, затрудняет рождение дислокаций, понижает их подвижность (усиливая тем самым тенденцию к хрупкости);
- число возможных систем скольжения определяет совместность деформации в поликристалле; уменьшение их числа может привести к хрупкости и др.

Однако широкому применению интерметаллидов мешают недостаточные значения пластичности и вязкости, зачастую интерметаллиды настолько хрупки, что из них практически невозможно изготовить конструкционные изделия. Причина хрупкости интерметаллидов состоит, во-первых, в низкой кристаллографической симметрии и в недостаточном числе систем скольжения, во-вторых, в низкой прочности скола и слабости границ зерен.

Существуют различные способы улучшения пластичности [31]:

- возрастание числа систем скольжения;
- модификация кристаллографической структуры;
- упрочнение границ зёрен;
- уменьшение размера зёрен;
- переход к монокристаллам.

Повышение пластичности обеспечивается микро- и макролегированием. Макролегирование влияет на структуру всего материала и его фазовую стабильность, а влияние на структуру границ оказывает микролегирование. В работе [32] показаны уникальные свойства интерметаллидов, которые невозможно предсказать на основании исходных материалов.

Фазы для высокотемпературного применения должны иметь достаточную прочность при температуре эксплуатации. Плотность также является важной характеристикой особенно для элементов конструкции, которые находятся в движении. Это означает что наиболее предпочтительными являются интерметаллиды на основе легких металлов [33]. Кроме того, интерметаллиды должны быть коррозионно-стойкими в том числе при высоких температурах.

Функциональные свойства обусловлены особыми свойствами интерметаллидных соединений (повышенная температура плавления, высокая химическая стойкость, низкая плотность), приобретаемыми за счет формирования ковалентной или ионной связи между атомами, однако высокая хрупкость интерметаллидных соединений, также

обусловленная типом связи, зачастую не позволяет применять данные сплавы без оптимизации состава [34]. Кроме того, к компонентам интерметаллидов относят также и полуметаллы – кремний и германий. Самая общая классификация интерметаллидов включает дальтони́ды, бертоллиды и фазы Курнакова [35].

К настоящему времени обнаружено и описано более 1500 интерметаллических соединений, которые образуют около 200 различных типов кристаллических структур. К перспективным конструкционным материалам относят следующие типы интерметаллидов:

- 1) фазы типа A_3B с кубической кристаллической решеткой;
- 2) фазы типа A_3B с гексагональной решеткой;
- 3) алюминиды типа Me_3Al (A_3B);
- 4) алюминиды типа $MeAl_3$;
- 5) фазы типа AB ;
- 6) тройные алюминиды: $Al_{1-x-y}Ti_xMe_y$;
- 7) тройные фазы Лавеса;
- 8) силициды.

Эксплуатационные требования к свойствам, которые выдвигаются к высокотемпературным интерметаллидным сплавам, следующие: высокие прочностные и жаропрочные удельные характеристики, достаточное сопротивление усталости, приемлемая пластичность и технологичность, высокое сопротивление коррозии и окислению.

Интересными, с точки зрения применения, являются алюминиды и сплавы на их основе, что обусловлено следующими причинами:

- алюминиды обладают высокими прочностными и жаропрочными характеристиками при температурах применения никелевых сплавов, но обладают меньшей плотностью;
- алюминиды обладают высоким сопротивлением окислению, например, интерметаллид Fe_3Al ;
- стоимость алюминия не так высока.

Основные трудности, препятствующие применению интерметаллидов, заключаются в хрупкости при комнатной температуре. Повышение пластичности может быть достигнуто в результате уменьшения ковалентной составляющей связи [36–41].

1.2.1 Интерметаллиды на основе Fe-Al

Алюминиды железа относятся к классу легких материалов, предназначенных для использования при температурах до 680°C, что превышает температуры титановых сплавов (<600°C). Параметры кристаллической решетки определяют механические и функциональные свойства соединений системы Fe-Al. Интерметаллиды отличаются высокой стойкостью к окислению и газовой коррозии, что позволяет использовать их в качестве жаропрочных материалов и покрытий, а также они являются перспективными материалами для повышения коррозионной стойкости в среде тяжелого жидкометаллического теплоносителя [24–27]. Сплавы на основе железоалюминидов FeAl и Fe₃Al характеризуются низкой стоимостью, хорошей коррозионной и окислительной стойкостью и износостойкостью [42], но следует отметить их высокую хрупкость из-за наличия ковалентных и ионных связей. Искажение кристаллической решетки, вызывающее появление плоскостей деформации, кристаллографически ограничено, что приводит к хрупкому разрушению. Несмотря на хрупкость при низких температурах, интерметаллиды становятся пластичными при высоких температурах.

Железоалюминидные сплавы используются в автомобильной промышленности для замены нержавеющей стали в выхлопных системах, а также перспективны для изготовления отдельных узлов и пластин для газовых турбин, работающих при температуре до 680°C [43], а также в качестве нагревательных элементов сопротивления благодаря их достаточной прочности, ударной вязкости и высоким электросопротивлением [44]. Сплав Fe₃Al имеет существенный недостаток – низкотемпературную хрупкость при содержании алюминия выше 25%, но введение хрома около 5% может устранить данный недостаток. Кроме того, Fe₃Al отличается высокой жаропрочностью, особенно в серосодержащих средах, т.к. не насыщается углеродом, потому что твердый раствор алюминия в α-железе не растворяет углерод.

Образование оксида алюминия в системах Fe-Al придает хорошую устойчивость к окислению [45–47]. Эрозионно-коррозионное свойство сплавов на основе Fe₃Al сравнялось с поведением сплавов на основе Ni и Co [48]. Сплав 8%Al-Fe обладает такой же устойчивостью к окислению, как и сплавы 20% Cr – 80% Ni. Эрозионная стойкость сплавов на основе Fe₃Al в диапазоне температур от 600°C до 680°C намного выше, чем у сплавов Ni и Co, а коррозия значительно ниже. Есть предположение, что стойкость к

окислению может быть вызвана наличием в наружном слое оксидной пленки. Но Fe_3Al обладает низкой прочностью, алюминий, кроме того, склонен образовывать нитриды, вызывающие охрупчивание [49].

Для получения композиционных материалов из порошков на основе железоалюминиевых сплавов используются следующие процессы: изостатическое горячее прессование и спекание, дуговое и плазменное напыление [50, 51], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [52, 53], импульсное лазерное испарение с последующей конденсацией [54, 55], получение прекурсоров интерметаллидов из водных растворов электрохимическими процессами с последующим спеканием в искровой плазме. Однако вышеперечисленные методы являются дорогостоящими.

Диаграмма состояния (рисунок 1.3) системы Fe-Al характеризуется наличием нескольких металлических соединений Fe_3Al , FeAl_2 , Fe_2Al_5 , FeAl_3 и ограниченных твердых растворов Fe и Al.

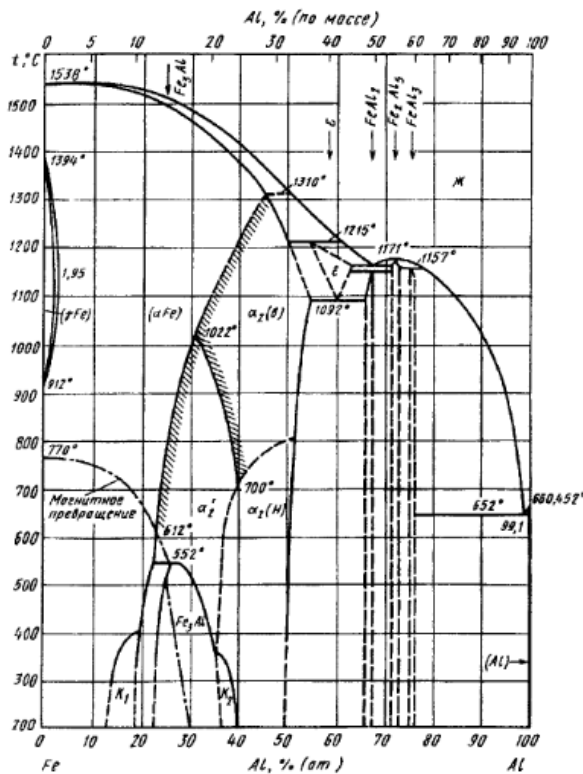


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния алюминий – железо [56]

Железо имеет значительный диапазон твердых растворов с Al в α -Fe с ОЦК решеткой. Область твердых растворов на основе γ -Fe с ГЦК решеткой является замкнутой и небольшой по протяженности.

Согласно [57], переход α -Fe/Fe₃Al является реакцией первого порядка. Горячее изотермическое прессование приводит к уменьшению размера кристаллитов α -Fe (~ в 1,3 раза) и уменьшению микронапряжений (~ в 20 раз), практически без влияния на постоянную решетки α -Fe. Выход интерметаллида может быть увеличен за счет изменения соотношения α -Fe к Al.

Твердость железоалюминиевых сплавов во многом характеризуется их износостойкостью и сопротивлением абразивному износу. Твердость может меняться в зависимости от содержания алюминия в пределах 25...60 HRC. Повышение твердости обусловлено наличием карбидных включений, интерметаллидных упорядоченных фаз и пересыщением α -Fe алюминием и углеродом. Увеличение содержания алюминия увеличивает степень пересыщения α -Fe и приводит к образованию интерметаллидных фаз с более высокими показателями твердости.

1.2.2 Интерметаллиды на основе Ni-Al

Повышение срока службы термостойких покрытий, работающих в агрессивных средах при высоких и очень высоких температурах, всегда было актуальной задачей.

Наиболее эффективными термостойкими покрытиями являются покрытия на основе алюминидов никеля, высокие защитные свойства которых гарантируются их способностью окисляться с образованием пленки Al₂O₃. Долговечность таких покрытий ограничена содержанием алюминия в верхнем слое.

Основными методами получения слоистых покрытий являются напыление, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), обработка поверхности, механическое легирование и химическое нанесение покрытий. Они имеют ряд недостатков, в основном связанных с энергопотреблением, сложностью используемого технического оборудования, ограниченными возможностями проектирования и сложной технологической конверсией.

Применение интерметаллидов на основе Ni-Al для покрытия весьма целесообразно благодаря их устойчивости к высокотемпературному окислению и горячей коррозии.

В системе Al-Ni в зависимости от концентрации элементов образуются следующие соединения: NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl (β'), Ni₃Al (α'), Ni₅Al₃ (рисунок 1.4) [36,58].

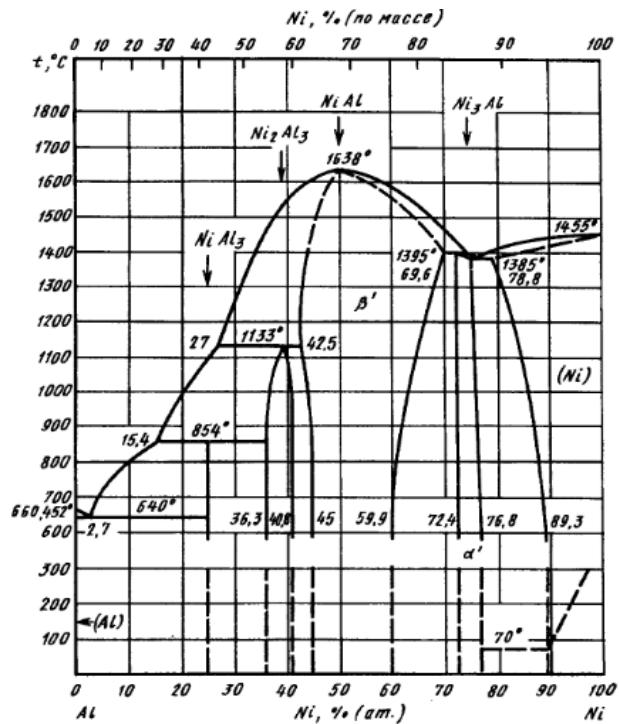


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния Al-Ni [56]

Одним из самых распространенных интерметаллидных соединений, реально применяющимся в промышленности, является система Ni-Al. Данные соединения используют как самостоятельные цельные элементы, так и в виде покрытий на различных изделиях.

Покрытия из Ni-Al интерметаллических соединений на подложке из мягкой стали не получают видимых трещин, пор или включений путем лазерной наплавки. Микроструктура покрытия состоит в основном из двух фаз NiAl и Ni₃Al, причем NiAl является однородным, а мелкие дендриты расположены в шахматном порядке, которые непрерывно окружены Ni₃Al. Твердость покрытий до HV490–HV540.

Методы получения стойких к высокотемпературным коррозионным окислительным процессам покрытий в основном включают термическое напыление, реакции синтеза и физического осаждения из паровой фазы и др. Использование лазерной обработки с формированием интерметаллидного слоя может обеспечить высокий уровень защиты. В последние годы исследования по интерметаллидным лазерным покрытиям определенно продвинулись вперед [59].

Температуру плавления и испарения, характеристики затвердевания, а также физические и механические свойства материалов покрытия необходимо учитывать, так

например, большая разница в температуре плавления между Ni (1453°C) и Al (660°C) затрудняет совместную лазерную наплавку.

1.2.3 Интерметаллиды на основе Ti-Al

Потребности в увеличении мощности, эффективности и веса газотурбинных двигателей стимулировали разработку термостойких и жаропрочных материалов с пониженной плотностью [60–62]. Таким материалом является титан, а точнее его сплавы.

Основным ограничением использования титана при высоких температурах является поглощение им кислорода, что приводит к окислению [63, 64]. Для эффективного использования титана при более высоких температурах и замены тяжелого никеля в компрессорной или даже турбинной части авиационного двигателя проникновение кислорода необходимо предотвращать путем нанесения некоторых систем защитных покрытий [65–67].

Самым распространенным и эффективным легирующим компонентом для титана является алюминий, так как обладает следующими преимуществами:

- доступность и сравнительно низкая стоимость;
- снижает удельный вес;
- эффективно упрочняет, сохраняя удовлетворительную пластичность;
- увеличивает модуль упругости;
- снижает склонность к водородной хрупкости.

Высокая температура плавления, низкая плотность, высокие модули упругости, возрастание предела текучести (для TiAl) с повышением температуры, стойкость к окислению и возгоранию, высокое соотношение прочность/плотность, жаропрочность — все это создает благоприятные условия для применения Ti-Al для авиационных двигателей. Система характеризуется наличием основных соединений: Ti_3Al , TiAl и $TiAl_3$. Соединения TiAl и $TiAl_3$ образуются по перитектическим реакциям при температурах 1460 и 1340°C соответственно, а Ti_3Al — по перитектоидной при 1255°C. Соединение Ti_3Al имеет гексагональную плотноупакованную решетку, TiAl — упорядоченную тетрагонально-искаженную гранцентрированную, а $TiAl_3$ — объемцентрированную тетрагональную. С увеличением содержания алюминия в интерметаллидах наблюдается снижение твердости с одновременным повышением

пластичности. Так, моноалюминид титана обладает значительной высокотемпературной прочностью и малой пластичностью при нормальной температуре. Это обусловлено тем, что в нем приблизительно 70% металлической и 30% ковалентной связи.

Алюминиды титана перспективны в качестве материала покрытия, особенно в качестве тепловой защиты титановых сплавов (например, IMI 834), используемых при высокой температуре в аэрокосмической, автомобильной и газотурбинной промышленности из-за их высокой удельной прочности [68–72]. Однако промышленное применение таких покрытий ограничено из-за необходимости реализовывать сложные производственные процессы. Покрытия на основе TiAl могут быть изготовлены методами термического напыления, из порошка состоящего из смесей порошков Ti и Al с последующей термообработкой [73–76]. Однако существуют некоторые проблемы с получением покрытий с использованием смеси порошков Ti и Al в качестве исходного сырья. При нанесении чистых порошков Ti и Al с методом высокоскоростного газотермического напыления (HVOF), фазы Ti-Al могут быть синтезированы двухступенчатой термообработкой [76, 77]. Интерметаллические фазы Ti-Al образуются с пористостью до 30% в основном за счет эффекта Киркендалла. Общеизвестно, что Al диффундирует намного быстрее, чем Ti, что приводит к оттоку Al, уравновешенному большим количеством вакансий около частиц Al, которые образуют поры во время термообработки. Объем пор увеличивается из-за дальнейшего образования интерметаллических фаз и разницы в плотности между этими фазами и исходными порошками, из которых они образуются [78]. Для получения плотной микроструктуры во время термообработки можно приложить давление, это приведет к снижению пористости примерно до 5%.

Представляет большой интерес разработка более эффективных способов изготовления покрытий на основе фазы TiAl, особенно из элементарных порошков, которые относительно недороги и обладают хорошей деформируемостью по сравнению с другими интерметаллическими порошками. Кроме того, добавление дополнительных легирующих элементов к исходной смеси металлов может повлиять на изготовление покрытий на основе TiAl. Например, введение Si улучшает сопротивление ползучести и стойкость к окислению при высоких температурах и уплотняет покрытия. Возможно использовать в качестве добавки карбид бора, который при температуре около 900°C (что

меньше температуры плавления Ti и B₄C) образует новое соединение по следующей реакции $3Ti + B_4C = TiC + 2TiB_2$.

1.2.4 Интерметаллиды на основе Ni-Ti

Титан и его сплавы широко используются в технике благодаря таким свойствам, как низкая плотность, высокая удельная прочность и отличная коррозионная стойкость. Однако их низкая усталостная прочность, высокий коэффициент трения и сильный адгезионный износ могут значительно повлиять на безопасность и надежность изделий из титанового сплава [79, 80].

Интерметаллиды системы Ni-Ti занимают отдельную нишу. Сплав NiTi с памятью формы был открыт У. Бюлером и его коллегами из Военно-морской артиллерийской лаборатории во время работы над теплозащитными материалами и получил название NiTiNOL [81]. Сплавы с памятью формы — это материалы, характеризующиеся эффектом памяти формы и псевдоупругостью (сверхупругостью). Сплав NiTi проявляет память формы и сверхупругость при различных температурах, т.е. память формы достигается при низкой температуре, а сверхупругость — при более высокой температуре [82]. Материалы, демонстрирующие сверхупругий эффект, имеют высокую восстанавливаемую деформацию из-за индуцированного напряжением мартенситного превращения. Во время нагружения аустенитная фаза превращается в мартенсит. Обратное превращение мартенсита в аустенит происходит при разгрузке и сопровождается восстанавливаемой деформацией.

Также было обнаружено, что сплав TiNi обладает превосходной износостойкостью по сравнению с другими традиционными материалами, такими как стали, трибосплавы на основе никеля и кобальта [83]. В случае обычных материалов сопротивление износу зависит от их механических свойств, таких как прочность, твердость, ударная вязкость, пластичность, деформационное упрочнение и кристаллографическая текстура [83–85].

Псевдоупругость приводит к тому, что, во-первых, в зоне контакта микронеровностей поверхности трения происходит значительное увеличение действительной площади контакта, что приводит к понижению концентрации напряжений, а, следовательно, вероятности зарождения трещин. Во-вторых, при относительном движении поверхностей трения, вследствие обратимости «пластической»

деформации материала с памятью формы, общая величина остаточной деформации материала значительно меньше, чем для традиционных износостойких материалов. Поэтому для достижения критической величины деформации разрушения требуется гораздо большее напряжение либо длительность испытаний, чем для обычных материалов [86–88]. Проведенные испытания на износ при скольжении на Ti, Ni, нержавеющей стали AISI 304 и NiTi при скорости скольжения 40 м/мин и нормальной нагрузке 40 Н при комнатной температуре. Среди всех протестированных материалов NiTi показал самую низкую скорость износа, а Ti – самую высокую. Высокий коэффициент упругого восстановления и низкое E/H способствовали превосходной износостойкости NiTi [83, 85, 89].

Большая работа была направлена на понимание влияния скорости деформации на свойства сверхупругого TiNi при растяжении. Недавние исследования зависимости скорости нагружения от сверхупругости TiNi в условиях растягивающего нагружения [90–92] показали, что напряжение перехода аустенита в мартенсит увеличивается с увеличением скорости деформации при нагружении. В работе [93] обнаружили, что переходное напряжение увеличивается с увеличением скорости деформации, тогда как восстанавливаемая деформация уменьшается с увеличением скорости деформации. Благодаря высоким характеристикам при сжатии сплав NiTi применяют там, где значительная скорость нагружения [94], сильный износ и вмятины являются обычными явлениями, например, в зубчатых колесах, подшипниках, бандажном замке [16]. Для упрочнения бандажных полок рабочих лопаток турбины из титанового сплава весьма перспективным является использование нитинола [95–97]. В настоящее время проводятся работы по созданию покрытий на основе нитинола. Это позволяет получать повышенные характеристики материалов в тонких слоях. Зачастую дополнительно вводятся упрочняющие компоненты. Среди различных методов упрочнения поверхности лазерное покрытие имеет много очевидных преимуществ, таких как металлургическая связь между покрытием и подложкой, высокоочищенная микроструктура и ограниченная зона термического влияния [98–100].

В последние годы композитные покрытия на основе титановой матрицы, армированные частицами TiB₂/TiB для повышения твердости были тщательно изучены [101–103]. Абразивная износостойкость композиционных покрытий на основе титановых матриц, армированных мелкими частицами, значительно меньше, чем у армированных

крупнозернистыми частицами [104–106]. Большое количество мелких частиц TiB может образовываться в результате реакции между мелкими частицами TiB₂ и Ti. В работах [107, 108] показано, что композитное покрытие из частиц разного размера, полученное с помощью лазерной обработки, может дополнительно улучшить стойкость к истиранию и абразивному износу. Экспериментальные результаты продемонстрировали, что композиты с однородной микроструктурой демонстрируют ограниченное увеличение прочности и низкую пластичность [109–111]. В частности, керметы, полученные с помощью лазерной наплавки, имеют хрупкость из-за большого градиента температуры при лазерной обработке [112, 113]. Равномерное распределение армирующих частиц может решить проблему низкой пластичности [114].

Фазовая диаграмма системы сплава Ti-Ni содержит три вида стабильных интерметаллических соединений, включая фазы NiTi, NiTi₂ и Ni₃Ti, а фаза NiTi₂ обладает высокой ударной вязкостью, которая может широко использоваться в качестве упрочняющей фазы [115]. В работе [116] показаны дуплексные сплавы NiTi₂/NiTi, изготовленные методом лазерного наплавления с использованием порошка Ti и Ni в качестве сырья, механические свойства и износостойкость дуплексных сплавов NiTi₂/NiTi были значительно улучшены. Однако сплавы NiTi не используются широко в промышленности из-за низкой твердости [117].

Следовательно, для повышения прочностных характеристик необходимо вводить армирующий упрочняющий компонент. Фракционный состав таких упрочняющих частиц может варьироваться в широких пределах.

1.2.5 Поверхностное легирование стали

Одним из самых распространенных конструкционных материалов является сталь. Существует множество различных марок стали, которые отличаются легирующими добавками. В свою очередь, легирующие компоненты обеспечивают функциональные свойства, например, прочность, коррозионную стойкость, радиационную стойкость и т.д. [118, 119]. Зачастую сталь с высокой прочностью обладает низкой коррозионной стойкостью. При этом из-за необходимости введения легирующих добавок увеличивается стоимость стальных материалов. Известно, что повысить коррозионные свойства стали возможно за счет использования защитных покрытий. Существует большое число

покрытий, способных значительно повысить поверхностные свойства материалов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации [120]. Наиболее распространенными являются термические методы нанесения защитных покрытий, близких по свойствам к коррозионно-стойким материалам.

К никелевым сплавам с повышенной коррозионной стойкостью относятся сплавы Ni-Fe-Mo, Ni-Cr-Mo-Fe и Ni-Cr-Fe (типа хастеллой), содержащие не более 0,10-0,12% С. Эти сплавы имеют в основном структуру однородных твердых растворов, обладают высокой коррозионной стойкостью и применяются главным образом для изготовления химической аппаратуры, деталей авиационных двигателей и др. Кроме того, коррозионно-стойкие никелевые сплавы хорошо свариваются, имеют сравнительно высокую прочность и пластичность в сварных соединениях и рекомендуются в качестве присадочного материала для сварки других сплавов. По механическим свойствам сплавы типа хастеллой близки к жаростойким никелевым сплавам.

Для создания эффективного защитного слоя на поверхности стали целесообразно вводить только в поверхностный слой легирующие элементы. Это обеспечит снижение расходов на материал и при этом повысит поверхностные свойства (износостойкость или коррозионную-стойкость). Для этого на поверхности стали в микрообъеме создается ванна расплава в которой происходит перемешивание компонентов основного металла стали и легирующих элементов. Благодаря плавлению не только прекурсорного покрытия на поверхности подложки, но и тонкого слоя подложки имеет ряд преимуществ, таких как компактная микроструктура, регулировка толщины в широком диапазоне. Кроме того, покрытие может быть спроектировано не в соответствии с фазовой диаграммой состояния сплава, а в условиях протекания неравновесного термодинамического процесса. В последние годы в литературе часто встречаются упоминания о получении интерметаллидных покрытий с применением лазерного излучения [121–123].

В качестве способа нанесения прекурсорного слоя используется метод холодного газодинамического напыления, который обеспечивает создание покрытий на основе никеля. Данный способ позволяет избежать плавления и любых температурно-зависимых фазовых превращений или окисления частиц при напылении за счет низкой (до 150°C) температуры частиц и одновременно высокой скоростью в гетерофазном потоке, чем при любом другом термическом напылении. Холодное газодинамическое напыление широко применяется в качестве эффективной технологии нанесения высококачественных

покрытий при массовом производстве изделий из металлов и сплавов и/или композитных покрытий с металлической матрицей, и в настоящее время исследования в данном направлении становятся актуальными и интенсивными. При последующей термической обработке материалов *in situ* при помощи лазера, образуются новые химические соединения, такие как интерметаллиды, повышающие микротвердость и коррозионную стойкость стали.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

Для повышения коррозионной стойкости при высоких температурах выше 400°C на поверхности стальных изделий целесообразно синтезировать интерметаллиды FeAl и Fe₃Al. Для этого рациональнее использовать низколегированную сталь. Для повышения общей коррозии достаточно ввести в поверхностный слой Ni или Cr или их комбинацию, также можно дополнительно ввести Mo.

На поверхности титана для повышения триботехнических свойств необходимо синтезировать систему интерметаллидов NiTi и NiTi₂. Для повышения коррозионной стойкости при высоких температурах следует произвести синтез алюминида титана, фазы TiAl рассматриваются для высокотемпературных применений, особенно в качестве термобарьерной защиты для титановых сплавов.

На поверхности стали для повышения коррозионной-стойкости необходимо синтезировать слой с повышенным содержанием никеля и хрома. Введение хрома в поверхностный слой стали достаточно хорошо повышает стойкость к коррозии, но при этом делает такой слой более хрупким. Поэтому введение никеля позволяет получить аустенитную структуру, которая будет обладать высокими пластичными свойствами и обеспечит более надежную защиту.

Систему интерметаллидов Ni-Al целесообразно синтезировать на высоконикелевых сплавах для повышения жаростойкости.

Интерметаллид системы Ti-Al обеспечит защиту титановых сплавов при температурах выше 600°C.

1.3 Применение армирующих компонентов для повышения прочностных свойств покрытий

Введение упрочняющих компонентов в состав поверхностного слоя обеспечивается за счет оплавления поверхности. Лазерная наплавка – метод, при котором материалы осаждаются на подложку, – широко известна также как технология ремонта [122–124]. Это объясняется высокой эффективностью и снижением производственных затрат, по сравнению с традиционными методами обработки поверхности [125]. Между тем защита поверхности, например, Ti-6Al-4V с помощью износостойкого покрытия обеспечивает улучшенную эффективность применения титановых сплавов в узлах трения. Во время процесса лазерной наплавки используется мощный лазер для создания расплавленной ванны с твердыми керамическими упрочняющими частицами, что является эффективным методом для получения уникальной комбинации матрицы из пластичного металла и высоких свойств поверхности. Металло-матричные композиты (MMC) с твердыми частицами широко используются для повышения износостойкости [126–129], что объясняется их высокой твердостью и превосходной прочностью.

В последние годы в теоретическом анализе и экспериментальной проверке преобладают исследования в области лазерных наплавов MMC. Среди ряда материалов, обычно используемых в лазерной обработке поверхности MMC, титановым сплавом, особенно Ti-6Al-4V, смешанным с твердыми керамическими частицами (WC, V₄C, TiN и TiC), уделяется значительное внимание благодаря их высокой износостойкости [130–132]. При лазерной наплавке предварительно смешанного порошка Ti-6Al-4V+WC удалось добиться равномерного покрытия с равномерным распределением частиц WC в покрытиях и с улучшенными механическими свойствами по сравнению с подложкой Ti-6Al-4V. В работе [133] показано, что важно исследовать комплексное влияние параметров обработки, таких как мощность лазера и скорость сканирования, на оптимальные свойства износостойкости и твердости. При наплавке смешанного порошка Co + V₄C на титановой подложке Ti-6Al-4V наблюдаются TiC-дендриты. Высокая микротвердость и хорошая износостойкость достигаются при использовании умеренной удельной энергии лазера. Кроме того, может наблюдаться горение частиц, как на образцах, которые были изготовлены из порошка предварительно смешанного Co + 15 мас.% V₄C.

При введении армирующего компонента необходимо учитывать то, что он может активно вступать в реакцию при высокой температуре с остальными компонентами. Наиболее активным считается титан, который активно участвует в разложении карбидных тугоплавких компонентов.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

Применение в качестве упрочняющих высокотвердых керамических компонентов WC, V_4C , TiN, TiC позволяет обеспечить повышение прочностных свойств. В большей степени это проявляется в упрочненных слоях на поверхности титана, т.к. титан имеет высокую активность, за счет чего дополнительно могут синтезироваться новые керамические соединения.

1.4 Выбор способа нанесения защитного покрытия

Выбор материалов, которые будут использоваться в качестве покрытий, продиктован их внутренними свойствами, которые должны удовлетворять заданным требованиям. На покрытие будет воздействовать определенная среда во время эксплуатации, что может резко ограничить срок службы или даже изменить свойства до такой степени, что оно больше не будет удовлетворять заданным требованиям. Общими примерами, которые иллюстрируют эти ситуации, являются покрытия, защищающие элементы конструкций [134, 135]. Поверхность любого материала представляет собой границу раздела между окружающей средой и материалом, и любое взаимодействие, которое может произойти, будет происходить на поверхности материала. Одна из успешных стратегий защиты поверхности заключается в нанесении относительно тонкого слоя материала иного состава со свойствами, необходимыми для работы в определенной среде при заданных условиях эксплуатации. В настоящее время покрытия присутствуют практически во всех самых сложных средах и специализированных областях. Следуя приведенным выше примерам, морские конструкции покрываются антикоррозийными покрытиями на основе цинка и цинк-алюминия [136], а лопатки турбин обычно покрываются термобарьерными покрытиями, такими как диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), с низкой теплопроводностью.

Одним из аспектов, сделавших применение покрытий таким популярным решением, является то, что доступен широкий спектр методов их нанесения. Благодаря

уникальному сочетанию методов нанесения и доступных материалов для покрытий, успешно решаются задачи их применения во многих областях, таких как устойчивость к коррозии и окислению [137], высокотемпературная защита [138], износ и эрозия [139], истираемые покрытия и размерный ремонт [140, 141], биомедицинские приложения [142] и электроника [143]. Несмотря на очевидный успех и высокую степень применимости покрытий, постоянно растет спрос на системы, способные работать в более агрессивных средах, надежно работать при еще более высоких температурах, служить в течение более длительного времени или обеспечивать новые функциональные возможности. Чтобы преодолеть основную проблему используемых покрытий, необходимо повысить адгезионную прочность.

Наиболее распространенной, доступной и изученной технологией нанесения покрытий является термическое напыление. Термическое напыление включает процессы переноса материала, при которых источник энергии используется для нагрева частиц (эти последние могут быть представлены в виде суспензии, порошка, проволоки или стержня), которые затем ускоряются и перемещаются к подложке с помощью транспортирующего газа [144]. Комбинированная тепловая и кинетическая энергии частиц позволяют им закрепляться на поверхности подложки при ударе, создавая покрытие. На рисунке 1.5 представлена общая схема процесса термического напыления.

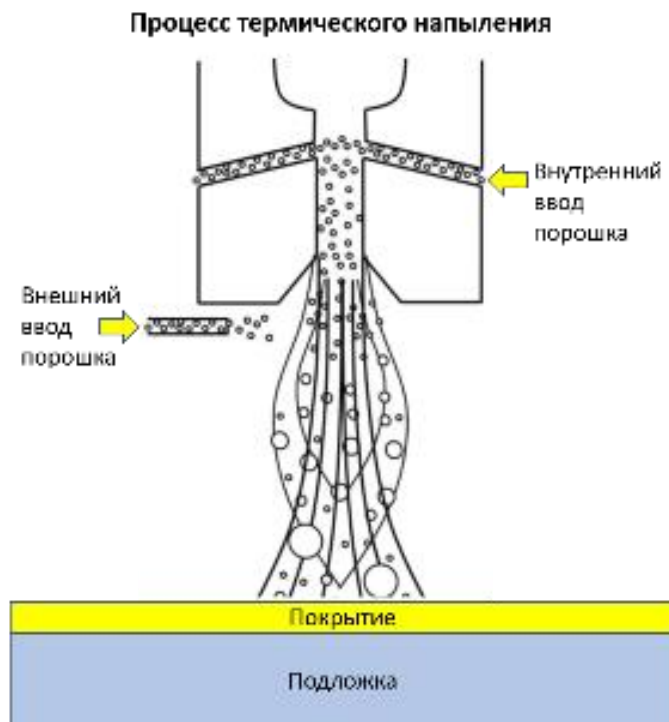


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение процесса термического напыления

Источник тепла разогревает исходный материал для покрытия, а струя транспортирующего газа переносит его к подложке. Затем частицы ударяются о поверхность подложки и быстро охлаждаются, непрерывно увеличивая толщину покрытия [145, 146]. Возможность управления конфигурацией струи приводит к появлению множества различных технологий осаждения, каждая из которых дает покрытия с разной микроструктурой и физическими свойствами. Как правило, для термического напыления подходит любой материал, способный пластично деформироваться при взаимодействии с подложкой [147].

Плазменное напыление. Атмосферное плазменное напыление (APS) использует термическую плазму, создаваемую дугой постоянного тока (DC) или радиочастотным (RF) плазменным генератором, в качестве источника тепла при осаждении. Это позволяет создавать температуры пламени более 8000 К (достигающие 14 000 К в ядре струи [146, 148]) и скорости частиц от ~ 20 до ~ 500 м / с в зависимости от распределения частиц по размерам [149]. Повышенные температуры приводят к расплавлению некоторых частиц, что в дополнение к относительно высоким скоростям приводит к отличной плотности осаждения, прочности связи и низкой пористости по сравнению с большинством процессов термического напыления [145]. Высокая рентабельность и хорошее качество покрытий, полученных с помощью плазменного метода (APS), привели к его успешному внедрению во многих отраслях промышленности.

Из-за необходимости адекватной сыпучести порошка исходного материала, APS ограничивается осаждением частиц с нижним предельным размером 10–100 мкм [150, 151]. Чтобы использовать наноразмерные порошки, были разработаны различные решения. Например, плазменное напыление суспензии (SPS) и плазменное напыление прекурсора раствора (SPPS) [150–160]. Эти методы повышают гибкость технологий плазменного осаждения, уже широко используемых в промышленности, позволяя получать частицы меньшего размера для исходных материалов и наносить покрытия с различной микроструктурой. Область, в которой SPS и SPPS нашли широкое применение, – это изготовление термобарьерных покрытий (ТВС). Применение данных методов формирует стойкие к деформации столбчатые структуры [161–169], что приводит к более низкой теплопроводности, чем при электронно-лучевом осаждении из паровой фазы (EB-PVD) или традиционных покрытий APS.

Электродуговая металлизация. Электродуговая металлизация, или электродуговое напыление, основано на подаче двух расходуемых проводящих проводов (или сердечника из непроводящего материала на проводящую проволоку), между которыми возникает электрическая дуга постоянного тока, которая плавит проволоку. Расплавленный материал переносится на поверхность подложки потоком транспортирующего газа [145,170]. У этого метода осаждения несколько преимуществ, таких как снижение стоимости процесса, с точки зрения оборудования и эксплуатационных расходов. При этом способе видно, отсутствуют или наличествуют нерасплавленные или полурасплавленные частицы. Кроме того, отличается высокой скоростью осаждения по сравнению с другими процессами термического напыления и низкой теплопередачей к подложке. Все эти факторы делают дуговое напыление проволокой одним из менее дорогих методов; впрочем, некоторые характеристики получаемых покрытий, такие как высокая пористость или низкая прочность сцепления, несколько ограничивают его использование.

Газопламенное напыление. Газопламенное напыление было первым из изобретенных методов термического напыления, разработанных М.У. Шупом около 1909 года [171]. Основные принципы по-прежнему применяются к сегодняшним обычным пистолетам-распылителям пламени. Газ, выделяемый при сгорании топлива, используется для передачи тепла частицам. В то же время, он создает расширяющийся газовый поток, который в сочетании с транспортирующим газом создает необходимую струю, применяемую для ускорения частиц по направлению к поверхности, на которую наносится покрытие. Типичные температуры для этого метода составляют около 3000 К, и скорости частиц до 100 м/с [145]; однако, чтобы улучшить первоначальную конструкцию, на которой основано напыление пламенем, было разработано несколько вариантов с акцентом на различные температуры пламени и скорости частиц.

Детонационное напыление. Кислород и газообразные продукты сгорания, такие как ацетилен, удерживаются внутри закрытой трубы, инициируется процесс горения с помощью искры, создается ударная волна высокого давления. Ударная волна передает увеличенную теплопередачу и значительно более высокую кинетическую энергию частицам порошка, достигая температуры пламени около 4000 К и скорости до 1000 м/с [172]. Цикл сгорания повторяется с частотой 3–6 Гц для получения полунепрерывного потока нагретых и сильно ускоренных частиц. В результате получается покрытие с

лучшей адгезией и меньшей пористостью по сравнению с покрытием, нанесенным с помощью обычных методов пламенного напыления [145, 172, 173].

Высокоскоростное напыление. Высокоскоростное газотермическое напыление (HVOF) было разработано на основе концепции реактивных двигателей и имеет некоторые общие черты с процессом детонационной пушки. Этот метод основан на сочетании кислорода и топливных газов внутри камеры сгорания, создавая смесь под высоким давлением. Сопло малого диаметра используется для направления газов к поверхности подложки. Комбинация повышенного давления газового потока и высоких температур сгорания создает на выходе сверхзвуковую газовую струю со скоростью частиц до 1000 м/с и температурой струи примерно 3000 К [174, 175]. Основные различия с детонационной пушкой заключаются в непрерывном потоке газа и свободно расширяющемся пламени при выходе из сопла Лавала [176]. Комбинация этих факторов позволяет получать покрытия с меньшей пористостью и повышенной прочностью сцепления по сравнению с пламенным напылением [144, 174, 177].

Вариант традиционной технологии распыления HVOF, использующий воздух вместо кислорода, называется HVAF. Отличие этого метода – пониженная температура пламени из-за отсутствия высокоэкзотермического топлива, что положительно влияет на исходные материалы с относительно низкими температурами плавления. Это также подразумевает изменение микроструктуры и конечных свойств нанесенного покрытия. Кроме того, HVAF дешевле, чем HVOF, что может быть преимуществом для его внедрения в промышленную среду. Для HVOF также было разработано использование суспензий прекурсорных растворов в качестве материала для нанесения. Основная концепция нанесения аналогична. Метод HVOF для нанесения суспензий имеет аббревиатуру HVFS [153, 178, 179], также называемой высокоскоростным пламенным напылением суспензии [153, 180], а для нанесения прекурсорного раствора – SPHVOF [153, 178, 181–183].

Кинетическое напыление. Кинетическое или холодное напыление или холодное газодинамическое напыление (ХГДН), как следует из названия, основано на передаче большего количества кинетической энергии частицам исходного материала для достижения желаемой прочности сцепления при ударе о поверхность подложки. Это позволяет осаждать деформируемые, пластичные частицы порошка исходного материала без необходимости плавления, удара и последующего быстрого затвердевания,

снижаются остаточные напряжения при осаждении и окислении частиц в полете [177]. Основным принципом процесса является использование сжатых газов с пониженным окислительным потенциалом, таких как азот или гелий. После достижения требуемых давления и температуры газ проходит через сопло Лавалья [176], которое разгоняет его до сверхзвуковых скоростей при одновременном снижении температуры газа по мере его расширения [184]. Получаемые покрытия имеют такое же фазовое строение, что и исходные порошки, без оксидного загрязнения и с низкой пористостью. Обширное деформационное упрочнение в процессе осаждения вызывает остаточные напряжения сжатия вместо обычного растягивающего напряжения, характерного для других технологий термического напыления [136, 177, 184].

Другой подход применяется в случае холодного распыления под низким давлением (LPCS), который, как следует из названия, производит осаждение частиц исходного материала при более низком давлении газа-носителя, чем обычное холодное напыление или холодное распыление под высоким давлением. Пониженное давление, необходимое в случае LPCS, дает некоторые преимущества, такие как меньший размер и более низкая стоимость необходимого оборудования [186], что делает его очень привлекательным для портативных, переносных систем напыления или ремонта в полевых условиях. Тем не менее, низкое давление означает более низкую скорость частиц, которая в основном влияет на эффективность осаждения LPCS, будучи значительно ниже, чем при холодном распылении под высоким давлением [187–190]. В таблице 1.1 представлены характеристики и условия нанесения покрытий.

Из перечисленных выше способов создания покрытий метод ХГДН представляет наибольший интерес в силу низкой температуры процесса. Низкая температура процесса формирования покрытия исключает наличие процессов, связанных с изменением химического или фазового состава. Это позволяет получать покрытия, полностью соответствующие исходным порошкам.

Таблица 1.1 – Физические условия и характеристики нанесенного покрытия для различных технологий термического напыления

Процесс	Температура струи, К	Скорость струи, м/с	Температура частиц (макс.), К	Скорость частиц, м/с	Пористость покрытия, %	Расход порошка, г/мин
Атмосферное плазменное напыление	15000	300-1000	> 4100	200-800	5-10	50-150
	5800-8600	240-1220	...	80-380
	5300-25000	240-1200
	5800-11300	30-180	< 2	80-380
Вакуумное плазменное напыление	19000	100-300	0.5-10	8-170
	12000	200-600	> 4100	200-600	1-10	25-150
	8600	240-610	...	180

Дуговая металлизация	11300	240-610	< 0.5	170
	> 25 000	50-100	> 4100	50-100	5-20	150-2000
	5800	240	...	270
	3300-6300	50-150
Газопламенное напыление	5800	240	2-8	150-2000
	4300-6800	80-150	10-25	17-830
	3500	50-100	2800	50-100	10-15	30-50
	2500-3100	30-180	...	120-150
Детонационное напыление	3300	40-100
	2500-3100	30-180	6-15	120-150
	5500	> 1000	< 5	...
	4200	910	...	17
Высокоскоростное напыление
	3400	910	< 1	17
	5500	500-1200	3600	200-1000	< 5	15-50
	3400	610-1060	...	230
ХГДН	3300	400-800
	3400	610-1500	< 0.5	230
	2900-3400	550-1000	0.5-5	17-170
	300	300-800	300-400	400-800	0,1-3	10-60

1.5 Метод холодного газодинамического напыления (создание прекурсорного покрытия)

При исследовании запыленных сверхзвуковых потоков обнаружили, что при относительно небольших скоростях потока частиц имеет место абразивная обработка

пластичной подложки твердыми частицами напыляемого порошка. Увеличение скорости потока сопровождается образованием адгезивного слоя, вначале кластерного типа, а затем и сплошного типа [11, 191, 192] из-за более высокой активности пограничных активированных участков. Кластер является зародышем образующегося покрытия. Дальнейшее увеличение скорости газового потока вновь способствует абразивной обработке поверхности пластичного материала, вероятно, вследствие того, что скорость упругой деформации подложки при этих скоростях взаимодействия превышает скорость пластической деформации наносимых твердых частиц [193]. Изучение этого эффекта привело к созданию установок для нанесения покрытий (рисунок 1.6), на которых исследовался механизм закрепления частиц на поверхности при скоростях от 400 м/с до 1200 м/с при нормальном ударе о поверхность, а также оценивалась степень их деформации [194, 195].

Технология получения покрытий методом холодного напыления основана на эффекте образования прочного металлического слоя при набегании двухфазного сверхзвукового потока на нормально расположенную поверхность [196], при температуре частиц значительно ниже температуры их плавления. Данный метод лишен многих недостатков высокотемпературных плазменных методов [75] и имеет следующие достоинства:

- частицы переносятся в «холодном» состоянии со скоростями переноса до 2М и более;
- разогрев частиц происходит за счет преобразования кинетической энергии в тепловую в процессе взаимодействия с преградой, т.е. непосредственно при формировании покрытия;

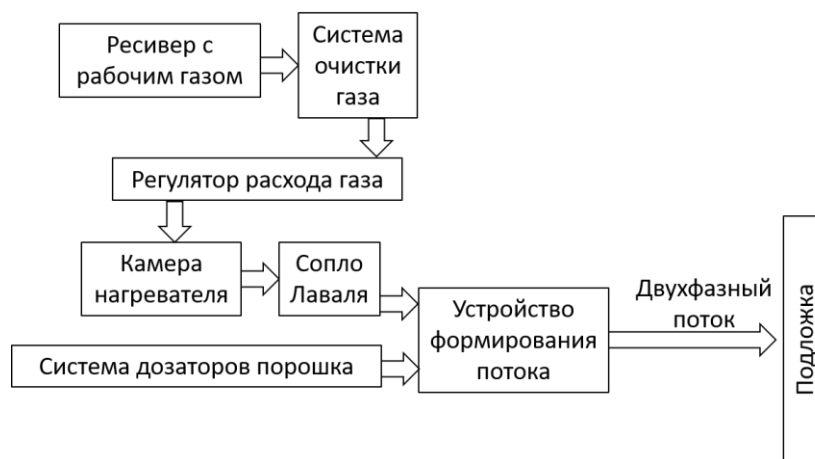


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема установки холодного напыления

- возможность получать покрытия, полностью соответствующие по составу напыляемому порошку;
- возможность получать композиционные покрытия с постоянным и регулируемым составом по толщине покрытия;
- отсутствие термического воздействия на материал подложки;
- относительная безопасность, экономичность процесса и простота.

Данный метод находит все большее применение в различных технологических процессах.

Основными параметрами процесса напыления являются: скорость и температура гетерофазного потока, концентрация порошка в потоке (расход порошкового материала). Имеется мало данных по связи температурно-скоростных параметров процесса и физико-механических характеристик получаемого напыленного слоя, применимых к серийно выпускаемым установкам. В основном, это данные, относящиеся к лабораторным, экспериментальным установкам, а также результаты теоретических расчетов [191, 196], поэтому исследования по получению этих функциональных зависимостей являются весьма актуальными, особенно с точки зрения управляемости процесса и получения положительных и воспроизводимых результатов. Однако для получения стабильно воспроизводимых результатов необходима надежная современная диагностическая аппаратура, специфичность которой определяется особыми температурно-скоростными параметрами процесса. Если измерение скорости и температуры торможения сверхзвукового газового потока не вызывает значительных трудностей, то измерение скорости и статической температуры двухфазного потока является делом достаточно сложным и кропотливым. Это связано с тем, что пролетающие частицы имеют значительный разброс по размерам и, как следствие, по температуре. Излучательная способность, зависящая от природы материала частиц и качества поверхности, имеет также большой разброс по величине. Распределение температуры, как по сечению, так и по оси потока, является величиной переменной и требует дополнительной корреляции. И, наконец, сам двухфазный поток является практически оптически прозрачным. Дополнительные трудности накладывает то обстоятельство, что интегральная статическая температура двухфазного потока при холодном газодинамическом напылении находится в инфракрасной зоне и, как следствие, возникают значительные сторонние помехи, соизмеримые с величиной измеряемого сигнала. Несмотря на

множество трудностей экспериментально были получены результаты по определению температурно-скоростных параметров гетерофазного потока для частиц алюминия и железа [185, 197] применительно к установке «Димет-403» при использовании воздуха в качестве транспортирующего газа.

Многочисленные исследования проводились в среде гелия, либо в смеси (воздух – гелий). Увеличение концентрации гелия в воздушной среде от 0% до 100% приводит к увеличению скорости двухфазного потока от 250 м/с до 1200 м/с. Использование гелия в качестве газа-носителя исключает возможность практического использования метода ХГДН в масштабном производстве в силу высокой стоимости гелия. По этой причине исследован более перспективный способ разгона частиц с использованием предварительного нагрева газового потока, что отражено на рисунке 1.7 [198, 199].

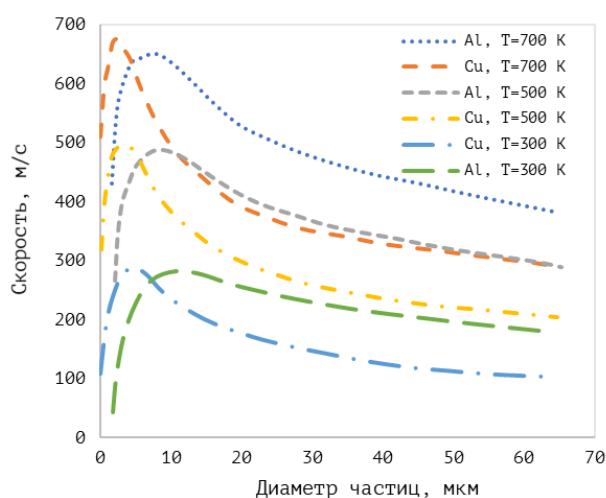


Рисунок 1.7 – Зависимость критической скорости потока от температуры [83]

В работе [191] исследовался коэффициент использования порошка в зависимости от скорости потока. При скоростях потока ниже критического идет процесс эрозионного воздействия порошка на поверхность подложки. С увеличением же скорости газового потока на поверхности начинает формироваться покрытие, и коэффициент использования порошка растет от 0 до 0,8. Можно сделать вывод, что для каждого материала существует критическая скорость взаимодействия его с подложкой, при которой начинается осаждение покрытия. Варьируя скорость газового потока, можно получать покрытия практически из любого металла, если упругие и пластические характеристики наносимого материала и подложки соизмеримы. При использовании гелия при скоростях потока выше 1200 м/с и применяя предварительный подогрев газа, удавалось получать покрытия из тугоплавких металлов (Nb, Mo, W). В работе [195] показано, что для

получения покрытия не обязательно иметь температуру частиц, близкую к температуре плавления, как при традиционных газопламенных и плазменных методах осаждения покрытия. В ряде случаев целесообразно увеличивать скорость частиц, снижая температуру потока и изменяя концентрацию частиц в потоке.

Как показано на рисунке 1.8, при малых концентрациях частиц в газовом потоке необходимо повысить их критическую скорость для закрепления на подложке и увеличить время на подготовку поверхности [195].

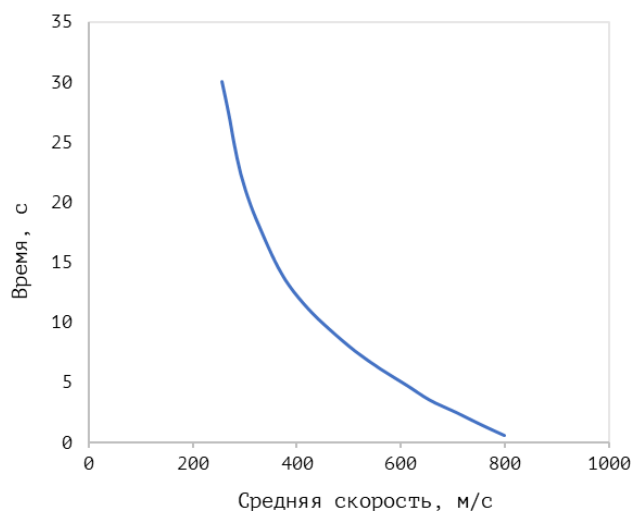


Рисунок 1.8 – Зависимость времени активации от средней скорости соударения частиц

Следует отметить, что время, затраченное на активацию поверхности, существенно зависит от условий ее предварительной подготовки.

В работе [191] доказано, что необходимая дисперсность порошка для получения качественного покрытия является достаточно важной характеристикой порошкового материала, используемого для напыления. Узкий диапазон фракционного состава повышает коэффициент использования порошка и делает процесс более производительным.

Процесс формирования покрытия из однородных материалов рассмотрен довольно подробно во многих работах, однако по имеющимся данным не представляется возможным выбрать критерии для управления технологическими параметрами процесса получения покрытия с требуемой адгезией при использовании различных сплавов или разнородных материалов или смеси различных порошков. Поэтому при использовании смесей различных порошков необходимо отрабатывать режимы нанесения (скорость, температуру, расход порошка) для каждого конкретного состава.

Известные технологические установки не снабжены требуемой диагностической аппаратурой. Кроме проблемных вопросов по управляемости технологическим процессом ХГДН, необходимо решить актуальные материаловедческие задачи по снижению или устранению термических напряжений между подложкой и покрытием, возникающих из-за разности коэффициентов термического расширения (КТР) материалов подложки и покрытия. Вероятно, для получения композитов из таких материалов необходимо напыление либо функционально-градиентных покрытий, состоящих из композиции разнородных материалов, либо многослойных, обеспечивающих совместимость материала подложки с материалом наносимого покрытия.

Таким образом, метод ХГДН является перспективным способом создания покрытий из пластичных материалов, а также их сплавов и смесей порошков. Использование метода холодного напыления для формирования прекурсорного покрытия позволяет сохранить состав покрытия таким, каким он был в исходной порошковой композиции, без физико-химических превращений. Изменение состава покрытия может быть связано лишь с тем, что при нанесении сложных смесевых составов ряд порошков может иметь более низкий коэффициент нанесения (т.е. более низкое содержание). К сожалению, данные зависимости состава покрытия от состава порошковой композиции возможно получить только экспериментально.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

Применение метода ХГДН обеспечивает формирование на поверхности подложки монометаллического или композиционного покрытия на основе нескольких металлов и керамической составляющей. При этом химического взаимодействия между частицами монопорошков в самом покрытии не происходит. Данное покрытие будет обладать достаточной толщиной, адгезионной прочностью и заданным стехиометрическим составом для последующей термической обработки. Относительно низкая температура процесса переноса не обеспечивает возможности деградации состава или структуры исходных порошковых компонентов, а также материала металлической подложки.

1.6 Лазерная поверхностная обработка

Перспективными технологиями для повышения эксплуатационных характеристик деталей на современном этапе развития техники являются новые методы поверхностного легирования, которые позволяют устранять многочисленные недостатки традиционных методов [200]. Эти новые методы основаны на использовании локальных источников тепла. Для формирования модифицированной поверхности на металлах предпочтительным методом являются концентрированные потоки энергии, где в качестве источника выступают: лазерный, ионный, ультразвуковой и другие.

Лазерные методы успешно решают проблему создания материалов с определенными свойствами при целенаправленном формировании структуры [201–206]. Основными преимуществами этого метода являются:

- локальность процесса, которая позволяет плавить малые и большие поверхности, предотвращает перегрев поковки и т.п.;
- высокая адгезионная прочность покрытия и самого материала благодаря одновременному плавлению покрытия и материала с образованием прочной металлургической связи;
- возможность ввода в верхний слой компонентов, которые не могут быть соединены каким-либо другим способом (например, оксиды, нитриды, интерметаллиды и т.д.);
- простая автоматизация процесса.

Лазерное легирование изменяет химический состав упрочненного слоя. Вместо того, чтобы изготавливать детали из дорогих сплавов, они могут быть изготовлены из технически дешевого материала, а дорогие и дефицитные компоненты расходуются только на верхнем слое изделия в локальной области. Лазерное легирование все чаще используется в машиностроении как способ повышения износостойкости, термостойкости, коррозионной стойкости, термостойкости и других технологических и эксплуатационных свойств. Обработка поверхности экономит более 90 % легированного материала, поскольку лазерное легирование создает только тонкие слои на поверхности. С помощью лазерного воздействия можно формировать поверхностные слои с высокой твердостью [200,207], термостойкостью [208], износостойкостью [202], коррозионной стойкостью [200] и другими свойствами [204]. Процессы локального легирования могут

осуществляться как импульсным [201, 209, 210], так и непрерывным [204, 209, 211] лазерным излучением. Они могут быть реализованы как в нахлест, так и без него [200, 202, 203]. Свойства легированного слоя зависят от способа введения легирующих компонентов в обрабатываемую зону, их состава и фракции, а также от самой основы. Необходимо подавать легирующие компоненты в область обработки, либо непосредственно, либо во время обработки. Таким образом происходит локальное плавление при прохождении лазерного луча, и легирующие компоненты переносятся в объем ванны жидкого металла, которая затем кристаллизуется.

Преимущества лазерного поверхностного легирования заключаются в следующем:

- хорошая воспроизводимость параметров и свойств поверхностного слоя;
- большая скорость процесса и достижение высокого качества поверхностного слоя;
- возможность получения узких локальных зон с заданным химическим составом;
- экономия дорогостоящего легирующего материала;
- отсутствие необходимости в последующей термообработке.

Исследования процесса легирования поверхности лазером показывают, что лазерное излучение, направленное на обработанную поверхность, частично поглощается и частично отражается. Из-за поглощения в зоне действия лазерного излучения начинает действовать интенсивный «точечный» источник тепла. При плотностях мощности излучения $10^5 \dots 10^6$ Вт/см² происходит локальный нагрев, при котором на поверхности ванны расплава образуется парогазовая фаза. Процесс лазерного легирования сопровождается передачей тепла и массопереноса, и, кроме того, протекают микрометаллургические процессы. Когда лазерный луч перемещается, расплавленный металл также перемещается и выталкивается назад [200]. Во время существования жидкой ванны расплава в ней из-за термокапиллярной конвекции Марангони введенные компоненты перемешиваются с основным металлом [212]. При этом поверхность основного металла насыщается введенными элементами с образованием химических соединений и частичной гомогенизацией [211]. При последующей кристаллизации в ванне расплава образуется новый слой, с новым составом и структурой. Увеличение плотности мощности излучения приводит к эффекту кинжального проплавления, характеризующемуся образованием парогазового канала в плавильной ванне [200].

При одной и той же мощности излучения металл нагревается до разных температур из-за различных теплофизических характеристик, а именно теплопроводности [200, 202, 213]. Если материал матрицы имеет низкий коэффициент теплопроводности, металл в ванне расплава нагревается до более высоких температур, а глубина ее не так велика, следовательно, концентрация легирующих элементов значительно выше. При воздействии лазерного излучения на поверхность сталей с высоким коэффициентом теплопроводности глубина плавильной ванны увеличивается, и, следовательно, концентрация легирующих элементов в ванне уменьшается. При этом температура в зоне оплавления ниже, чем в первом случае.

Из-за того, что в пятне лазера существует Гауссовское распределение мощности, в центре источник тепла нагревается сильнее, чем на периферии, и поэтому нагрев неравномерный [210], что способствует возникновению кругового характера направленного движения жидкости от поверхности металла к периферии и вглубь ванны расплава [207, 212, 214]. Потоки жидкости симметрично закручиваются в противоположных направлениях, создавая два симметричные макровихря. Это происходит, когда физико-химические и механические свойства жидкого металла в ванне одинаковы. С последующим перемещением источника тепла в ванне образуется несколько вихрей, поскольку свойства металла в зоне лазерного воздействия существенно различаются. С одной стороны, когда холодный металл, не нагретый лазерным лучом, находится рядом с ванной, теплоотвод более интенсивный, чем со стороны металла, уже подвергшегося воздействию лазерного излучения и который начинает кристаллизоваться. Жидкий металл движется в сторону более низких температур и застывает. Вихревая природа движения жидкости способствует интенсивному перемешиванию, что позволяет обеспечить однородность структуры. В то же время высокие температуры в сочетании с коротким временем позволяют поддерживать высокую концентрацию компонентов сплава [202, 203], при этом градиент по химическому составу отсутствует. Это ясно указывает на то, что основную роль играет конвекционный массоперенос, а не диффузия. Испарение металла (и, следовательно, давление возврата пара) во время сплавления не учитывается, поскольку обычно процесс легирования протекает при температурах ниже температуры кипения материала.

После лазерного легирования обрабатываемая зона имеет аналогичную структуру, как и область после лазерной закалки с оплавлением, отличается наличием легирующих

компонентов. Это может сопровождаться диффузией элементов из зоны оплавления в зону теплового воздействия на глубину вплоть до 300 мкм и вызвано образованием тонких каналов жидкой фазы вдоль границ зерен в твердом металле с последующим массопереносом через них.

Разница между структурой областей, легированных лазером, и структурой диффузионных покрытий заключается в отсутствии промежуточных слоев. Из-за конвективного перемешивания все фазы в зоне смешиваются примерно равномерно по глубине.

Существуют несколько способов введения легирующих элементов в зону воздействия лазера:

- в виде порошка, нанесенного на обрабатываемую поверхность;
- в виде шликера;
- выкладывание фольг;
- из газовой среды;
- электролитическое осаждение;
- применение технологий гетерофазного переноса;
- подача материала непосредственно в зону воздействия лазера.

Каждый метод имеет преимущества и недостатки, которые определяют целесообразность его использования в конкретном случае. Незначительные изменения технологических режимов или способа введения материала могут внести существенные коррективы в полученный результат. В работах [215, 216] экспериментально изучалось влияние концентрации поверхностно-активного вещества на ванну расплава и результаты лазерного легирования. Добавление серы или селена в качестве поверхностно активного вещества к легирующему покрытию позволило скорректировать профиль поверхности и форму поперечного сечения треков [215].

Исходя из целей лазерного легирования (повышение износостойкости, коррозионной стойкости, контактной выносливости и других эксплуатационных характеристик), необходимо учитывать результаты работ по химико-термической обработке [215–219].

Выбирая лазерное легирование в качестве технологической операции для получения функциональных покрытий не стоит опираться на результаты химико-термической обработки при получении схожих составов функциональных покрытий, т.к.

при химико-термической обработке преобладают диффузионные процессы в твердой фазе [213, 215]. При лазерном легировании происходит жесткое термическое воздействие с высокими скоростями нагрева и охлаждения, образование новых соединений протекает с высокой скоростью, что позволяет обеспечить образование перенасыщенных метастабильных структур высокой дисперсности. Особенностью формирования структуры легированной зоны является большая пересыщенность твердого раствора, значительно превосходящая растворимость в равновесных условиях, например, образование интерметаллидов. Легирование стали тугоплавкими и карбидообразующими компонентами повышает микротвердость, а некарбидообразующими компонентами, например никелем, снижает.

Зону лазерного легирования можно условно разделить на три слоя. Первый слой, который находится близко к поверхности образца, характеризуется мелкодисперсным строением и содержит интерметаллиды с равноосной или глобулярной формой, которые обеспечивают хорошие эксплуатационные свойства легированной поверхности. Второй слой отличается наличием частиц интерметаллидов удлиненной или игольчатой формы. Третий слой аналогичен по структуре слою, образованному из жидкого состояния исходного сплава при закалке, он практически не имеет интерметаллидных фаз.

Глубина легированной зоны зависит от режимов лазерной обработки, например, при использовании импульсного источника глубина оплавления ниже, чем при непрерывном источнике лазерного излучения.

В качестве легирующих добавок традиционно используются три основные группы веществ: неметаллы, металлы и их соединения (например, карбиды, нитриды, оксиды, силициды) [204, 212, 213]. Легирование неметаллическими компонентами (например, углеродом, азотом, бором, кремнием) является альтернативой традиционным методам цементирования, азотирования и т.д. [202, 203].

Лазерное легирование низкоуглеродистых сталей углеродом естественным образом приводит к образованию мелкозернистой структуры мартенсита и остаточного аустенита с микротвердостью до 9000 МПа [202, 208]. Структура сталей после лазерного азотирования состоит из азотистого мартенсита, остаточного аустенита и нитридов железа [220]. В структуре борированных сталей с низким содержанием бора присутствуют α -Fe и боридная эвтектика [210]. С увеличением концентрации бора в структуре появляется большое количество боридов (FeB , Fe_2B , Fe_3B), остаточный

аустенит отсутствует, микротвердость резко возрастает до $(14...21) \times 10^3$ МПа. Поверхность из сплава с высоким содержанием фаз FeV хорошо справляется с абразивным износом. С увеличением концентрации кремния при лазерном силицировании, за исключением α -Fe, в структуре зоны лазерного воздействия образуются силициды Fe_3Si , Fe_2Si_3 , $FeSi$, $FeSi_2$, а микротвердость сталей увеличивается с 8×10^3 до 15×10^3 МПа, термостойкость, износостойкость и коррозионная стойкость также значительно повышаются [203, 204].

При легировании чистыми металлами (алюминием, кобальтом, хромом, никелем и др.) образуются пересыщенные твердые растворы и интерметаллиды, что приводит к повышению функциональных характеристик поверхности. Лазерная обработка позволяет повысить износостойкость в 1,5...3,0 раза поверхностным упрочнением с последующим азотированием; наибольшая микротвердость и износостойкость малоуглеродистых сталей достигается азотированием легированной алюминием поверхности [205, 206, 221]. Однако наличие высокого содержания интерметаллидов снижает пластичность и ослабляет слой сплава, что может привести к его преждевременному разрушению. Наличие в структуре материала карбидов, боридов, силицидов, нитридов и их сочетаний позволяет значительно повысить его твердость и износостойкость, жаростойкость и коррозионную стойкость [209, 221].

В процессе лазерного формования титановых сплавов наибольшее внимание уделяется переплаву предварительно нанесенных покрытий, особенно хрома, который является для них β -стабилизатором. В легированной области образуется крупнозернистая структура, представляющая собой β -фазу. Микротвердость смеси увеличивается почти в три раза. В этом случае улучшаются трибологические свойства поверхности.

Увеличение скорости обработки приводит к значительному измельчению структуры. При сохранении излучаемой мощности размер легированной области уменьшается.

Лазерная обработка поверхности жаропрочных сплавов порошками TiC, SiC, WC позволяет не только повысить твердость материала в зоне обработки, но и повысить термостойкость при высоких температурах.

При разработке химического состава покрытия на основе литературного анализа, приведенного выше, для достижения высоких показателей стойкости к коррозии и износу необходимо создать на поверхности, например, низколегированной стали защитный слой,

по своему химическому составу соответствующий коррозионно- износостойким сплавам. Некоторые примеры представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Составы коррозионно-стойких сплавов

	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	C	Mo	Co	W	B
SS 410 L	осн	12,5		0,5	0,1	<0,03				
SS 316 L	осн	17,0	12,0	0,8	1,5	<0,03	2,5			
Никелевый сплав 1559-40	0,2		осн	3,0	1,5	<0.06	2,5			2,9
Никелевый сплав 1560-00	3,7	14,8	осн	4,3		<0,75				3,1
Кобальтовый сплав 2537-10	1,5	28,5	1,5	1,0		1,3		осн	4,4	

- SS 410 L представляет собой мартенситную нержавеющую сталь и используется для создания покрытий, работающих в коррозионной среде и в условиях сильного износа.

- SS 316 L является аустенитной нержавеющей сталью для покрытий, работающих в коррозионной среде и в условиях износа.

- 2537-10 – это кобальтовый сплав для создания покрытий изделий, работающих при повышенных температурах и в условиях износа и высокой коррозии. Является аналогом порошка Stellite 6.

- 1560-00 является никелевым сплавом, изделия с таким покрытием имеют увеличенную твердость, повышенную износостойкость и рассчитаны для применения в коррозионных средах.

Можно добавить, что повышение комплекса свойств обеспечивает легирование редкоземельными элементами, введение в наплавленный металл упрочняющих фаз, например, в виде карбидов, использование смесей порошков. Одним из перспективных направлений можно считать использование нанодобавок. Многие исследователи признают, что для получения покрытий с высокими служебными и технологическими свойствами необходимо создание «жесткого» термического цикла в наплавленном металле. Лазерные технологии в большинстве случаев обеспечивают такое термическое воздействие, создавая предпосылки для получения уникальных свойств поверхностных покрытий.

1.7 Особенности формирования ванны расплава при поверхностной лазерной обработке

Процесс лазерной поверхностной обработки чем-то похож на процесс лазерной сварки, главным отличием является распределение энергии в пятне лазерного луча. Лазерная сварка требует большей глубины проникновения луча, а поверхностная обработка более распределенного воздействия. Однако в поверхностной обработке и сварке образуются схожие ванны расплава, отличаться они будут преимущественно конфигурацией, следовательно и все негативные процессы будут схожи для обоих процессов. Проводят множество испытаний, чтобы минимизировать размер зоны термического влияния и количество остаточных дефектов.

Рассмотрим процесс воздействия луча. Перед испарением лазерный луч взаимодействует почти с плоской поверхностью, и показатель поглощенной мощности практически постоянен. Когда достигается температура испарения, выбрасываемый пар создает давление, называемое давлением отдачи. Он действует как поршень, а поверхность раздела жидкого газа деформируется в глубокую и узкую полость, называемую замочной скважиной. В конце взаимодействия давление отдачи прекращается, и силы поверхностного натяжения провоцируют схлопывание. В результате чего газовый пузырь может остаться в ванне расплава и вызвать остаточную пористость, но это будет зависеть от времени затвердевания.

Из-за сложности этой проблемы аналитические и полуаналитические подходы до сих пор широко используются для изучения динамики замочной скважины [222]. Например, в работе [223] представлены результаты расчета схлопывания замочной скважины и довольно подробно представлено и описано воздействие лазера на поверхность, а также последующее охлаждение материала.

В расчетном эксперименте мощность лазера составляет 1000 Вт. Сравнение экспериментальных и рассчитанных зон плавления показано на рисунке 1.9 в два разных момента ($t = 5$ мс и $t = 10$ мс).

Результаты хорошо согласуются относительно формы зон плавления, а также зон термического влияния. Векторы скорости жидкости также показаны красными стрелками и указывают на наличие зон рециркуляции и сильных конвективных потоков в расплавленной ванне при увеличении глубины замочной скважины.

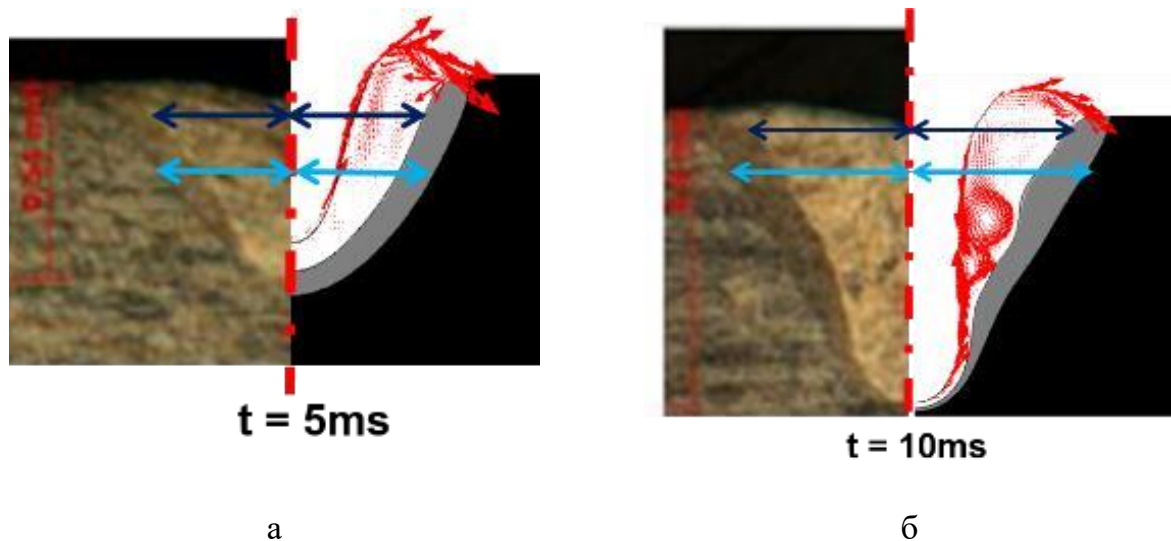


Рисунок 1.9 – Экспериментальные (а) и численные (б) зоны плавления в разные моменты времени [223]

В исследовании воздействия лазера на стадии взаимодействия с поверхностью показано изменение глубины ванны расплавленного металла в зависимости от времени для трех различных мощностей лазера (рисунок 1.10).

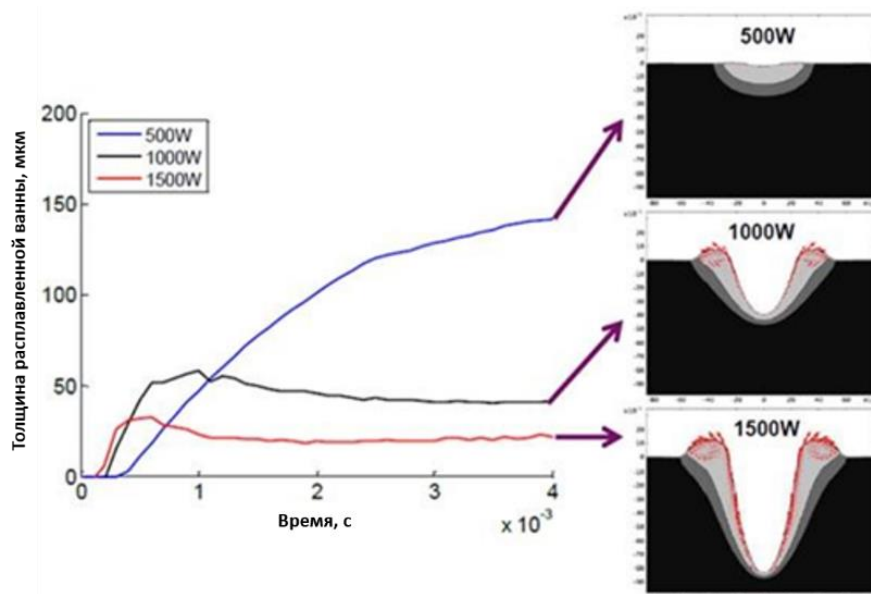


Рисунок 1.10 – Эволюция толщины ванны расплавленного металла для трех различных мощностей лазера и результирующие формы ванны расплава [223]

Таким образом, можно выделить три различных режима:

- «Режим проводимости», когда ванна расплава толстая, а форма полученной зоны расплава - круглая,

- «капиллярный режим», когда давление отдачи сильнее эффектов поверхностного натяжения и толщина расплавленной ванны сильно уменьшается,
- «Нестабильный режим», близкий к капиллярному на первых порах, но который может привести к выбросу жидкости и сильным колебаниям.

Фаза охлаждения начинается, когда заканчивается лазерное воздействие. Выдаваемая энергия внезапно уменьшается, вызывая уменьшение температуры границы раздела и падение давления отдачи. Чтобы обеспечить механический (и термодинамический) баланс, силы поверхностного натяжения закрывают замочную скважину. Используются две разные длительности лазерного импульса: 7,8 мс (Рисунок 1.11 а) и 11,8 мс (Рисунок 1.11 б).

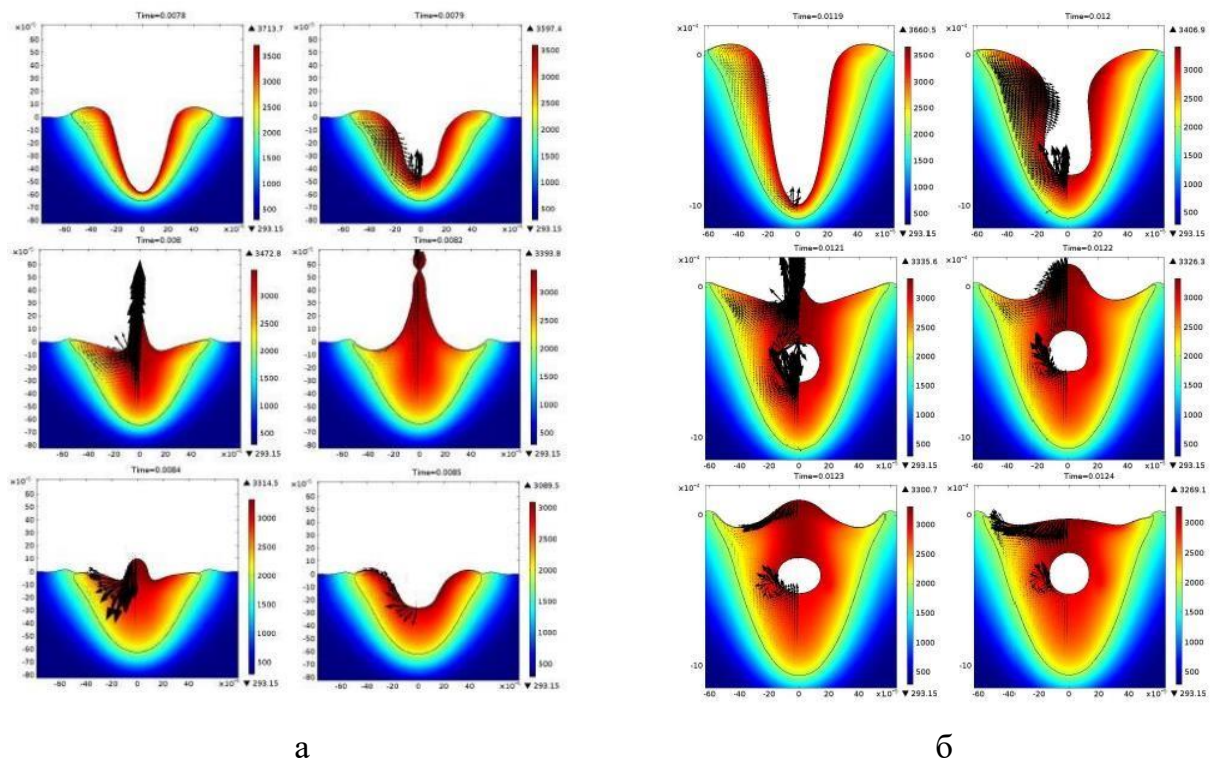


Рисунок 1.11 – Закрытие замочной скважины без захвата пузырьков (а) и с захватом пузырьков (б), изменение температуры в конденсированных фазах [K] [223]

Идентифицированы два механизма закрытия замочной скважины, в зависимости от ее геометрии, как показано в [224]. На рисунке 1.11 а геометрическое соотношение сторон (глубина к ширине) замочной скважины невысокое, и происходит равномерное заполнение. На рисунке 1.11 б соотношение сторон ниже, и у поверхности раздела жидкость-газ недостаточно времени, чтобы подняться. Замочная скважина схлопывается сверху, что приводит к невозможности выхода газа. В зависимости от этих сложных комбинаций и, очевидно, от кинетики охлаждения может образоваться пористость.

Как было показано ранее, чтобы предотвратить образование пористости, закрытие замочной скважины должно происходить снизу. Управлять этим можно путем изменения длительности лазерного импульса, чтобы контролировать подъем расплавленной ванны.

Два примера показаны на рисунке 1.12 путем сравнения численных результатов с модификациями формы импульса или без них (две разные формы лазерных импульсов показаны красным цветом на рисунке 1.13). Разница в кинетике закрытия показана на рисунке 1.12.

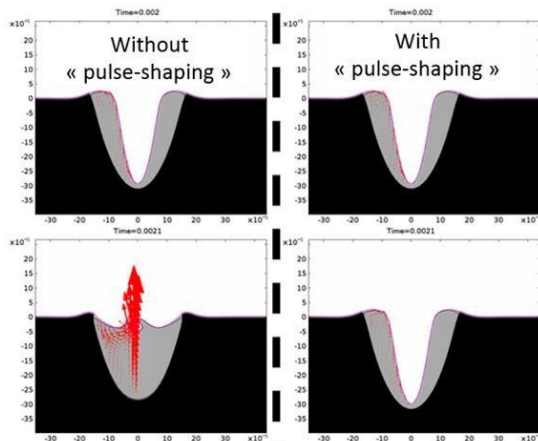


Рисунок 1.12 – Закрытие замочной скважины без модификации (слева) или с модификацией формы импульса лазера (справа) [223]

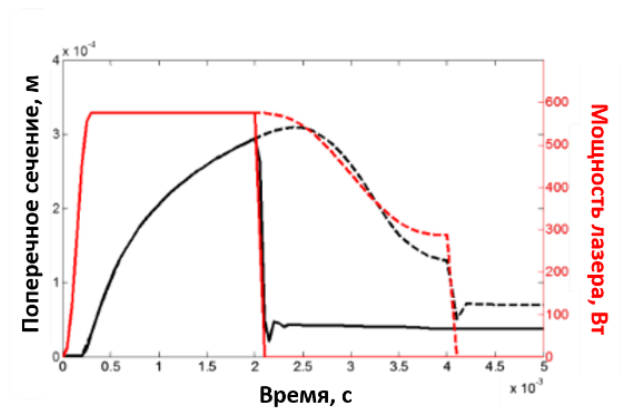


Рисунок 1.13 – Сравнение двух форм лазерного импульса (красные кривые): без модификации (прямая линия) и с модификацией (пунктир); поперечное сечение (черные кривые) [223]

Как и ожидалось, при медленном уменьшении лазерной энергии на поверхности граница раздела постепенно поднимается (рисунок 1.13, пунктирная черная линия), и закрытие происходит снизу, уменьшая вероятность захвата пузырьков. Благодаря параметрическому анализу эта термогидравлическая модель актуальна для получения соответствующих форм импульсов.

1.8 Формирование аддитивного материала методом холодного напыления – 3D-материалы

В отличие от традиционных методов создания деталей, основанных на удалении материала (механическая обработка), аддитивное производство (additive manufacture – АМ) основано на принципе постепенного добавления материала (наращивания слоев). АМ подразумевает послойное формование и закрепление порошков / проволок до

требуемой конфигурации путем их плавления с использованием лазера, электронного луча и / или дуги [225], [226]. Такие процессы имеют сложную неравновесную физико-химико-металлургическую природу. Способ АМ применяется для производства сложных компонентов из сплавов на основе Ti, Fe или Ni. Однако из-за создания ванны расплава такие способы не всегда являются подходящими для цветных сплавов, таких как высокопрочные сплавы Al, сплавы Mg или сплавы Cu [227] из-за значительной разности в температурах плавления. Следовательно, необходима альтернативная технология АМ. Традиционные процессы АМ основаны на использовании лазерных и электронных лучей для формирования деталей послойно с помощью САД (Систем автоматизированного проектирования). Следует отметить, что среди технологий АМ несколько процессов основаны на осаждении в атомном масштабе, например, PVD (вакуумное напыление) и электрохимическое осаждение. Некоторые процессы основаны на соединении материала в твердом состоянии, ультразвуковой сварке и холодном напылении.

В процессе ХГДН подложка подвергается воздействию высокоскоростного (300-1200 м/с) потока мелких металлических частиц, ускоряемых сверхзвуковой струей сжатого газа при температуре ниже точки плавления распыляемого материала. Помимо критической скорости для осаждения, определяемой свойствами материала и условиями процесса, может быть получено эффективное соединение [228–230]. Чтобы выявить механизмы закрепления частиц при ХГДН, были предложены три различных явления: (1) за счет поверхностной адгезии в результате физического эффекта закрепления, вызванного неравномерностью поверхности; (2) частичное плавление и сплавление материалов в сильно деформированной области; и (3) через разрушение поверхностного оксидного слоя, который покрывает распыленные частицы и подложку [231]. Кроме того, с другой точки зрения, металлургическое соединение и механическое сцепление обычно воспринимаются как два механизма металлического соединения при холодном напылении [232]. Деформация и пластическое течение напыляемых частиц под высоким ударным давлением приведет к удалению оксидных пленок с поверхности, и, таким образом, образуется большая площадь металла, не покрытого оксидной пленкой. Это обеспечивает закрепление частицы на поверхности – контакт металл-металл.

Из-за низкой температуры процесса напыления по сравнению с методами плавления, традиционным термическим напылением, вредные эффекты окисления, фазового превращения, роста зерен и других процессов могут быть минимизированы

[233], [234]. Данные преимущества делают ХГДН перспективным методом для создания широкого спектра покрытий, включая большинство металлов, сплавов, композитов с металлической матрицей (ММС), а также наноструктурированных металлических материалов [230, 235–237]. К тому же рост толщины ХГДН покрытия практически не имеет ограничений. Таким образом, процесс ХГДН является перспективным методом для аддитивного производства.

По сравнению с другими методами аддитивного производства, ХГДН не включает в себя высокотемпературных процессов, таких как селективное лазерное сплавление (SLM) и прямое осаждение металла (DMD), или экологически вредные химические процессы, такие как гальваника. Таким образом, холодное напыление может создавать *3D-материалы* различной геометрии и считается одним из стандартных процессов АМ (ASTM F2793-12A), как указано в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Процессы аддитивного производства, описанные в стандарте ASTM F2793-12A

АМ процессы	Описание в стандарте ASTM F2793-12A
Экструзия материала	Материал выборочно дозируется через сопло или отверстие
Струйная обработка материалов	Выборочно осаждаются капли материала
Binder Jetting	Жидкий связующий агент выборочно наносится для соединения порошковых материалов
Ламинирование листами	Листы материала склеиваются, образуя объект
Фотополимеризация	Жидкий фотополимер избирательно отверждается светоактивированной полимеризацией
Селективное лазерное сплавление	Тепловая энергия избирательно сплавляет участки порошкового слоя
Прямое лазерное выращивание	Сфокусированная тепловая энергия используется для плавления по мере осаждения материала
ХГДН	Порошковый материал перемещается по подложке с достаточно высокой скоростью, чтобы вызвать адгезию и нарастание материала

Из-за низкой температуры процесса напыления, по сравнению с методами плавления, традиционным термическим напылением, вредные эффекты окисления, фазового превращения, разложения, роста зерен и других процессов могут быть

минимизированы [230, 236, 238–240]. В зарубежной печати получил обозначение CSAM (Cold Spray Additive Manufacture, по-русски это можно перевести дословно как аддитивное производство холодным напылением). На рисунке 1.14 представлен процесс создания шестерни методом ХГДН.



Рисунок 1.14 – Шестерня, изготовленная методом холодного напыления [238]

Было проведено множество исследований для изучения свойств материала, полученного CSAM. Как правило, сформированные образцы CSAM содержат остаточные напряжения сжатия, которые вызваны упрочняющими напряжениями между последовательно нанесенными слоями [232, 241]; такое сжимающее остаточное напряжение в слоях может быть снято в результате отжига [242–244].

Дефекты в процессе нанесения – такие как микропоры – обычно встречаются в изделиях CSAM. Эти дефекты обычно присутствуют в готовых деталях, полученных при CSAM, особенно при низкой скорости удара частиц. В качестве структурных недостатков дефекты оказывают значительное негативное влияние на механические свойства. Результаты исследований показывают, что пагубное влияние микропор можно уменьшить путем увеличения скорости удара частиц, чтобы усилить пластическую деформацию частиц, или путем последующей термообработки, чтобы вызвать перекристаллизацию внутри осажденных частиц, и через межчастичные границы [189, 245]. Термическая обработка также является эффективным инструментом для уменьшения дефектов отложений и особенно полезна для уменьшения дефектов на

межчастичных границах [189, 245, 246]. После отжига рекристаллизация происходит как внутри частиц, так и на межчастичных границах. Границы между частицами одного материала становятся менее заметными, а в некоторых случаях полностью исчезают.

У полученных с применением CSAM изделий характеристики механических свойств обычно отличаются от тех, которые изготовлены из традиционных материалов. Они очень хрупкие и почти не пластичны. Эти недостатки наиболее заметны, когда скорость удара частицы мала. Рисунок 1.15 а показывает кривую напряжение – деформация медного покрытия, полученного с использованием азота в качестве транспортирующего газа. Такие характеристики, как электропроводность и теплопроводность, также уступают по сравнению с материалами, полученными по традиционной технологии [87, 241]. Это возникает на границах частиц, которые действуют как барьеры, препятствующие передаче тока и тепла. Твердость покрытий обычно выше, чем твердость традиционного материала из-за эффекта деформационного упрочнения, возникающего в процессе напыления [87].

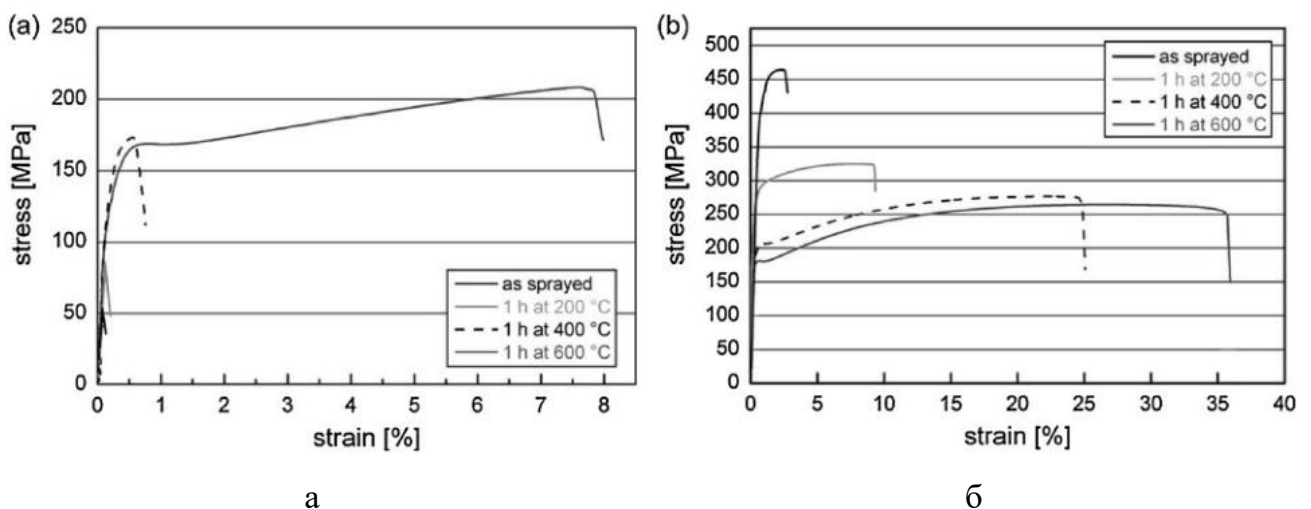


Рисунок 1.15 – Кривая напряжение – деформация меди, нанесенной до и после отжига: (а) с применением азота, и (б) с применением гелия [189]

На рисунке 1.15 б показана кривая напряжение – деформация медного покрытия после формирования и в термообработанном состоянии. Медное покрытие до термообработки имеет более высокий предел прочности на разрыв, чем термообработанное. У этого явления, видимо, есть объяснение, которое сводится к двум факторам. Во-первых, увеличение скорости удара приводит к повышению прочности связи между частицами, а во-вторых, увеличение степени измельчения зерна, вызванное более высокими уровнями пластической деформации, увеличивает прочность всего покрытия [247].

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

Технология холодного напыления имеет большой потенциал в аддитивном производстве, как для изготовления отдельных компонентов, так и для проведения ремонтно-восстановительных работ, т.к. благодаря низкой температуре процесса, сохраняются исходные свойства покрытия и подложки. Механические свойства изделий CSAM достаточны для использования в самых разных областях. Несмотря на достоинства, метод CSAM сталкивается с многими проблемами.

Как видно из представленного обзора, технология ХГДН обеспечивает возможность создания аддитивных композиционных материалов с высоким содержанием керамической составляющей в легкой металлической/интерметаллидной матрице. Это обеспечивает перспективность развития данного метода для получения элементов ГТД в силу низкого веса и характеристик близких к традиционной керамике. Учитывая, что для построения изделия возможно применять монометаллические порошки и керамические порошки, то управление составом становится достаточно гибким.

1.9 Постановка задачи исследования

В настоящее время достаточно актуальными являются три направления работ в области создания защитных покрытий и формирования объемных материалов аддитивным методом. Первые два направления – атомная энергетика, третье – повышение коррозионной стойкости стали, эксплуатируемой в морских условиях. Первоочередные задачи – это повышение износостойкости поверхности бандажных полок титановых лопаток паровой турбины, и повышение коррозионной стойкости стали в среде тяжелого жидкометаллического свинцового теплоносителя. Кроме того, целесообразно обеспечить снижение коррозионной надбавки и металлоемкости конструкций, что является третьим направлением. Очаги коррозии зарождаются на поверхности, поэтому защищаемый материал необходимо отделить от окружающей среды. Для этого требуется создать на поверхности конструкции прочный и пластичный защитный слой. С помощью стали 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). Развитием направления создания защитных покрытий (2D материалы) 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 могут стать аддитивные технологии, которые в настоящее время широко используются для изготовления стальных и титановых изделий.

Из анализа существующих систем покрытий и способов их нанесения становится очевидным, что в полной мере обеспечить высокий уровень свойств с применением описанных технологий, является задачей, решение которой будет трудоемким и затратным, т.к. повышение износостойкости бандажных полок связано с использованием высокотвердых покрытий, что, в свою очередь, влечет за собой необходимость механической обработки контактных поверхностей. Применение покрытия из нитинола затруднено в связи с отсутствием в России коммерчески реализуемого порошка нитинола, который изготавливается только под заказ, кроме того, твердость нитинола уступает твердости традиционно применяемых высокотвердых материалов. Следовательно, для повышения твердости необходимо дополнительно вводить в состав покрытия армирующий компонент. Для решения задачи повышения коррозионной стойкости стали в среде жидкометаллического теплоносителя предложена технология создания защитного слоя, а именно, интерметаллидного железоалюминиевого слоя. Применение предложенного в работе [27] способа не представляется возможным для достижения толщин в несколько сотен микрон.

Выбранные направления решения данных задач схожи, а именно, для создания на поверхности защитного износостойкого или коррозионно-стойкого интерметаллидного слоя применен комплексный подход, включающий два этапа. На первом этапе на поверхности создается прекурсорное покрытие требуемой толщины, а на втором производится либо его лазерная обработка, либо термическая. Этому посвящена исследовательская часть.

При разработке комплексной технологии, которая позволяет обеспечить создание интерметаллидных износостойких и коррозионно-стойких покрытий (*2D-материалов*) на

поверхности стали и титана при использовании в качестве исходного материала монометаллических порошков, осуществлен поиск наиболее рациональных решений.

В качестве способа формирования прекурсорного покрытия выбран метод ХГДН, так как позволяет формировать покрытия из монометаллических порошков с полным отсутствием химического превращения при их нанесении. Несмотря на то, что данной технологии посвящено множество работ, не были изучены профили единичных треков в зависимости от скорости сканирования и массового расхода материала для порошков алюминия, титана и никеля. Установление указанных зависимостей позволит наносить покрытия на большие площади с заданной толщиной и с минимальным разбросом по толщине, что является технологической особенностью. Это связано с тем, что покрытия наносятся в виде единичных треков (валиков), которые для обеспечения сплошности покрытия должны перекрывать друг друга.

Для создания интерметаллидного слоя и обеспечения высокой адгезии необходимо применение лазера. При традиционной лазерной наплавке используются специальные порошки (с жесткими требованиями к фракции и форме частиц), как правило, из сплавов с фиксированным составом. Коммерческие производители таких порошков преимущественно иностранные фирмы. Несмотря на то, что в последние годы в России организована локализация многих марок порошков, стоимость их выше импортных или они проигрывают по характеристикам. Однако применение порошков с фиксированным химическим составом не позволяет гибко управлять составом покрытия и под каждую отдельную задачу требует разработки нового состава наплавочного материала. Поэтому предложено создавать на поверхности подложки из стали или титана предварительное прекурсорное покрытие заданной толщины и химического состава. Такое покрытие необходимо формировать из монометаллических порошков и при необходимости для повышения прочностных характеристик керамической составляющей. Несмотря на то, что в последние годы преимущественно иностранными специалистами активно изучаются способы создания различных покрытий, полученных при поверхностной лазерной обработке, информация о совмещении предложенных технологий для получения интерметаллидных покрытий из монометаллических порошков отсутствует.

В качестве способа создания защитного интерметаллидного слоя Fe-Al предлагается использовать поверхностную лазерную обработку, которая будет проводиться непосредственно в процессе взаимодействия с жидкометаллическим

теплоносителем при рабочей температуре. Применение лазера обеспечит мгновенное образование защитного слоя, а термическая обработка обеспечит его синтезирование в результате продолжительного воздействия высокой температуры. Предложено наносить покрытие из алюминия толщиной от 100 мкм до 500 мкм на поверхность стали, которая непосредственно взаимодействует с жидким металлом. Учитывая высокие температуры, не менее 450°C, процесс будет сопровождаться диффузией алюминия в сталь. Однако необходимо обеспечить достаточную толщину алюминия, чтоб он не успел раствориться в среде теплоносителя. Таким образом первое время защиту стали обеспечивает алюминиевое покрытие, а далее синтезированный интерметаллидный слой Fe-Al.

Дальнейшее развитие работы посвящено разработке способа формирования аддитивного материала (*3D-материала*) с высоким содержанием керамической составляющей в матрице из интерметаллидных материалов, когда применение традиционных лазерных технологий не представляется возможным. Применение технологии ХГДН позволяет решить данную проблему. При аддитивном способе получения материалов методом ХГДН наращивание нового материала осуществляется за счет механического сцепления частиц между собой совместно с процессом пластической деформации. Когезионная прочность такого материала, как правило, превосходит адгезионную прочность, которая может достигать более 60 МПа [193, 248]. Это позволит создавать композиционные материалы из многокомпонентной легкоплавкой матрицы из монометаллических порошков и обеспечить введение армирующего материала. Кроме того, применение монометаллических порошков и технологии ХГДН обеспечивает возможность создания материалов с градиентной структурой. Для образования интерметаллидной матрицы применяется термическая обработка. Керамическая составляющая выбирается исходя из ее возможного разложения и синтеза нового керамического соединения, что приведет к увеличению доли керамики и снижению ее фракции.

На основании этого сформулирована *цель работы*, которая заключается в разработке научных основ и создании 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.

1.10 Основная идея реализации предложенной комплексной технологии

Основная идея работы заключается в способе создания износостойкого и коррозионно-стойкого материала с интерметаллидной или композиционной структурой из монометаллических и/или керамических порошков за счет их термической обработки. Термическая обработка может быть реализована как традиционная обработка в печи с выдержкой – синтез нового материала из твердой фазы. Или с применением высококонцентрированного источника энергии (лазера) – синтез нового материала из жидкой фазы. К исследованию предлагаются два вида материалов – *2D-материалы* (функциональные покрытия, сформированные на поверхности подложки из твердой или жидкой фазы) и *3D-материалы* (аддитивные материалы, которые выращиваются методом холодного газодинамического напыления и синтезируются из твердой фазы). Для этого на подложке (*2D-материалы*) или на специальной основе (*3D-материалы*) методом ХГДН послойно наносится прекурсорное покрытие, которое впоследствии или непосредственно подвергается термическому воздействию.

При применении термообработки в печи сформированный методом ХГДН прекурсорный слой на подложке или выращенное объемное изделие помещаются в печь и нагреваются до требуемой температуры с последующей выдержкой, которая выбирается из диаграммы состояния в зависимости от того, какую структуру необходимо получить. Кроме того, синтез из твердой фазы может быть реализован в виде самоадаптирующихся покрытий, работающих при высоких температурах, и заключается в том, что на подложку наносится прекурсорное покрытие и помещается непосредственно в рабочую среду. Учитывая воздействие высоких рабочих температур, прекурсорное покрытие на подложке самоадаптируется к внешним условиям и синтезирует наиболее подходящую структуру.

При использовании лазерной обработки на первом этапе методом ХГДН формируется прекурсорное покрытие из монометаллических порошков и далее оно подвергается лазерной обработке, рисунок 1.16.

Основным условием реализации данного подхода является то, что при воздействии лазера обязательно должна быть оплавлена подложка, т.е. компоненты подложки должны напрямую участвовать в синтезе нового интерметаллидного или композиционного слоя. Возможно использовать в качестве прекурсорного покрытия монометаллический слой из

одного металла, а вторым металлическим компонентом будет основной компонент подложки. Обязательное оплавление подложки дополнительно решает важнейшую задачу – повышение адгезионной прочности за счет химических реакций между синтезированным слоем и подложкой.

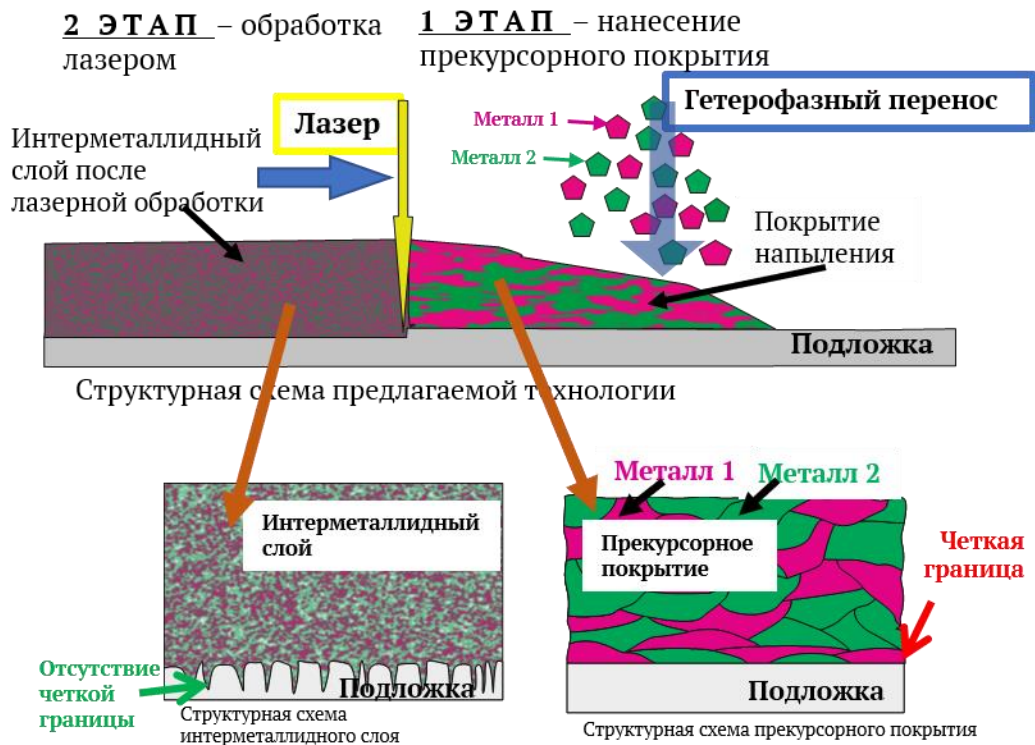


Рисунок 1.16 – Схема создания интерметаллидного покрытия с применением лазерной обработки

Реализация процесса создания износостойкого и коррозионно-стойкого интерметаллидного слоя включает два этапа:

- 1) формирование прекурсорного покрытия (определение параметров нанесения – исследование дорожек/треков холодного напыления *1D-материалы*)
- 2) синтез модифицированного слоя интерметаллидов из жидкой фазы (лазерная обработка зависит от мощности лазера, скорость сканирования и т.д) или твердой фазы (термическая обработка зависит от температуры и времени). Для чего должны быть определены условия, обеспечивающие протекание реакции с образованием новых соединений. Такие условия будут обеспечиваться температурой и временем термической обработки или мощностью, скоростью и диаметром пятна лазера.

Создание прекурсорного покрытия методом ХГДН

На первом этапе создается прекурсорное покрытие методом ХГДН, для этого выбирается необходимый состав с использованием монометаллических порошков и

устанавливаются режимы нанесения (температурно-скоростные параметры потока, скорость сканирования и шаг между дорожками).

Формирование модифицированного слоя при лазерной обработке

Обработка поверхности осуществляется за счет воздействия лазерного луча, который ее оплавляет. Обязательным является взаимное расплавление прекурсорного покрытия и подложки (основного металла); за счет этого реализуется основная идея создания модифицированного слоя, в котором образуется новое соединение.

На рисунке 1.17 представлена схема взаимодействия лазера с поверхностью образца. В зависимости от используемого типа лазера возможны различные варианты воздействия на подложку.

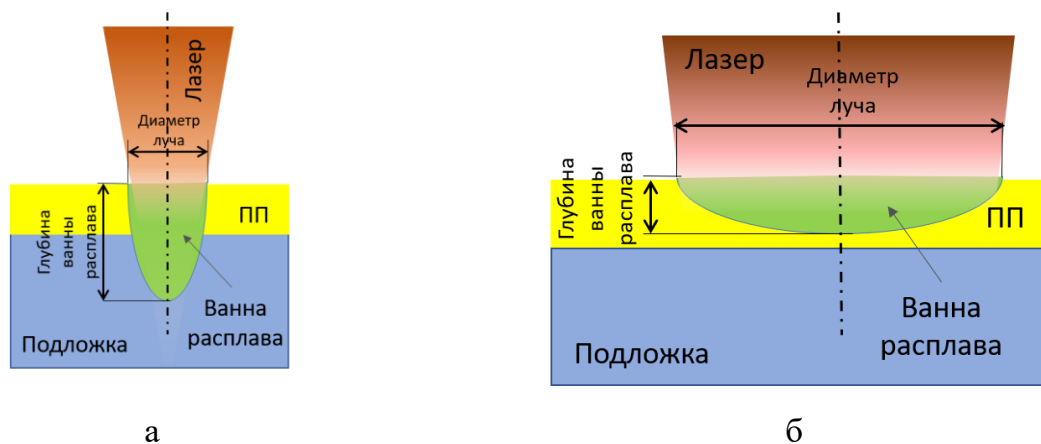


Рисунок 1.17 – Схематическое представление воздействия луча лазера на поверхность при лазерной обработке: а – сфокусированный луч; б – луч расфокусирован

На рисунке 1.17 а представлен вариант с узконаправленным лучом, который используется в установках по прямому лазерному выращиванию или селективному лазерному сплавлению (средний диаметр около 0,1 мм, скорость перемещения луча более 100 мм/с). Данный луч сконцентрирован и обладает высокой удельной энергией, формирует ванну расплава с глубиной \geq диаметра луча. Это связано с тем, что подводимая энергия лазера оказывает глубокое проплавление в образце материала подложки. На рисунке 1.17 б представлен вариант с широко распределенным или расфокусированным, данный тип используется при реализации процессов лазерной закалки (средний диаметр луча более 1 мм, скорость менее 100 мм/с). Такой луч обладает меньшей удельной энергией и глубина ванны расплава \ll диаметра луча. В данном случае подводимая энергия не вызывает глубокого проплавления в материале подложки. В представленной схеме мощность луча одинаковая, но диаметр пятна различный, за счет

этого происходит распределение мощности. Произвести расплавление прекурсорного покрытия (ПП) и подложки расфокусированным лучом практически невозможно, но если собрать такие лучи в группу, то возможно осуществить расплавление, при том на значительно большей площади.

На рисунке 1.18 представлена схема группы расфокусированных источников.

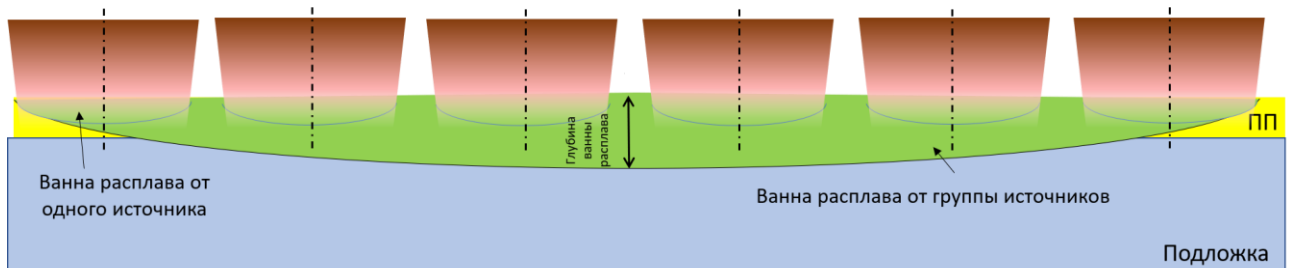


Рисунок 1.18 – Схематичное представление воздействия группы расфокусированных источников

Из представленной схемы видно, что при групповом воздействии суммарная глубина ванны расплава увеличивается и ее достаточно, чтоб произвести более глубокое проплавление.

Сравнивая конфигурацию ванн расплава, можно отметить их различие, а следовательно, и протекающие в них процессы. Это связано с достигаемыми температурами, их градиентами и продолжительностью нахождения в жидкой фазе. В первом случае максимальная температура выше, выше градиент температуры, и из-за этого жидкость в ванне расплава будет двигаться быстрее. Из-за этого будет происходить более интенсивное перемешивание, и скорость кристаллизации будет выше. Во втором случае температура жидкости будет ниже и скорость ее движения тоже, т.к. градиент температуры направлен от дна ванны расплава к ее поверхности.

Можно предположить, что применение сфокусированного источника имеет меньшую производительность и его воздействие более локально в отличие от группы расфокусированных источников, которые обеспечат более высокую производительность.

На основе предложенной идеи выполнены исследования и разработаны параметры технологических процессов формирования защитных покрытий и объемных материалов:

- в главе 3 изучены параметры формирования прекурсорного покрытия методом ХГДН;
- в главе 4 изложены особенности создания интерметаллидного слоя (*2D-материалы*) на поверхности конструкционной стали и титанового сплава из твердой

и жидкой фазы при использовании прекурсорного покрытия на основе монометаллических порошков;

- в главе 5 представлены способы создания композиционных покрытий системы интерметаллид-керамика, результаты исследования и испытания;

- в главе 6 рассмотрен подход создания аддитивного материала (*3D-материалы*) с применением технологии ХГДН при его формировании из порошковых смесей на основе монометаллических порошков цветных металлов и керамического компонента;

- в главе 7 представлены результаты практического применения, разработанной технологии.

ГЛАВА 2

МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Материалы для получения прекурсорных покрытий

Для создания прекурсорных покрытий использовался метод ХГДН. В качестве материала подложки используются основные конструкционные материалы – сталь (Fe), и титановый сплав (Ti), на поверхности которых при термической обработке или лазерной обработке синтезируются основные интерметаллидные соединения (Fe-Al, Ti-Al, Ni-Al, Ni-Ti) или композиционные (типа интерметаллид-керамическая составляющая). Для этого на поверхности подложки формируется предварительный прекурсорный слой на основе монометаллического порошка (Al, Ti, Ni), двух металлических порошков (Al-Ti, Ti-Ni, Ni-Al) или металл – керамическая составляющая.

В качестве исходных порошковых материалов были использованы реализуемые в России отечественные порошки:

- порошок никеля марки N1-00-00, ТУ 1732-223-48200234-2010;
- порошок титана марки ПТОМ-1, ТУ-14-22-57-92;
- порошок алюминия марки А-10-00, ТУ 1791-001-40707672-2010;
- порошок алюминия марки А-10-01, ТУ 1791-001-40707672-2010;
- порошок хрома марки ПХ1М, ТУ 14-1-1474-75;
- порошок кобальта марки ПК-1, ТУ 1793-009-07622839-2008;
- порошок меди марки С-01-00, ТУ 1793-021-40 707 672-00;
- порошок оксида циркония, плакированного никелем, марки ПДЦН, ТУ 20.59-009-61199843-2020;
- порошок карбида кремния марки 54С F1200, ГОСТ3647-80;
- порошок карбида бора марки F1200, ГОСТ 5744-85;
- порошок нитрида титана ТУ 6-09-112-75;
- порошок оксида алюминия ТУ 1711-001-00658716-99;
- порошок карбида вольфрама ТУ 48-19-540-92.

2.1.1 Состав и фракция порошков

Для получения прекурсорного покрытия методом ХГДН были использованы монометаллические порошки алюминия, никеля, хрома, кобальта, меди. В качестве упрочняющего компонента в состав прекурсорного покрытия вводились высокотвердые керамические компоненты карбида вольфрама, нитрида титана, оксида алюминия, оксида циркония, карбида бора, карбида кремния.

В таблицах 2.1 – 2.11 представлены составы исходных монометаллических порошков и армирующих компонентов.

Таблица 2.1 – Химический состав порошка никеля марки N1-00-00

Марка порошка	Массовая доля, %								
	Ni и Co в сумме, не менее	В том числе Co, не более	C, не более	Mg, не более	Al, не более	Si, не более	P, не более	S, не более	Mn, не более
N1-00-00	99,93	0,1	0,01	0,001	-	0,002	0,001	0,001	-

Таблица 2.2 – Химический состав порошка титана марки ПТОМ-1

Марка порошка	Массовая доля, %					
	Ti	N	C	H	Fe-Ni	Si
ПТОМ-1	основа	0,08	0,05	0,40	0,10	0,08

Таблица 2.3 – Химический состав алюминиевого порошка марки А-10-00

Марка порошка	Насыпная плотность, г/см ³ , не менее	Химический состав, %				
		Al, не менее	Примеси, не более			Влага, не более
			Fe	Si	Cu	
А-10-00	0,96	99	0,35	0,4	0,02	0,2

Таблица 2.4 – Химический состав порошка хрома марки ПХ1М

Марка порошка	Массовая доля, %							
	Cr	Si	Al	Fe	C	S	P	Cu
	не менее	не более						
ПХ1М	97,5	0,5	1,5	1,5	0,04	0,02	0,02	-

Таблица 2.5 – Химический состав порошка кобальта марки ПК-1

Марка порошка	Массовая доля, %						
	Co	Ni	Fe	O	Si	Cu	S
	не менее	не более					
ПК-1	99,93	0,4	0,45	0,300	0,020	0,040	0,008

Таблица 2.6 – Химический состав порошка меди марки С-01-00

Марка	Массовая доля, %				Влага, %, не более	Неметаллические примеси, %, не более
	Cu, не менее	Примеси, не более				
		Fe	Pb	Sn		
С-01-00	98,0	0,3	0,1	0,1	1,0	0,2

Таблица 2.7 – Химический состав порошка карбида кремния марки 54С

Марка	Массовая доля, %		
	SiC, не менее	Примеси, не более	
		Fe	C
54С	97,0	0,3	0,5

Таблица 2.8 – Химический состав порошка карбида вольфрама

Наименование	Порошок карбида вольфрама
Внешний вид	Темно-серый порошок
Химические свойства	Содержание W не менее 99,8%

Таблица 2.9 – Химический состав порошка карбида бора марки F1200

Обозначение зернистости	Массовая доля, %						
	B ₄ C	B общ	C общ	B ₂ O ₃	Si	Fe	N
	не менее			не более			
Карбид бора F1200	-	76,0	23,0	1,0	0,15	0,15	0,5

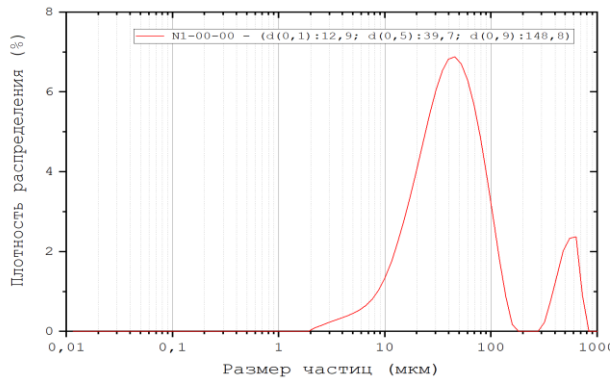
Таблица 2.10 – Химический состав порошка нитрида титана

Марка порошка	Массовая доля, %	
	Ti	N
Нитрид титана	77,4	22,6

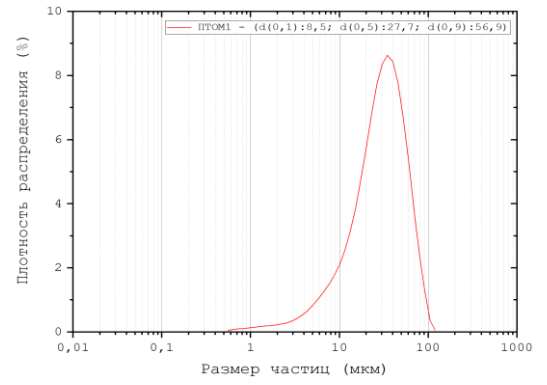
Таблица 2.11 – Химический состав порошка оксида алюминия

мас. %			
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
99,1	0,1	0,26	0,06

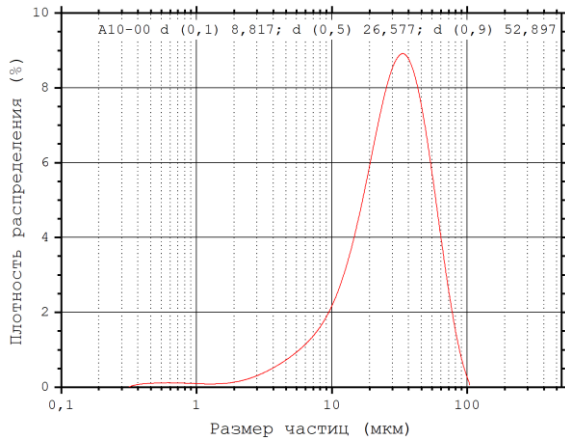
Методом динамического рассеяния света с помощью лазерного анализатора частиц Malvern Mastersizer 2000 проведен контроль гранулометрического состава металлических порошков. Результаты исследования показали, что фракционный состав порошков удовлетворяет требованиям к установке «Димет-403» (рисунок 2.1).



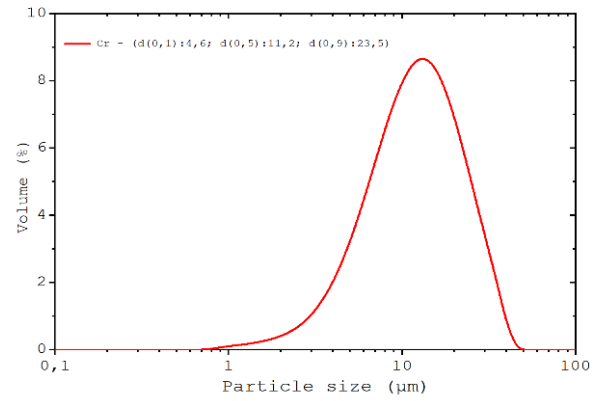
а



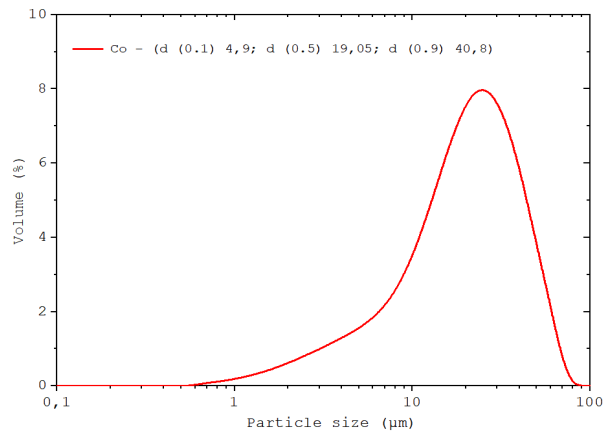
б



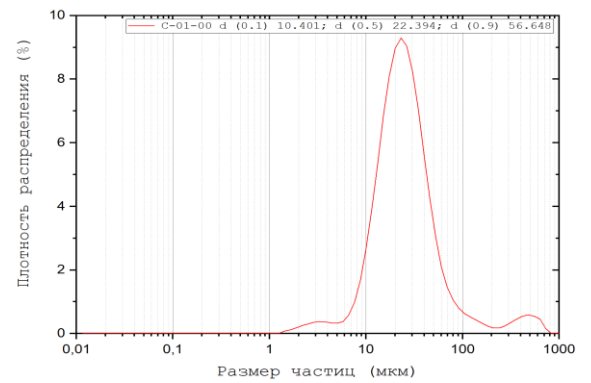
в



г



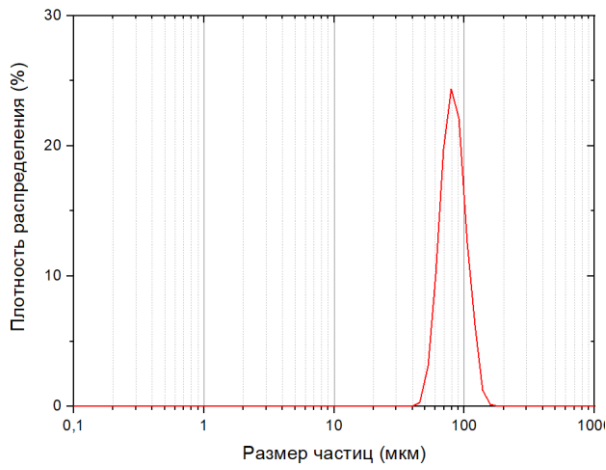
д



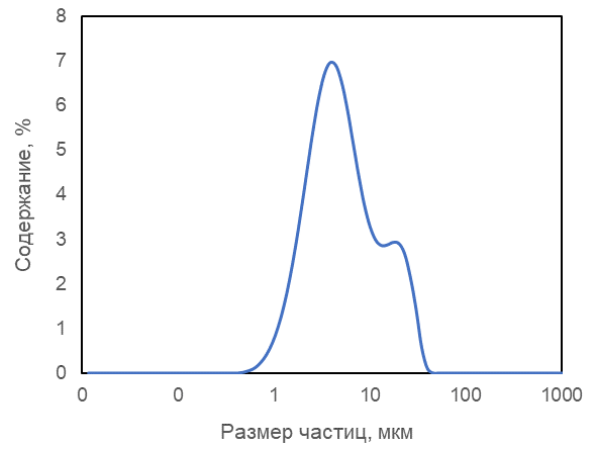
е

Рисунок 2.1 – Результаты гранулометрического анализа порошков: а – N1-0000, б – ПТОМ-1; в – А-10-00; г – ПХ1М; д – ПК-1; е – С-01-00

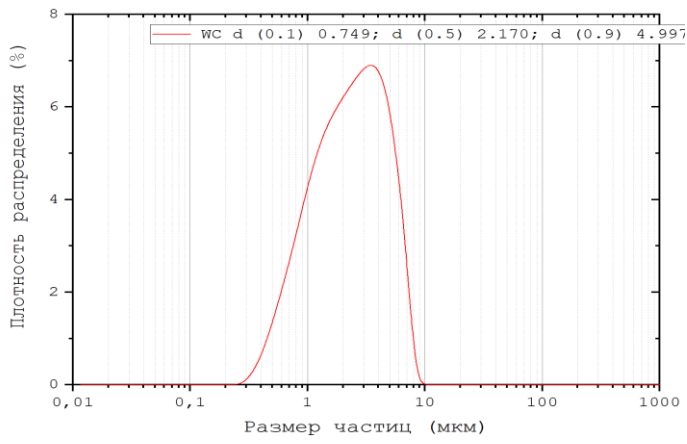
На рисунке 2.2 представлено гранулометрическое распределение порошков армирующего компонента.



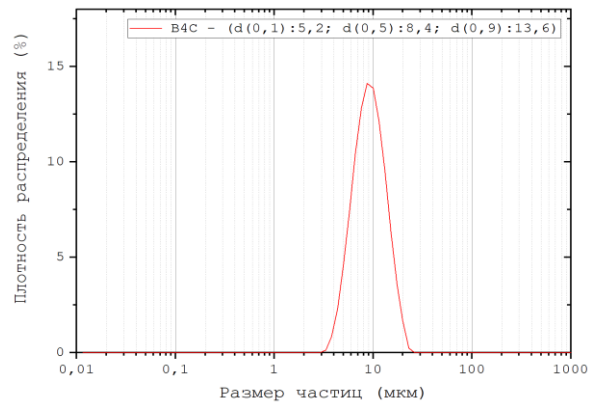
а



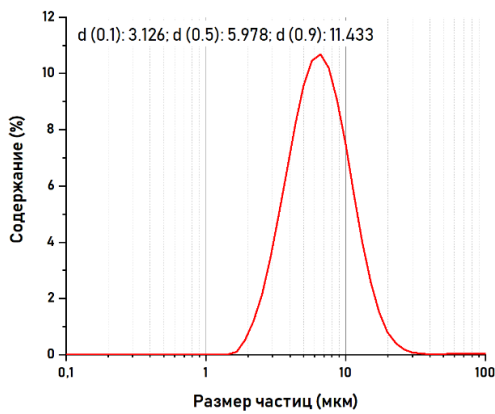
б



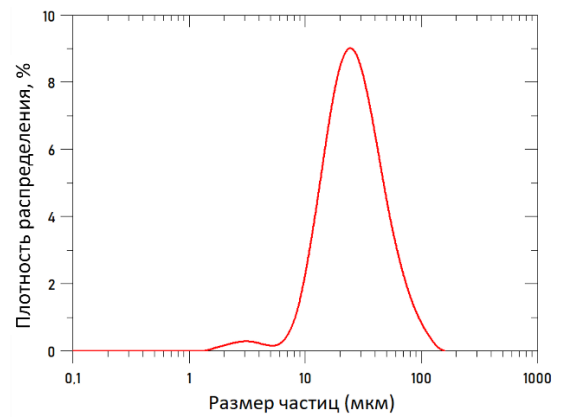
в



г



д



е

Рисунок 2.2 – Результаты гранулометрического анализа армирующих порошков: а – диоксид циркония, плакированный никелем (ПДЦН); б – карбид кремния; в – карбид вольфрама; г – карбид бора; д – нитрид титана; е – корунд

2.2 Вспомогательные материалы

Для получения прекурсорного покрытия методом холодного газодинамического напыления в качестве подложки использовались следующие материалы: Ст3, Сталь 20, 09Г2С, F460WArc, ВТ6.

Химический состав подложек приведен в таблицах 2.12 - 2.17.

Материал подложки выбирали исходя из того, что в основе составов большинства изделий машиностроения лежит железо, титан, алюминий, медь. Выбор толщины образцов был обусловлен требованием к достаточной жесткости образца, что исключало возможное отслоение покрытия в результате случайного изгиба подложки, либо в результате термического воздействия на нее.

Важным моментом, с точки зрения достижения высокой адгезионной прочности, является оптимальный выбор материала подложки, способа подготовки поверхности и материала покрытия. При подготовке подложки к напылению необходимо произвести пескоструйную обработку поверхности для получения ювенильной поверхности. В случае загрязнения поверхности органическими соединениями необходимо применить обезжиривающие и специальные средства очистки поверхности.

Для изготовления исследуемых образцов функциональных покрытий использовали подложки толщиной 8 мм или более.

Таблица 2.12 – Химический состав стали марки Ст3

Элемент	Fe	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
Содержание, мас. %	основа	0,14-0,22	0,05-0,17	0,4-0,6	До 0,3	До 0,05	До 0,04	До 0,3	До 0,3	До 0,08

Таблица 2.13 – Химический состав стали марки F460WArc

Элемент	Fe	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	N
Содержание, мас. %	основа	0,45	0,15-0,35	0,13-0,15	до 0,6-0,75	Не более 0,005	Не более 0,01	0,05-0,20	0,05-0,20	Не более 0,008

Таблица 2.14 – Химический состав стали марки Сталь 20

Элемент	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
Содержание, мас. %	0,17–0,24	0,17–0,37	0,35–0,65	до 0,3	до 0,04	до 0,035	до 0,25	до 0,3	до 0,08

Таблица 2.15 – Химический состав стали марки 09Г2С

Элемент	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	V	N	Cu	As
Содержание, мас. %	до 0,12	0,5–0,8	1,3–1,7	до 0,3	до 0,035	до 0,03	до 0,3	до 0,12	до 0,008	до 0,3	до 0,08

Таблица 2.16 – Химический состав стали марки 09Г2СА-А

Элемент	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	S	P
				не более				
Содержание, мас. %	Не более 0,090	1,30–1,70	0,50–0,70	0,25	0,30	0,25	0,005	0,010

Таблица 2.17 – Химический состав титана марки ВТ6

Элемент	Ti	Fe	C	Si	V	N	Al	Zr	O	H
Содержание, мас. %	86,45–90,9	до 0,6	0,1	0,1	3,5–5,3	0,05	5,3–6,8	0,3	0,2	0,015

2.3 Технологические процессы и оборудование

Для получения порошкового материала и нанесения функциональных композиционных покрытий использовалось следующее технологическое оборудование:

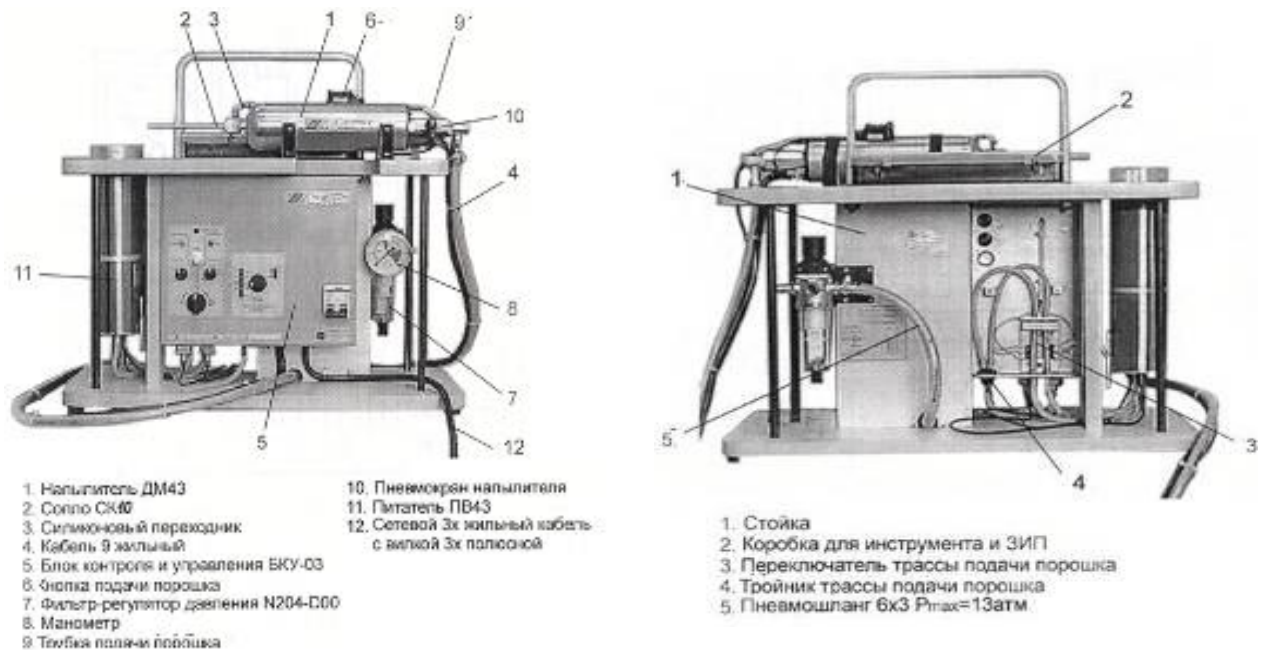
- «Димет-403» – установка для нанесения покрытий методом ХГДН, производитель ООО «ОЦПН», Россия;
- Kawasaki-FS003 – робот-манипулятор для автоматизации процесса нанесения покрытий, производитель Япония;

- диодный лазер PLD-6 – для обработки поверхности, производитель ООО НПП «Инжест», Россия;
- комплекс Factory – для лазерной обработки поверхности (ЛО), производитель ООО «Эксклюзивные решения», Россия;
- комплекс Optomes LENS 750 – Optomes, США;
- порошок смеситель Mixer-0.5 – для получения механической смеси порошков, Россия;
- Memmert V500 – сушильный шкаф для проведения термической обработки порошков;
- вакуумная печь NuberthermVHT 8/22 GR производитель Nubertherm GmbH, Англия.

2.3.1 Установка для нанесения покрытий методом ХГДН «ДИМЕТ-403»

Для нанесения покрытий из порошковых материалов методом ХГДН используется установка «Димет-403» (рисунок 2.3).

Согласно методу ХГДН частицы порошка ускоряют посредством их введения в поток транспортирующего газа.



а

б

Рисунок 2.3 – Внешний вид установки «Димет-403»

В качестве транспортирующего газа используется атмосферный воздух, прошедший через систему фильтров и осушитель.

Параметры установки «Димет-403»:

- давление в камере – 6 ати;
- расход воздуха – до 250 л/мин;
- потребляемая мощность – до 3,5 кВт;
- фракция используемых порошков – от 20 мкм до 60 мкм;
- расход порошкового материала – до 2,5 г/с.

2.3.2 Оборудование для автоматизации процесса напыления

Поскольку в определенных случаях требуется нанесение покрытий на детали различной формы и размеров, а также для точного контроля толщины напыляемого слоя, необходимо автоматизировать процесс напыления, что в данном случае достигается использованием робота-манипулятора Kawasaki-FS003 (рисунок 2.4).

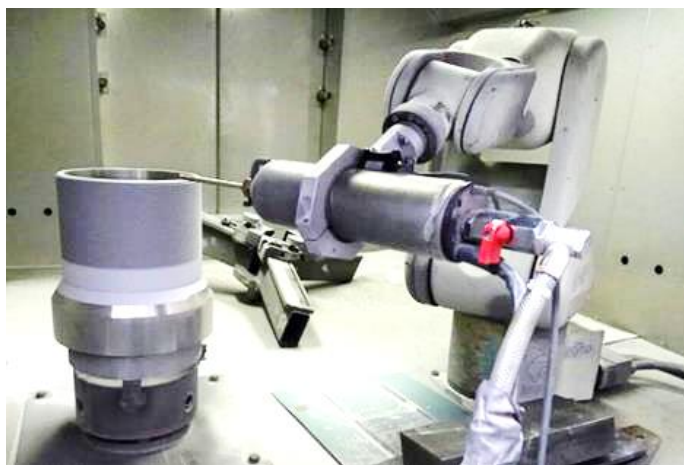


Рисунок 2.4 – Автоматизированный процесс напыления покрытия с использованием робота-манипулятора Kawasaki-FS003

Максимальный размер напыляемой детали ограничивается размерами робота, и при использовании робота-манипулятора Kawasaki-FS003 эта величина составляет порядка 600 мм. Роботизированный процесс напыления достигается при задании устройству соответствующей программы передвижения, которая учитывает такие параметры, как скорость движения, шаг смещения по осям, а также расстояние от среза сопла. Задание соответствующей программы (на языке программирования Delphi) осуществляется при помощи пульта управления.

Автоматизация процесса напыления при предварительной отработке режимов нанесения покрытий позволяет создавать защитные слои с контролируемым градиентом свойств при заданной заранее толщине покрытия.

Для реализации способа создания прекурсорного слоя методом ХГДН многокомпонентного состава была специально создана и применена специальная система дозаторов с пятью независимыми питателями. На рисунке 2.5 представлен модуль с созданной системой дозаторов. Данная система позволяет формировать прекурсорное покрытие из монометаллических порошков, смешивание которых осуществляется непосредственно в потоке газа. Это позволяет не готовить порошки смесей предварительно.



Рисунок 2.5 – Модуль установки с новой системой дозаторов

Принцип ее использования заключается в своевременном включении и отключении нужного питателя, а также заданном массовом расходе порошка.

2.4 Оборудование для проведения поверхностной лазерной обработки

2.4.1 Установка Optomec LENS 750

Для обработки поверхности использовалась установка Optomec LENS 750, предназначенная для реализации технологии селективной лазерной наплавки по технологии LENS (Laser Engineered Net Shaping) (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Внешний вид установки LENS 750

Лазерный луч мощностью до 500 Вт, с диаметром пучка 600 мкм и длиной волны 1070 нм, оплавляет поверхность подложки, образуя таким образом микроскопическую ванну жидкого расплава. Струей инертного транспортирующего газа в расплав вдувается порция металлического порошка. Разрешенный диаметр сферических порошков лежит в пределах $36\div 150$ мкм. Диаметр отверстий сопел равен 1,168 мм. Скорость расхода газаносителя устанавливается до 10 л/мин. Подача порошка - до 0,7 г/с. После смещения лазерного луча жидкий металл моментально затвердевает, а за счет введенного в расплав порошка на поверхности подложки появляется локальное утолщение. Таким образом, в результате методичного сканирования поверхности подложки лазерным лучом с одновременной инъекцией строительного порошка формируется первый и все последующие слои генерируемого объекта. Сканирование обеспечивает рабочий стол, который может перемещаться по осям X, Y и Z, вдоль каждой оси на 300 мм. Позиционная точность и воспроизводимость для каждой из осей – 0,25 мм с линейным разрешением 25 мкм, при этом скорость движения ~60 мм/с.

Установка LENS 750 оснащена оптоволоконным лазером Nd:YAG с длиной волны $\lambda = 1,064$ мкм и мощностью 500 Вт. Максимальный размер создаваемой детали $300 \times 300 \times 300$ мм. Средняя скорость выращивания объектов составляет 8 см³/час.

2.4.2 Комплекс Factory

Также для обработки поверхности использовалась установка Factory (рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 – Общий вид установки лазерного сплавления Factory

Установка обеспечивает следующие требования:

- объем построения: диаметр 170 мм, высота 140 мм;
- мощность лазерного источника 300 Вт;
- диаметр пятна лазера 35–100 мкм;
- толщина слоя построения 20–75 мкм;
- точность позиционирования платформы построения $\pm (2 \div 3)$ мкм;
- потребление инертного газа 5–15 л/ мин.

2.4.3 Комплекс ЛС-10

Для обработки поверхности использовалась установка ЛС-10, которая представляет собой оптоволоконный лазер мощностью 10 кВт (рисунок 2.8). Диаметр луча в фокусе составляет 100 мкм. Головка лазера установлена в роботе-манипуляторе, который обеспечивает скорость перемещения от 0,1 мм/с до 1000 мм/с.



Рисунок 2.8 – Лазер ЛС-10, установленный в робот-манипуляторе

2.4.4 Диодный лазер PLD-6

Диодный лазер PLD-6 имеет модульную структуру. Сорок лазерных модулей с адресным управлением и индивидуальной доставкой лазерного излучения по оптоволоконному жгуту в зону обработки имеют номинальную выходную мощность 6кВт. Пятно лазерного излучения в фокусе – прямоугольник 22×2 мм. При изменении положения оптической головки меняется соотношение сторон прямоугольника. Адресное управление модулями позволяет управлять профилем мощности лазерного излучения в зоне обработки.

При обработке поверхности прекурсорного покрытия полная мощность лазера составляла 1680 Вт и 1950 Вт, было использовано 12 точечных источников; максимальная облученность – $1,034 \times 10^4$ Вт/см². Источники расположены в два ряда по 6 шт. в каждом. Данная конфигурация диодов в лазере PLD-6 позволяет задавать различные мощности для каждого в отдельности. Это позволило получить распределение мощности, при котором на краях мощность тепловложения выше, чем в середине, что показано на рисунке 2.9. Это требуется для компенсации потерь тепла при рассеивании. По краям луча отвод тепла более интенсивный, чем в середине.

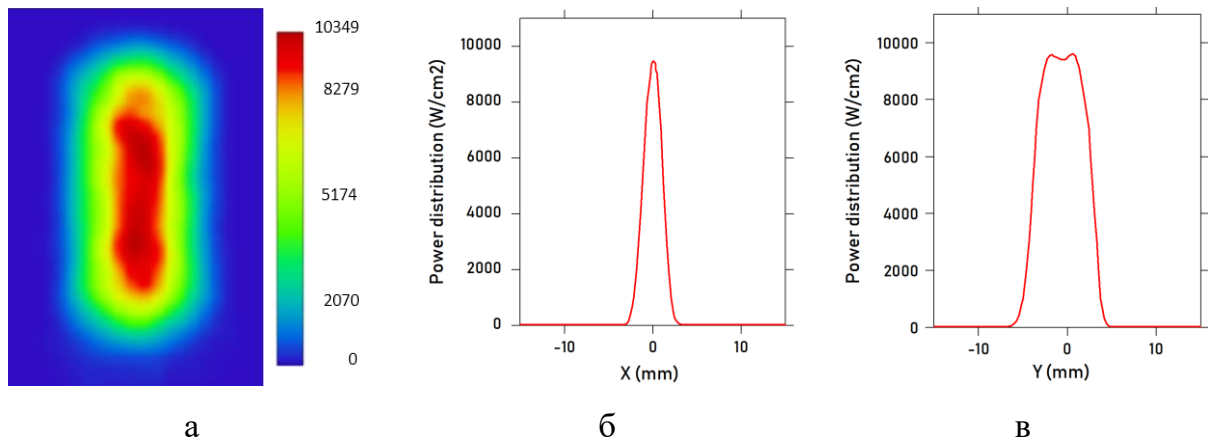


Рисунок 2.9 – Распределение мощности в луче. а – пятно контакта (по шкале отмечена мощность, Вт); б и в – проекция мощности по оси X и Y соответственно

2.5 Схема обработки покрытия лазером

Обработка поверхности подложки с прекурсорным покрытием на оптоволоконном лазере проводилась по различным схемам, одна из них представлена на рисунке 2.10. Мощность лазера составляла от 150 Вт до 400 Вт. Обработка проводилась в среде защитного газа.

При ЛО были использованы различные изменяемые режимы: скорость сканирования, шаг сканирования, количество слоев обработки (повторного сканирования лазером одной и той же области). Исследование различных режимов позволяет получить более широкие представления о влиянии режимов в процессе ЛО.

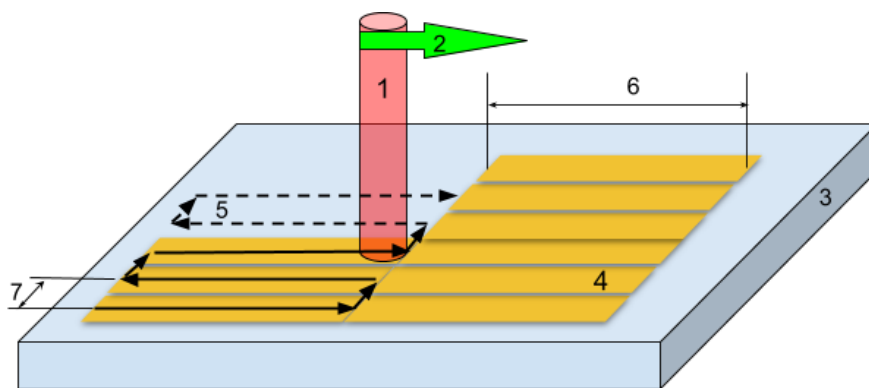


Рисунок 2.10 – Схема обработки лазером: 1 – лазерный луч, 2 – скорость, 3 – подложка, 4 – поверхность, обработанная лазером, 5 – траектория движения лазерного луча, 6 – ширина сканирования, 7 – шаг сканирования

Для обработки поверхности возможно создавать различные алгоритмы перемещения луча лазера в зависимости от того, какую энергию необходимо вложить.

Это в первую очередь будет зависеть от конфигурации и толщины детали, так как важной задачей при обработке является снижение температурного поля для предотвращения перегрева подложки.

2.6 Диагностическое оборудование и методики исследования

Для исследования порошковых материалов и функциональных композиционных покрытий использовалось следующее аналитическое и испытательное оборудование:

- Malvern Mastersizer 2000 – анализатор для определения гранулометрического состава порошков;
- Leica DM-2500 – оптический микроскоп для проведения металлографических исследований;
- Tescan VEGA 3 – растровый электронный микроскоп для проведения металлографических исследований;
- Tescan VEGA II – для проведения исследования рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) элементного состава порошков и функциональных покрытий;
- Rigaku Ultima IV – дифрактометр для определения рентгеноструктурного качественного и количественного фазового анализа порошков и покрытий;
- Микротвердомер НаноСкан-3D;
- ПМТ-3М – микротвердомер;
- AFFRI – микротвердомер;
- Instron 1000 – для определения адгезионной прочности покрытий;
- 2168 УМТ – установка для определения коэффициента трения и интенсивности изнашивания;
- в качестве вспомогательного оборудования аналитические весы ANDGH-252.

2.6.1 Гранулометрический анализ

Гранулометрический состав исходных порошков исследовался на лазерном анализаторе Malvern Mastersizer 2000, принцип работы которого основан на использовании метода гранулометрического анализа в соответствии с ГОСТ Р 8.777-2011 «Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения». Установка состоит

из оптического модуля, двух модулей диспергирования (Hydro S и Scirocco 2000) и персонального компьютера с программным обеспечением Mastersizer 2000.

Интенсивность света, рассеянного частицами, определяется их размерами и оптическими характеристиками. Свет, рассеянный частицами на различные углы, регистрируется многоэлементным фоточувствительным детектором. Регистрируемая дифракционная картина (пространственное распределение) называется индикатрисой (диаграммой) рассеяния образца. На основании измеренного распределения интенсивности, с использованием теории светорассеяния, разработанной в начале XX века, осуществляется восстановление функции распределения частиц по размерам. Поскольку прибор измеряет множество частиц, а не единичные частицы, то в зоне измерения анализатора (например, для частиц размерами порядка 10 мкм) во время измерения находятся тысячи частиц, что определяет высокую статистическую значимость получаемых результатов.

Достоинства системы Mastersizer 2000:

- 1) измерение размеров частиц в диапазоне от 0,02 мкм до 2000 мкм;
- 2) различные модули диспергирования и подачи образца, поддерживающие технологию автоматического распознавания, для работы с суспензиями, эмульсиями и сухими порошками;
- 3) использование модульной конструкции обеспечивает быстрый и легкий переход между различными видами измерений;
- 4) автоматическое управление процессом диспергирования упрощает работу оператора и повышает воспроизводимость и точность результатов;
- 5) используется система Стандартных Протоколов Измерений (SOP), упрощающая разработку методик измерения и их перенос на другие рабочие места;
- 6) использование системы Autosampler 2000 позволяет проводить круглосуточные измерения в автоматическом режиме без участия оператора;
- 7) программное обеспечение позволяет: создавать базу данных измерений с возможностью последующей обработки данных и их экспорта в другие приложения, разрабатывать стандартные протоколы измерений при помощи соответствующего Мастера, создавать собственные формы отчетов, использовать имеющуюся базу данных оптических характеристик различных веществ.

2.6.2 Рентгенофлуоресцентный анализ

Исследование элементного химического состава рентгенофлуоресцентным методом проводилось на установке Thermo Niton XL3t.

Версия экспресс-анализаторов металла с геометрически оптимизированным дрейфовым кремниевым детектором большой площади поверхности Niton XL3t GOLDD обеспечивает сверхбыстрое одновременное определение элементов от Mg до U, а также определение легких элементов (Mg, Al, Si, P, S) в сплавах металлов, включая алюминиевые сплавы, а также в геологических образцах и почвах, пластиках и других образцах. Применение технологии автоматического выбора фильтров первичного излучения (до 5 фильтров) и автоматического контроля параметров излучения позволяет оптимизировать параметры излучения для достижения максимальной чувствительности по каждому определяемому элементу, включая легкие элементы. Форм-фактор анализаторов серии XL3t обеспечивает возможность геометрической оптимизации системы трубка-образец-источник с минимальным зазором между образцом и детектором. Встроенная цифровая видеокамера для отображения на экране дисплея площадки измерения с опцией коллиматора (SmallSpot) позволяет производить точечные прицельные измерения отдельных участков образцов, вкраплений, участков металлизации, сварных швов. Диаметр пятна измерения в режиме SmallSpot составляет 3 мм. Производительность – точный анализ химического состава металла: от 3 с до 15 с.

2.6.3 Оптическая микроскопия

Исследование микроструктуры образцов проводилось на оптическом микроскопе Leica DM-2500 с возможностью вывода изображения на экран компьютера. Лабораторный микроскоп Leica DM-2500 оснащен осветителем 100 Вт, который позволяет комфортно работать с фазовым контрастом, поляризацией и ДИК (дифференциально-интерференционный контраст), а также со сложными образцами, например, нестандартной толщины.

Конденсор лабораторных микроскопов Leica имеет цветовую маркировку оптимальных значений апертурной диафрагмы для каждого увеличения.

2.6.4 Электронная микроскопия

Исследования поверхности образцов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром X-Max, отличительными особенностями которого являются высокие электронно-оптические свойства, немерцающее цифровое изображение отличного качества, мощное программное обеспечение для управления микроскопом и оцифровкой изображений с разрешением до 8192×8192 пикселей. Уникальная конструкция электронно-оптической колонны с четырьмя линзами позволяет использовать оптическую систему в различных режимах.

Оценить характер и степень армирования или плакирования полученных композиционных наноструктурированных порошковых материалов можно наблюдая их поверхность.

2.6.5 Теплофизические исследования

Теплофизические исследования порошковых смесей и покрытий выполнены на приборе синхронного термического анализа (СТА) STA 449 F1 Jupiter® производства фирмы Netzsch-Geraetebau GmbH, реализующей метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с одновременной регистрацией изменения веса образца исследуемого материала методом термогравиметрии (ТГ). Измерения проводились в атмосфере гелия с использованием корундовых тиглей по режиму нагрев – охлаждение со скоростью 10–20°С/мин.

2.6.6 Рентгеноспектральный микроанализ

Для исследования элементного состава порошков и функциональных покрытий был привлечен растровый электронный микроскоп (РЭМ) Tescan Vega II с приставкой энергодисперсионного микроанализатора Inca X-Max, в соответствии с методикой МВИ №06-206-09 (ФР.1.27.2009.06308) «Методика рентгеноспектрального микроанализа элементного состава структурных составляющих материалов».

Построение РЭМ-изображений возможно благодаря построчному сбору сигнала с датчиков детекторов электронов. Для регистрации электронов разной природы РЭМ оборудован детекторами вторичных (SE) и обратно-рассеянных электронов (BSE).

Вторичные электроны – это электроны, эмитированные поверхностью образца при взаимодействии с ней первичного электронного пучка. Вторичные электроны обыкновенно обладают широким спектром энергий. Обратно-рассеянные электроны (или отраженные электроны) отличаются природой своего происхождения, они являются электронами первичного пучка, испытавшими акты упругого и неупругого рассеяния на атомных ядрах исследуемого вещества. Обратно рассеянные электроны несут информацию с большего по глубине слоя, информацию о композиционном контрасте поверхности изучаемого объекта.

Метод РСМА, входящий в РЭМ, основан на регистрации и обработке характеристического рентгеновского излучения с поверхности образца во время взаимодействия с ней электронного пучка. Поскольку спектр характеристического рентгеновского излучения для каждого химического элемента индивидуален, анализ РСМА дает информацию о локальном химическом составе изучаемых поверхностей, а также при необходимости о распределении химических элементов по поверхности анализируемого участка.

Приближенная оценка доли занимаемого включениями объема в образце, производилась путем экстраполяцией вычисленных значений их относительной площади на электронных изображениях.

2.6.7 Анализ фазового состава

Для проведения рентгеноструктурного качественного и количественного фазового анализа порошков и функциональных покрытий использовался многофункциональный рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV, зарегистрированный в Государственном реестре средств измерений под № 44964-10. Дифрактометр снабжен комплексом управляющих программ и обрабатывающим комплексом PDXL (X-ray Powder Diffraction Software) с базой порошковых дифракционных стандартов PDF-2 от 2008 года.

Нормативная документация, использованная при испытаниях:

«Методика анализа фазового состава конструкционных наноматериалов методом рентгеновской дифрактометрии», свидетельство об аттестации № 01.00225/206-03-2011 от 20.05.2011 г., регистрационный код ФР.1.31.2011.10209

Лицензионная база порошковых дифракционных стандартов PDF-2 (Powder Diffraction File) от ICDD (International Centre for Diffraction Data) от 2008 г.

Лицензия №78.01.10.002.Л.000123.06.08 от 16.06.2008 г. на осуществление деятельности в области использования источников ионизирующего излучения (генерирующих), выданная Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека управлением Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по городу Санкт-Петербургу (бессрочная).

Свидетельство об утверждении типа средств измерений JP.C.31.004.A № 40502 от 10.09.2010 г. ГР 44964-10. Свидетельство о поверке № 242/2191-2014.

2.6.8 Микротвердомер НаноСкан-3D

НаноСкан-3D предназначен для комплексного исследования механических свойств в диапазоне нагрузок до 100 мН методами индентирования и склерометрии, а также для исследования рельефа поверхности в режиме полуконтактной сканирующей зондовой микроскопии. Отличительной особенностью прибора является высокая степень автоматизации проводимых измерений. Управляющее программное обеспечение позволяет сконфигурировать практически любой набор измерительных процедур, после чего заданная последовательность испытаний выполняется без участия оператора.

2.6.9 Измерение микротвердости

Исследование образцов для измерения твердости материалов проводилось путем вдавливания алмазного наконечника с диапазоном нагрузки от 0.0196 до 4.9 Н (от 0.002 до 0.5 кгс), с увеличением твердомера 130х, 500х, 800х и комплектом гирь Ю-42.82.462 по ГОСТ 12.2.007.0-75 на следующем оборудовании:

- микротвердомер ПМТ-3М;
- микротвердомер AFFRI.

Измерения проводятся на плоской, гладкой, свободной от посторонних веществ, загрязнений и включений поверхности. Поверхность после окончательной обработки должна обеспечивать точное измерение длины диагоналей отпечатков. Шероховатость испытываемой поверхности изделия (образца) не должна быть грубее $R_a=0,32$ мкм, определяемой по ГОСТ 2789-73 «Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики». Место отбора шлифов из исследуемого образца выбирается на основании результатов визуального (невооруженным глазом или с помощью лупы) осмотра поверхности.

Для получения наиболее точного результата измерения твердости нагрузка должна быть по возможности максимальной. На стороне образца, противоположной испытываемой, после нанесения отпечатка не должно быть следов деформации материала, заметных невооруженным глазом. Испытуемый образец должен быть запрессован в оправку, которая размещается на жесткой опоре. Поверхность опоры должна быть ровной и без следов смазки. Испытуемый образец должен неподвижно лежать на опоре, его перемещение во время измерения недопустимо.

Во время испытания приводят наконечник в контакт с поверхностью испытываемого образца и увеличивают нагрузку в направлении, перпендикулярном к поверхности, без рывков или вибрации, пока прикладываемая нагрузка не достигнет определенной величины.

Микротвердость измеряется вдавливанием алмазной пирамидки и анализом отпечатка. Выбор участка для испытания микротвердости и определение размеров отпечатка производят под микроскопом, затем по специальным таблицам пересчитывают на так называемое число твердости – отношение нагрузки к площади поверхности отпечатка пирамидки.

Вышеперечисленные приборы для определения микротвердости обеспечивают возможность выбора участка микроструктуры, где будет произведено вдавливание; благодаря малым размерам отпечатка можно измерять микротвердость отдельных фаз или даже отдельных зерен.

Измерение микротвердости производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 «Металлы и сплавы. Измерения твердости по Виккерсу».

2.6.10 Измерение коэффициента трения

Испытания экспериментальных образцов покрытий на износостойкость проводились на установке УМТ-2168. Данная установка позволяет проводить испытания по схеме вращения «кольцо-кольцо». На рисунке 2.11 представлены образцы в процессе испытания с применением охлаждения водой.

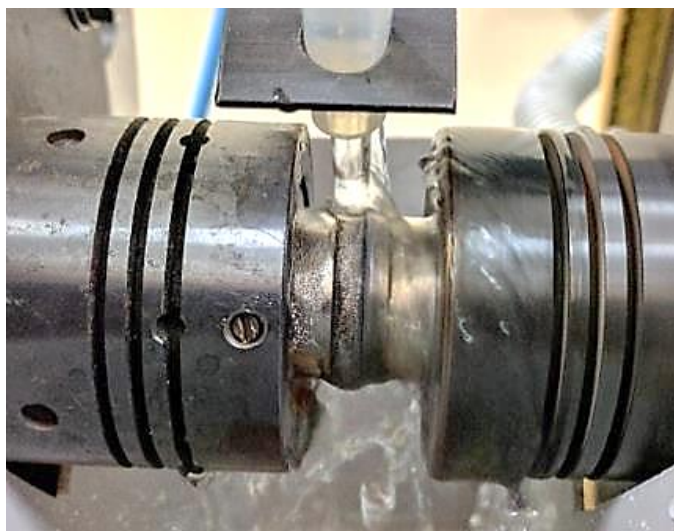


Рисунок 2.11 – Внешний вид исследуемых образцов в процессе испытания на установке УМТ-2186

Были проанализированы несколько схем и выбрана схема «кольцо-кольцо» при вращательном движении.

Подготовка образцов проводится на следующем оборудовании:

- шлифовально-полировальный станок с регулируемой скоростью вращения Struers Laborol-5 с полуавтоматическим вращателем образцов LaboForce-1;
- электронные весы НТР-120СТ с датчиком TuningFork акустического типа (ММТS-технология), диапазоном взвешивания от 0,01 г, до 120 или более при дискретности не более 0,0001 г, ценой поверочного деления не менее 0,001 г и классом точности по ГОСТ 24104-2001 специальный (I);
- машина трения 2168 УМТ.

Перечень показателей, количественно выражающих оцениваемую характеристику:

- нагрузка;
- скорость скольжения;
- время испытания;

- путь трения;
- интенсивность изнашивания, г/км.

Расчетные соотношения и формулы, по которым рассчитывают оцениваемые показатели:

$$I = \frac{m_2 - m_1}{t \times V} \quad (1)$$

где:

I – интенсивность изнашивания (г/км);

m_1, m_2 – масса образца (г) до и после испытания;

t – время испытания (сек);

V – линейная скорость образца (м/с).

Технические характеристики машины трения 2168 УМТ сведены в таблицу 2.18.

Таблица 2.18 – Технические характеристики 2168 УМТ

Тип силоизмерителя	пневматический
Предел измерения нагрузки	5000 Н
диапазон I	от 200 до 1000 Н
диапазон II	от 1000 до 5000 Н
Привод машины	электромеханический с плавным регулированием частоты вращения
вращение:	кольцо-кольцо
Диапазоны измерения частоты вращения	
шпинделя	кривошипа
диапазон I – от 15 до 150 мин ⁻¹	от 6 до 60 мин ⁻¹
диапазон II – от 30 до 300 мин ⁻¹	
диапазон III – от 150 до 1500 мин ⁻¹	
диапазон IV – от 300 до 3000 мин ⁻¹	

Схема и размеры контактной пары образцов для ускоренных ресурсных испытаний представлены на рисунке 2.12.

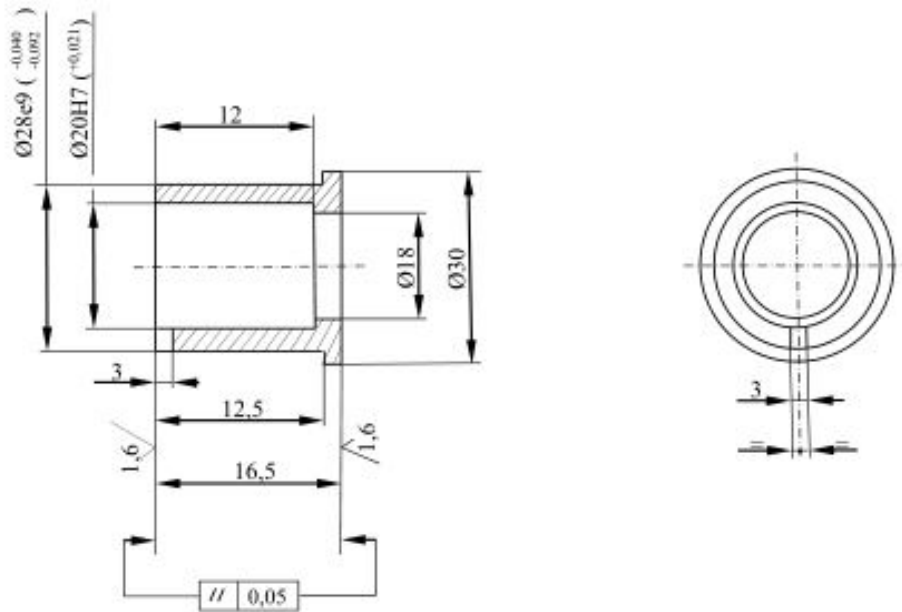


Рисунок 2.12 – Размеры образца для испытаний по схеме «кольцо-кольцо»

В процессе каждого испытания контролируются:

F_N – нагрузка узла трения;

ω – частота вращения;

t – продолжительность работы на заданном нагрузочном режиме.

Во время испытаний непрерывно регистрируются и записываются на персональный компьютер момент трения и нагрузка F_N . По усредненным за время испытаний t при данной нагрузке F_N значениям момента трения M_{cp} определяются:

Средний коэффициент трения:

$$f_c = \frac{M_{cp}}{0.5DF_N} \quad (2)$$

f_c – средний за испытание коэффициент трения.

2.6.11 Оценка стойкости к сухому трению

Для оценки стойкости к сухому трению был использован стандарт ASTM G65 «Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus». На рисунке 2.13 а приведена схема установки для испытаний. Образцы перед и после испытаний взвешивались на аналитических весах с классом точности 0,0001 г.

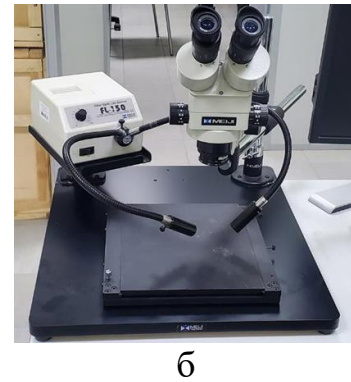
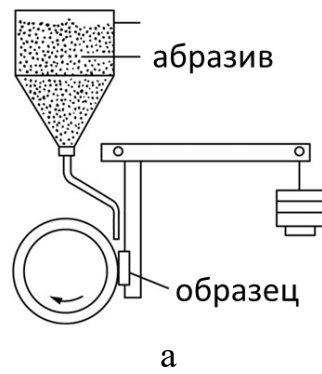


Рисунок 2.13 – Схема установки для испытаний образцов на стойкость к сухому трению (а); макростенд (б)

Внешний вид образцов после испытаний фиксируется при помощи макростенда с увеличением $\times 3$ (рисунок 2.13 б).

2.6.12 Оценка стойкости к гидроабразивному износу

Лабораторная оснастка для проведения исследований на гидроабразивную представляла собой замкнутый контур, поток в котором создавался за счет расположенного в нижней части установки насоса. Объем испытательного раствора составлял 25 литров. Внешний вид установки приведен на рисунке 2.14.

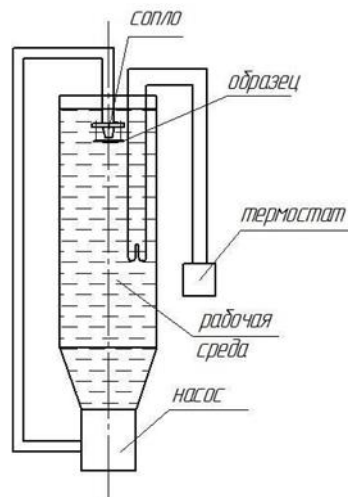


Рисунок 2.14 – Схема установки для проведения испытаний по оценке гидроабразивной стойкости материалов

За счет естественного нагрева испытательной среды при работе, возможно проведение испытаний при повышенных температурах. В случае проведения испытаний

при комнатной температуре используется дополнительный охлаждающий контур. В описанных ниже испытаниях температура составляла +23°C.

В качестве абразива использовался песок с фракцией 0,5–1,0 мм. Концентрация абразива на 25 литров раствора составляла 2,5 г/л. Скорость потока составляла – 8,5 м³/час. Оценка степени износа производилась гравиметрическим методом. Потеря массы измерялась на лабораторных аналитических весах с классом точности 0,0001 г. Длительность одного цикла испытаний составляла 30 минут. После испытаний внешний вид образцов фиксировался с использованием макростенда.

2.6.13 Электрохимические исследования

Испытания проводили с помощью потенциостата VersaStat Princeton Applied Research, оснащенного специализированным ПО, позволяющим задавать различные циклы испытаний, скорости развертки и производить испытания в потенциодинамическом режиме.

Электрохимические испытания проводили в открытой ячейке, общий вид и схема которой представлены на рисунке 2.15. В качестве электрода сравнения был использован хлорсеребряный электрод (х.с.э.), а в качестве вспомогательного – платиновый электрод.

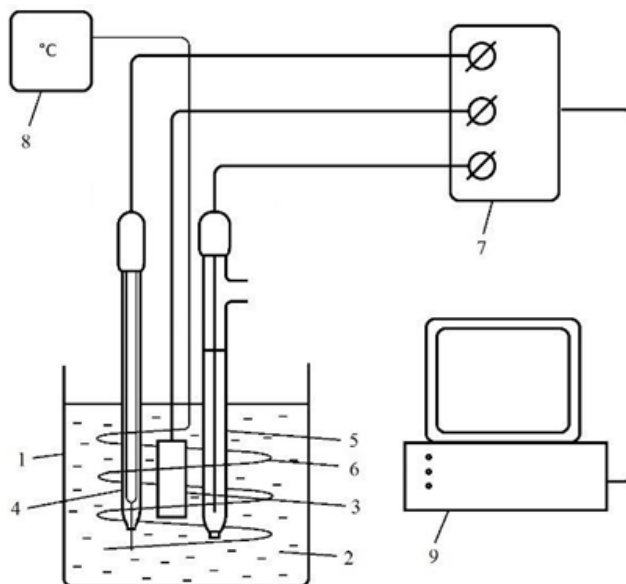


Рисунок 2.15 – Схема электролитической ячейки: 1 – резервуар, 2 – электролит, 3 – рабочий электрод – исследуемый образец, 4 – вспомогательный платиновый электрод, 5 – электрод сравнения (х.с.э.), 6 – обмотка нагревателя, 7 – потенциостат, 8 – термостат, 9 – компьютер с ПО

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

В качестве рабочего электролита использовали 15% раствор хлорида натрия NaCl, приготовленный на дистиллированной воде, с естественным pH 6,2. Данный раствор является стандартным электролитом для проведения электрохимических измерений титановых сплавов. Все испытания проводили при заданной постоянной температуре $40 \pm 1^\circ\text{C}$. Для нагрева ячейки использовали циркуляционный термостат LOIP LT-217b.

Полученные образцы припаивали к токоотводу в виде медной проволоки. Затем не исследуемые части каждого образца изолировали термостойким лакокрасочным покрытием таким образом, чтобы площадь исследуемой поверхности составила $\sim 1 \text{ см}^2$. Перед испытанием поверхность образцов обезжиривали с использованием спиртосодержащего раствора и ацетона.

После погружения исследуемого образца в испытательную ячейку с электролитом подключали клеммы потенциостата и измеряли равновесный потенциал коррозии $E_{кор}$ в течение 3300 с. Далее проводили анодную поляризацию в потенциодинамическом режиме в интервале потенциалов от -200 до 2000 мВ относительно потенциала коррозии $E_{кор}$ со скоростью развертки $0,16 \text{ мВ/с}$ и получали поляризационную кривую. Значения потенциалов пересчитывали с х.с.э. на н.в.э.

По полученным кривым графическим методом определяли потенциалы коррозии $E_{кор}$ и плотности тока коррозии $j_{кор}$, по которым рассчитывали скорости коррозии. Если образец проявлял пассивность, то дополнительно определяли потенциал питтингообразования $E_{пит}$.

Потенциал коррозии определяли по полученному при разомкнутой цепи до начала поляризации графику зависимости «потенциал – время» как потенциал, установившийся к концу 55 минут.

Для определения плотности тока коррозии $j_{кор}$ поляризационную кривую строили в логарифмических координатах. Затем к линейному участку анодной ветви поляризационной кривой строили касательную по двум точкам, находящимся на кривой при эмпирически подобранных потенциалах. Далее полученную по двум точкам прямую экстраполировали до значения $E_{кор}$ и определяли плотность тока коррозии $j_{кор}$ при значении равновесного потенциала коррозии $E_{кор}$ (рисунок 2.16).

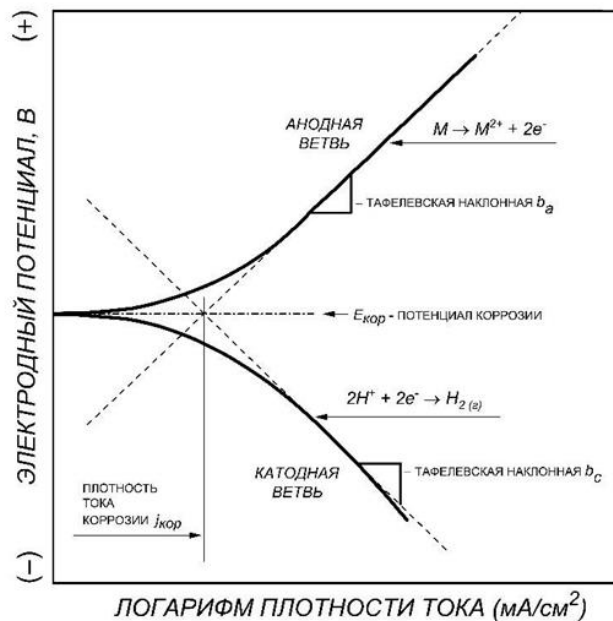


Рисунок 2.16 – Построение тафелевской прямой (касательной) линейному участку анодной ветви

На основании полученных значений плотности тока коррозии рассчитывали теоретическую скорость коррозии по формуле, выведенной из законов электролиза Фарадея [в соответствии с ASTM G59 и G102]:

$$СК = K_1 \frac{j_{кор}}{\rho} \text{ ЭВ} \quad (3)$$

где СК – скорость коррозии, мм/год; K_1 – поправочный коэффициент, $j_{кор}$ – плотность тока коррозии, мкА/см², ρ – плотность исследуемого материала, г/см³, $K_1 = 3,27 \times 10^{-3} \frac{\text{мм} \cdot \text{г}}{\text{мкА} \cdot \text{см} \cdot \text{год}}$. Эквивалентный вес ЭВ рассчитывается по формуле

$$\text{ЭВ} = \frac{1}{\sum \frac{n_i g_i}{W_i}}, \quad n_i \text{ – валентность } i\text{-го элемента, } W_i \text{ – атомный вес } i\text{-го элемента, } g_i \text{ – массовая}$$

доля i -го элемента. Так как химический состав полученных пластин был не известен, то ЭВ принимали усредненным для исследуемого материала подложки или покрытия и выбирали его значение в соответствии с ASTM G102.

Потенциал питтингообразования $E_{пит}$ определяли графическим методом по полученным линейным и логарифмическим поляризационным кривым как потенциал, при котором начинался резкий рост плотности тока после пассивной области, что говорило о пробое пассивной пленки и образовании стабильных питтингов.

Коррозионная стойкость материала тем выше, чем больше (положительнее) значение потенциала пробоя (питтингообразования) $E_{пит}$ (согласно ГОСТ 9.912-89).

2.7 Моделирование процесса нагрева при лазерном воздействии

Метод конечных элементов является наиболее часто применяемым численным подходом для исследования распределения температуры и размера ванны расплава в процессе плавления и затвердевания материалов. Модели строились с использованием коммерческого программного обеспечения Comsol Multiphysics 5.4, используя модуль «Теплопередача». Элементы сетки имеют тетраэдрическую форму, рисунок 2.17. Так как большинство процессов происходят на верхней поверхности модели, где излучение лазера взаимодействует с веществом, то в данной области элементы сетки имеют минимальный размер. Размер элементов выбирается в зависимости от размеров диаметра лазерного луча. Максимальная длина элемента не превышает 0.2 диаметра лазерного луча на верхней поверхности модели. Переход от высокой дискретизации сетки (на верхней поверхности) к низкой осуществляется плавно, чтобы улучшить сходимость решения.

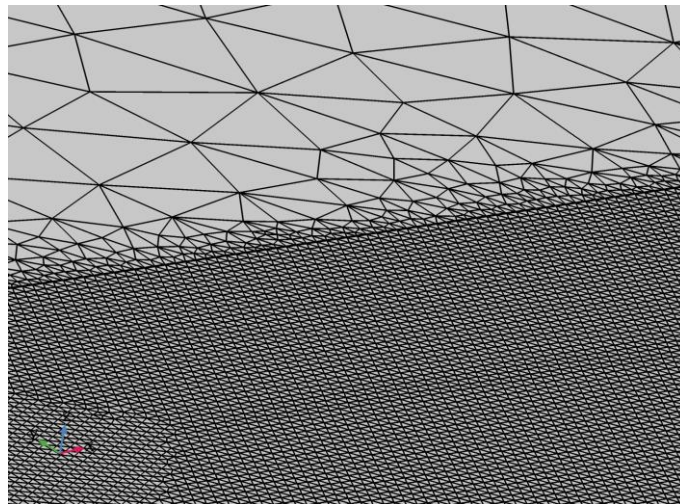


Рисунок 2.17 – Элементы сетки

В общем случае передача тепла может быть описана уравнением теплопроводности:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla} T) \right) = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) \quad (4)$$

где ρ – плотность материала, C_p – тепло емкость, T – температура, \vec{u} – вектор скорости движения жидкости, k – теплопроводность.

Лазерный источник представлен источником тепла с распределением Гаусса, которое математически можно представить в виде:

$$Q_{in} = \frac{2PA}{\pi r^2} \exp\left(-\frac{2(x-vt)^2 + y^2}{r^2}\right) \quad (5)$$

где P – мощность лазера, A – коэффициент поглощения энергии лазера, r – радиус лазерного луча, v – скорость движения лазерного луча.

Начальные условия модели включают однородное температурное поле по всему образцу до включения лазера, которое описывается как:

$$T(x, y, z, t)_{t=0} = 293 \text{ K} \quad (6)$$

На верхней поверхности задано граничное условие конвекции, которое описывает конвективный теплообмен и определяется следующим образом:

$$Q_k = \alpha(T_w - T_0) \quad (7)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, T_w – температура поверхности, T_0 – температура окружающей среды.

Граничное условие конвекции определено для всех внешних поверхностей.

На верхней поверхности модели задано граничное условие радиации. Оно описывает радиационный теплообмен и определяется следующим образом:

$$Q_s = \sigma \varepsilon (T_w^4 - T_0^4) \quad (8)$$

где σ – константа Стефана-Больцмана, ε – коэффициент поглощения поверхности, T_w – температура поверхности, T_0 – температура окружающей среды.

С учетом формул (5, 6, 7, 8) все входные и выходные тепловые потоки на верхней поверхности можно записать следующим образом:

$$-k \frac{\partial T}{\partial z} = Q_{in} - \alpha(T_w - T_0) - \sigma \varepsilon (T_w^4 - T_0^4) \quad (9)$$

Фазовый переход плавления учитывается с использованием энтальпийного метода. Удельная теплота плавления учитываются в уравнении теплоемкости.

$$C_p^{eq} = C_p + D_m L_m \quad (10)$$

где C_p – теплоемкость, как функция зависимости от температуры, L_m – удельная теплота плавления, D_m – ф-я Гаусса, нормированная вокруг температуры плавления T_m :

$$D_m = \frac{\exp\left(-\frac{(T-T_m)^2}{\Delta T}\right)}{\sqrt{\pi \Delta T^2}} \quad (11)$$

где ΔT – интервал сглаживания, равный 50 К.

В данной модели сделаны следующие допущения для дальнейшего упрощения процесса лазерной обработки:

- 1) Лазерный нагрев задается с помощью поверхностного источника тепла.
- 2) Предполагается, что порошковый материал представляет собой сплошную среду.

- 3) Коэффициент поглощения энергии лазера постоянен.
- 4) Испарение и взаимодействие твердого тела, и газа не учитываются.

В процессе нагрева и охлаждения теплофизические свойства материалов изменяются, так как они зависят от температуры. В модели имеется возможность задавать такие свойства, как теплопроводность, теплоемкость, плотность, как функции от температуры. Также перед запуском расчета можно изменять значения параметров процесса, такие как мощность, скорость сканирования, диаметр лазерного луча, шаг штриховки, размеры образца и толщина покрытия (таблица 2.19). Время расчета изменяется автоматически.

Таблица 2.19 – Варьируемые параметры процесса

Parameters			
Name	Expression	Value	Description
P	600[W]	600 W	мощность лазера
vv	20 [mm/s]	0.02 m/s	скорость сканирования
beam	0.1[mm]	1E-4 m	диаметр пучка
hh	0.1 [mm]	1E-4 m	шаг штриховки
D_s	0.25 [mm]	2.5E-4 m	толщина поверхностного слоя
L	5 [mm]	0.005 m	длина образца
W	1 [mm]	0.001 m	ширина образца
D	0.6 [mm]	6E-4 m	высота образца

С помощью свойства Deposited Beam Power реализована возможность задавать различные режимы сканирования (однонаправленный, двунаправленный, чересстрочный), а также количество проходов лазерного луча по образцу. В результате расчета можно получить нестационарные распределения температур по всему объему образца.

С применением указанного программного обеспечения были проведены расчеты для следующих систем «покрытие/подложка» – Al/Ст3 и Ni/ВТ6. Для этого была создана модель, представленная на рисунке 2.18.

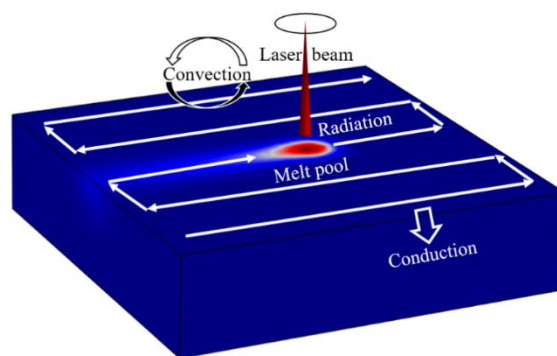


Рисунок 2.18 – Схема процесса перемещения лазерного луча

МКЭ является наиболее часто используемым численным подходом для анализа температурного профиля и размера ванны расплава во время плавления и затвердевания материалов. Настоящая модель включает в себя модуль Heat Transfer, который решается с помощью модуля, зависящего от времени. Сеточные элементы имеют тетрагональную форму. Верхняя часть имеет относительно большее значение. Сетка этой части выполнена с помощью очень мелкой сетки с максимальным размером элемента 15 микрон. На остальных участках модели сетка относительно грубая с максимальным размером элемента 0,2 мм. Результаты изменяются менее чем на 1 % при использовании более мелкой сетки. Такой размер элементов сетки был выбран как оптимальный, так как он обеспечивает максимальную точность при минимальном времени расчета.

Основная идея расчета нагрева заключается в определении параметров лазерной обработки, которые должны обеспечивать достаточный нагрев прекурсорного покрытия и подложки с образованием ванны расплава требуемой толщины, т.е. ванна расплава должна содержать необходимое количество компонентов. Например, зная толщину (X) прекурсорного монометаллического слоя (Me_1) и глубину проплавления (Y) подложки (Me_2) мы получим состав в переплавленном слое Me_1xMe_2y . Таким образом варьируя толщиной прекурсорного покрытия и глубиной проплавления мы можем управлять составом и толщиной обработанного слоя. При этом необходимо избегать высокого нагрева ванны расплава – избегать температур испарения.

2.7.1 Примеры расчета нагрева

На рисунке 2.19 представлен пример расчета параметров лазера при лазерной обработке для получения состава 50%Ni-50%Ti на подложке из титана с применением

прекурсорного слоя никеля. Горизонтальными пунктирными линиями отмечены граничные области температур (температура кипения никеля и температура плавления титана), за которые выходить не желательно.

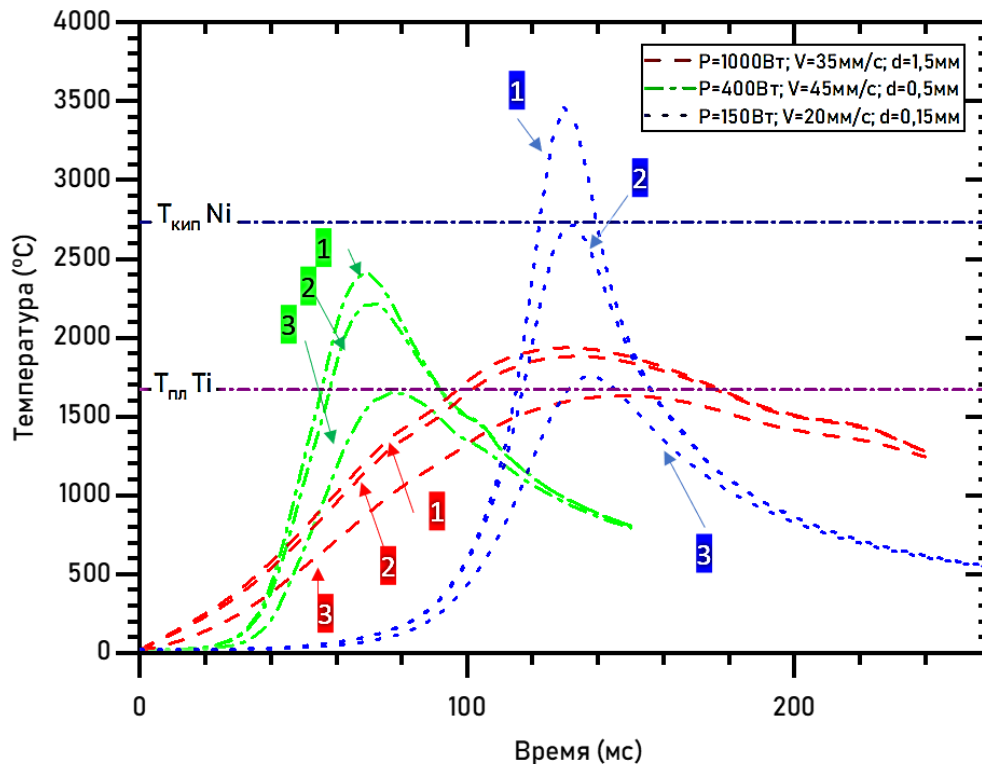


Рисунок 2.19 – Расчетные температуры нагрева от времени для различных режимов обработки лазером: 1 – температура на поверхности, 2 – температура границы с подложкой, 3 – температуры подложки на глубине, соответствующей толщине прекурсорного покрытия.

P – мощность, V – скорость перемещения, d – диаметр пятна

Таким образом, были подобраны режимы (мощность лазера, скорость сканирования, диаметр луча), которые обеспечивают проплавление подложки на глубину, соответствующую толщине прекурсорного слоя.

Для проведения эксперимента была построена трехмерная числовая модель с размерами $2 \times 2 \times 4$ мм [249]. В качестве подложки выбрана сталь. Область лазерного сканирования на алюминиевом прекурсорном покрытии представляла собой плоскость и имела длину 1,4 мм, ширину 0,75 мм. Исследования проводились для скоростей 100 мм/с – 800 мм/с и для толщины слоя алюминия от 20 мкм до 180 мкм. В таблице 2.20 представлены параметры модели для всех режимов сканирования. Шаг сканирования, мощность и диаметр луча лазера задавались, как постоянные величины для всех режимов и равнялись 75 мкм, 180 Вт и 100 мкм соответственно.

Таблица 2.20 – Параметры режимов лазерной обработки

Режим	Толщина прекурсорного покрытия	Скорость сканирования	Поверхностная плотность энергии лазера
№	H (μm)	V (mm/s)	E (J/mm ³) [14]
1.1	20	100	18
1.2	40	100	18
1.3	80	100	18
1.4	180	100	18
2.1	20	200	9
2.2	40	200	9
2.3	80	200	9
2.4	180	200	9
3.1	20	400	4.5
3.2	40	400	4.5
3.3	80	400	4.5
3.4	180	400	4.5
4.1	20	800	2.25
4.2	40	800	2.25
4.3	80	800	2.25
4.4	180	800	2.25

Для проведения сравнительной оценки режимов лазерной обработки была введена величина E , представляющая собой отношение мощности лазера к диаметру пятна и скорости сканирования.

$$E = \frac{P}{d \cdot V} \quad (12)$$

где E – поверхностная плотность энергии лазера; d – диаметр пятна лазера; V – скорость сканирования.

В численной модели были сделаны следующие допущения:

- а) Лазерный нагрев задан с помощью поверхностного источника тепла.
- б) Коэффициент поглощения энергии лазера постоянен.
- в) Испарение и взаимодействие твердого тела и газа не учитываются.

г) Используемые свойства материалов перечислены в таблице 2.21 и таблице 2.22.

Таблица 2.21 – Физические свойства Al

Параметр (Обозначение)	Значение
Коэффициент поглощения поверхности (ϵ)	0.4
Коэффициент поглощения энергии лазера (A)	0.3
Температура плавления (T_m)	933 (К)
Температура испарения (T_v)	2723 (К)
Удельная теплота плавления (L_m)	393 (кДж/кг)

Таблица 2.22 – Физические свойства стали

Параметр (Обозначение)	Значение
Температура плавления (T_m)	1700 (К)
Плотность (ρ)	7850 (кг/м ³)
Удельная теплота плавления (L_m)	220 (кДж/кг)

Исследования проводились для скоростей 100 мм/с, 200 мм/с, 400 мм/с и 800 мм/с. Толщина прекурсорного слоя алюминия составляла 20 мкм, 40 мкм, 80 мкм и 180 мкм. Было проведено моделирование десяти проходов лазерного луча по поверхности образца. Результаты распределения температуры в средней точке каждой дорожки для разной толщины слоя алюминия показаны на рисунке 2.20. Для всех исследуемых режимов температура минимальна на первом проходе лазера из-за низкой теплопроводности и низкой начальной температуры образца. После первого прохода лазера прекурсорное покрытие нагревается, и при следующих проходах нагрев начинается с более высокой температуры, в результате чего пиковая температура увеличивается. Однако разница пиковых температур для первой и второй дорожки составляет 115°, в то время как для девятой и десятой дорожки эта разница составляет 30°. Исходя из этого, можно сделать вывод, что начиная с десятой дорожки температура, с которой начинается нагрев, выходит на постоянное значение, из-за чего и пиковая температура остается постоянной для всех последующих дорожек. С увеличением толщины прекурсорного покрытия максимальная температура на поверхности уменьшается. Это связано с высокой

теплопроводностью алюминия, так как с увеличением толщины покрытия увеличивается тепловой поток от поверхности вглубь материала.

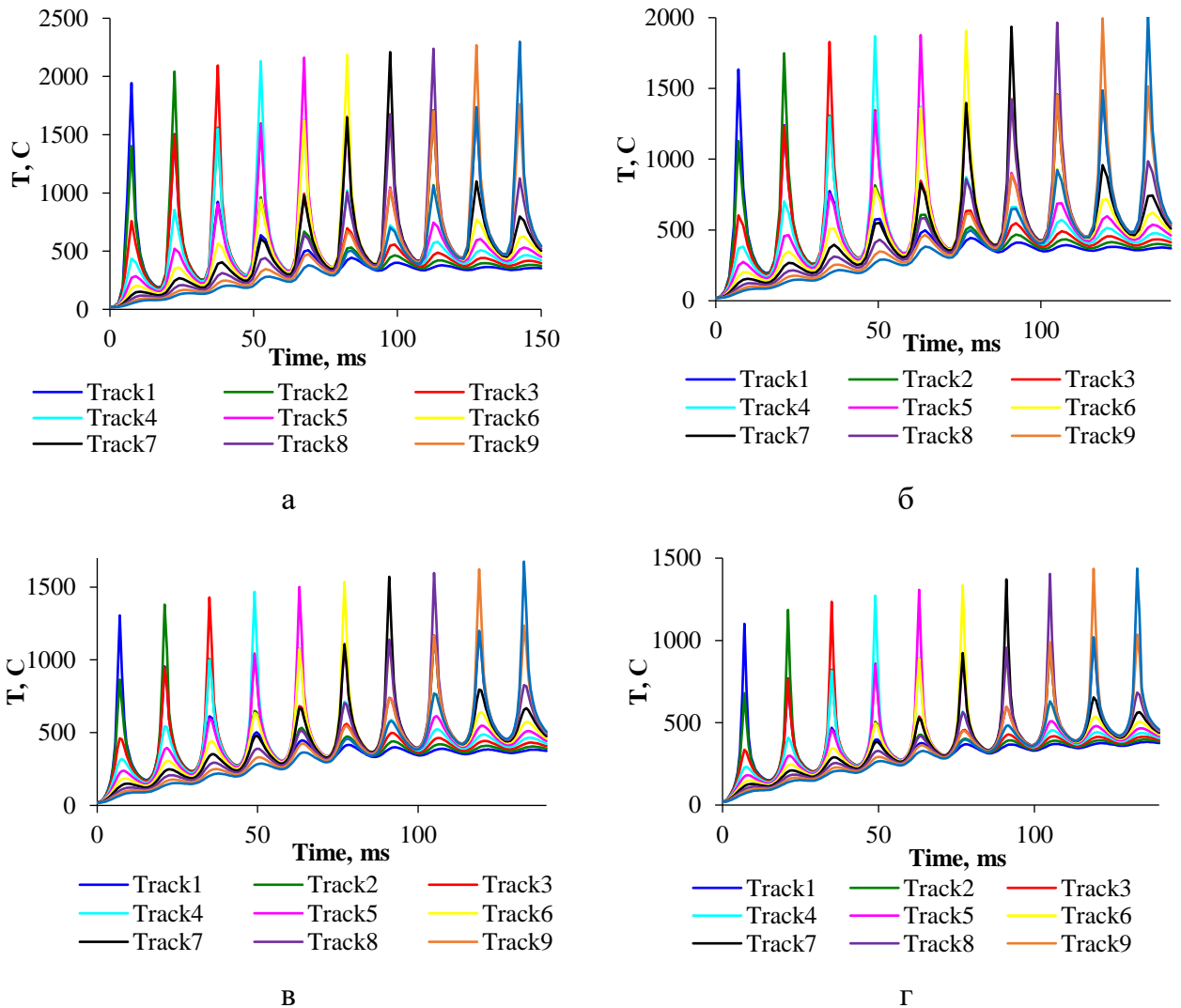


Рисунок 2.20 – Распределения температуры в средней точке каждой дорожки при скорости 100 мм/с для разной толщины слоя алюминия а) 20 мкм; б) 40 мкм; в) 80 мкм; г) 180 мкм

Градиент температуры в слое алюминия ниже, чем в стали. В силу того, что у материалов разные теплопроводности, функция температуры будет кусочно-непрерывной, а на границе двух материалов ее производная не будет существовать. Вследствие этого градиент температуры на границе двух материалов будет меняться скачкообразно (рисунок 2.21).

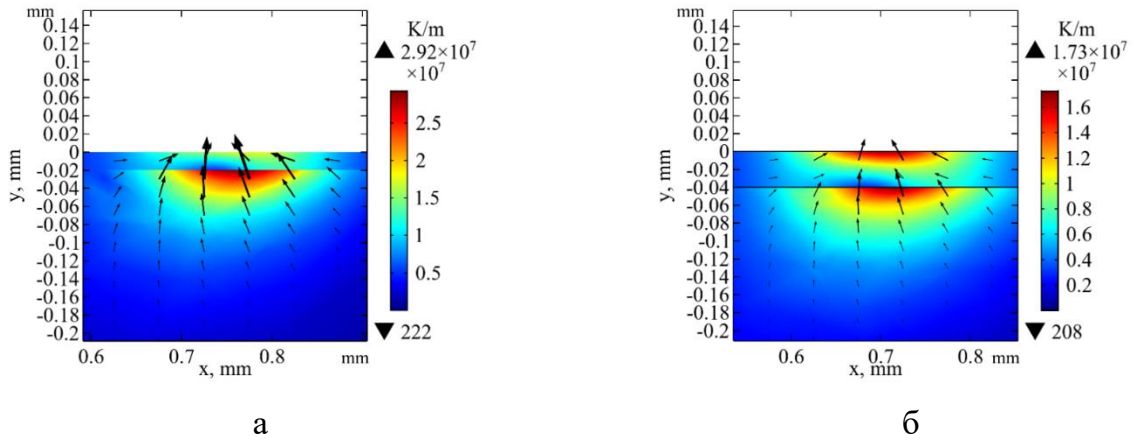


Рисунок 2.21 – Градиент температуры в сечении 10 прохода лазера для разной толщины слоя алюминия: а) 20 мкм; б) 40 мкм

Градиент температуры на поверхности достигает порядка 10^7 К/м. С увеличением толщины слоя алюминия градиент уменьшается

На рисунке 2.22 представлены результаты измерения глубины ванны расплава для всех режимов из таблицы 2.20. Представлена зависимость глубины ванны расплава от номера прохода лазера.

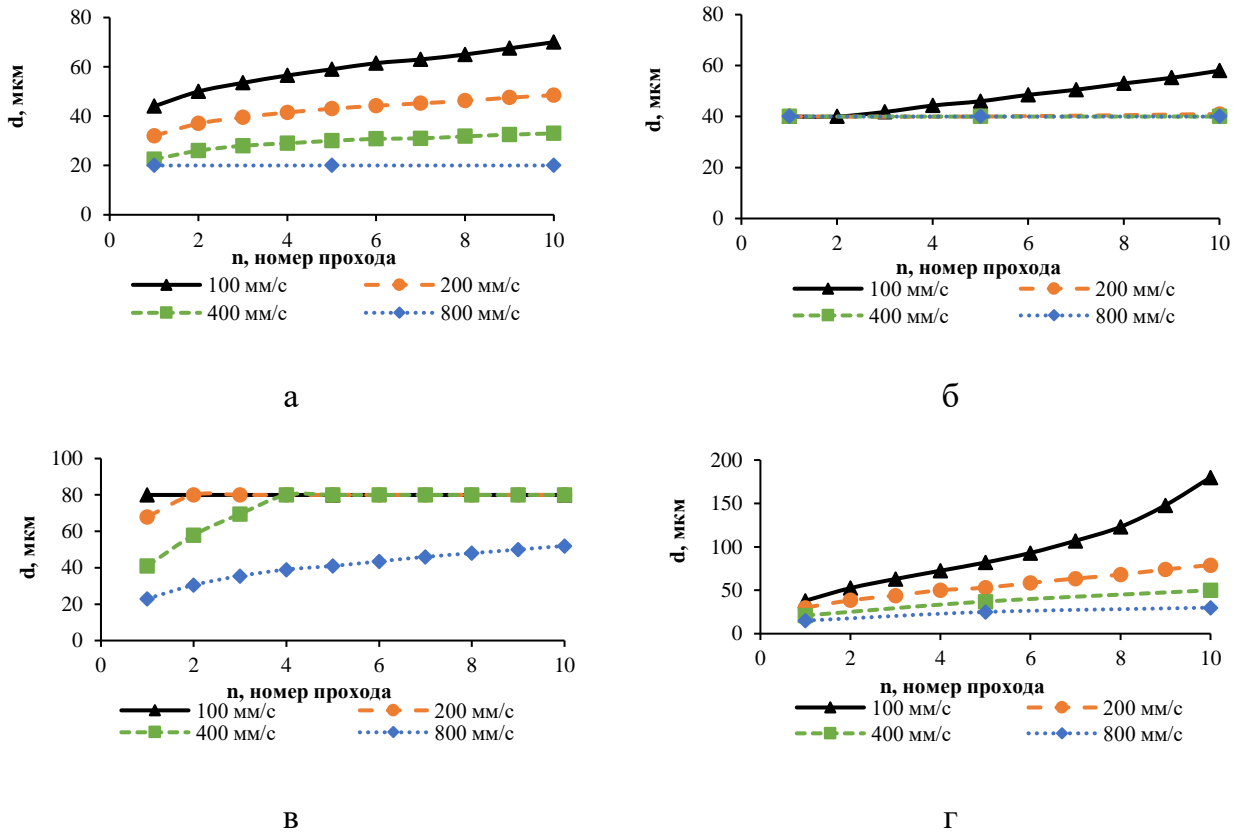


Рисунок 2.22 – Расчетная зависимость глубины ванны расплава от номера прохода для разных скоростей источника для разной толщины слоя алюминия а) 20 мкм; б) 40 мкм; в) 80 мкм; г) 180 мкм

Измерения ванны расплава проводились в точках в сечении половины длины дорожки с шагом, равным шагу штриховки. Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что для скоростей 800 мм/с и 400 мм/с общее энергозложение невелико, вследствие чего зона конвективного перемешивания компонентов мала и образование новых соединений возможно только вследствие взаимодиффузии между подложкой и материалом прекурсорного покрытия. При этом стоит учитывать, что после расплавления только прекурсорного покрытия при его кристаллизации могут создаваться напряжения, превышающие силу адгезионного взаимодействия. Это приведет к тому, что прекурсорное покрытие отслоится от подложки. Для слоя алюминия, толщиной 20 мкм при скорости источника 100 мм/с и мощности 180 Вт, была получена глубина проплавления на 10 проходе лазера 70 мкм. Для слоя алюминия, толщиной 180 мкм при скорости источника 100 мм/с и мощности 180 Вт, глубина проплавления на 10 проходе лазера доходит до 180 мкм. Таким образом, при применении режима 1.1, после перемешивания компонентов в новом материале процентное содержание алюминия будет меньше, чем при применении режима 1.4, таблица 2.20.

Для толщины покрытия 20 мкм была построена таблица ожидаемого процентного содержания компонентов в зоне перемешивания покрытия с подложкой (таблица 2.23).

Таблица 2.23 – Процентное содержание компонентов в зоне перемешивания покрытия с подложкой

Элемент	Толщина прекурсорного покрытия, мкм			
	20 мкм	40 мкм	80 мкм	180 мкм
	Содержание, %			
Al, %	29	69	100	100
Fe, %	71	31	0	0

Из таблицы 2.23 видно, что для толщины покрытия 80 мкм и 180 мкм общего энергозложения недостаточно для полного перемешивания компонентов.

Для обеспечения хороших механических свойств покрытия, необходимо, чтобы произошло перемешивание компонентов, что оптимально наблюдается при скорости 100 мм/с для режимов 1.1–1.4. Эти режимы были выбраны для проведения эксперимента.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

Данная расчетная модель не учитывает такого важного параметра, как движение жидкого металла при лазерном воздействии. Это связано с высокой сложностью задач. Тем не менее, проведение данного расчета позволяет определить параметры лазерной обработки, которые обеспечат исключение негативного воздействия, связанного с перегревом, и дает представление в первом приближении о распределении и уровне полей температур.

2.8 Термодинамическое моделирование

Взаимодействие металлов с азот- и углеродсодержащими соединениями может обеспечить образование нового соединения металла с образованием его нитридов или карбидов, которые способны повысить эксплуатационные свойства.

Для представления о возможных реакциях при синтезировании композиционных материалов на основе интерметаллида и керамической составляющей при термической обработке были проведены работы по моделированию термодинамического взаимодействия.

В качестве исследуемого металлического материала, который будет участвовать в образовании интерметаллидной матрицы, выбран титан, в качестве армирующего компонента – карбид кремния и карбид титана, которые выбраны с точки зрения образования новых соединений в присутствии активного титана. Карбид кремния должен образовывать новые соединения с титаном, а карбид титана оставаться нейтральным.

При расчете были учтены следующие особенности, которые обеспечивают создание нового материала с применением технологии ХГДН. Среди этих особенностей необходимо отметить, что для переноса на подложку высокотвердого керамического материала необходимо использовать пластификаторы в виде монометаллического порошка. Термическая обработка будет осуществляться лазером, поэтому температурный диапазон составляет до 4000°C. Кроме того, в качестве пластификаторов были выбраны металлы, способные вступать в реакцию с армирующим компонентом, и не вступать, например, алюминий, медь, никель.

Результаты расчета были сопоставлены с результатами физического эксперимента (системы Ni-Ti-WC, Ti-Cu-SiC, Ti-Al-SiC, Ti-Al-B₄C, Ni-Al-ZrO₂).

2.8.1 Методика термодинамического моделирования процесса химического взаимодействия металлов с азото-, кислородо- и углеродсодержащими тугоплавкими соединениями

Представленные расчеты позволяют обосновать технологические аспекты получения композиционных керамических материалов и покрытий регулируемого состава методом ХГДН монопорошков с последующей термообработкой. Для этого методом термодинамического моделирования с помощью программного комплекса HSC Chemistry 10 (разработан в компании Outokumpu Research Oy) вычисляли равновесный фазовый состав различных смесей металлов, карбидов и силицидов в интервале температур от 100 до 4000°C при давлении 0,1 МПа. Расчет производился для покрытия титана смесями из пластичного металла (медь, алюминий, никель, железо) и керамической составляющей (карбид кремния, карбид бора, карбид вольфрама, нитрид титана, дисилицид молибдена). Для двух составов приведено сравнение расчетного фазового состава и экспериментально исследованного методом рентгенофазового анализа (РФА).

Основой любой технологии являются сведения о равновесных составах и диаграммах состояния систем химических веществ (элементов), участвующих в физико-химических превращениях в заданных условиях. Получить такие сведения возможно двумя путями: экспериментальными методами, либо с помощью термодинамического моделирования. Экспериментальные методы чрезвычайно трудоемки и требуют больших временных и материальных затрат для их проведения и интерпретации (особенно для многокомпонентных систем). В связи с этим методы термодинамического моделирования предпочтительнее при условии контроля расчетных результатов экспериментальным путем. На основании термодинамических расчетов можно получить сведения о равновесном составе продуктов химической реакции при различных значениях параметров состояния (x -мольные доли компонентов; T – температура смеси, P – общее давление смеси), энергозатратах на получение единицы целевого продукта, равновесных теплоемкостях C_v и C_p , оптимальном объеме камеры реактора, коэффициенты переноса в газовых смесях и многие другие сведения.

Из многочисленных программных комплексов для термодинамического моделирования, разработанных к настоящему, предпочтение было отдано программному

комплексу HSC Chemistry. Программный комплекс HSC Chemistry разработан в компании Outokumpu Research Oy (в настоящее время фирма называется Metso Outotec, Финляндия) и предназначен для анализа химических реакций и расчета равновесий в интервале температур от 25 до 10 000°C. Разработчики комплекса основывались на идеологии термодинамического моделирования европейского консорциума SGTE. Разработчики HSC Chemistry непрерывно развивают комплекс с целью расширения базы данных и увеличения числа опций. В данной работе использовалась версия HSC Chemistry 10 (ver. 10.0.8.5, 2021 г). В последней версии HSC Chemistry имеется 24, подключенных к 12 интегрированным базам данных (рисунок 2.23).

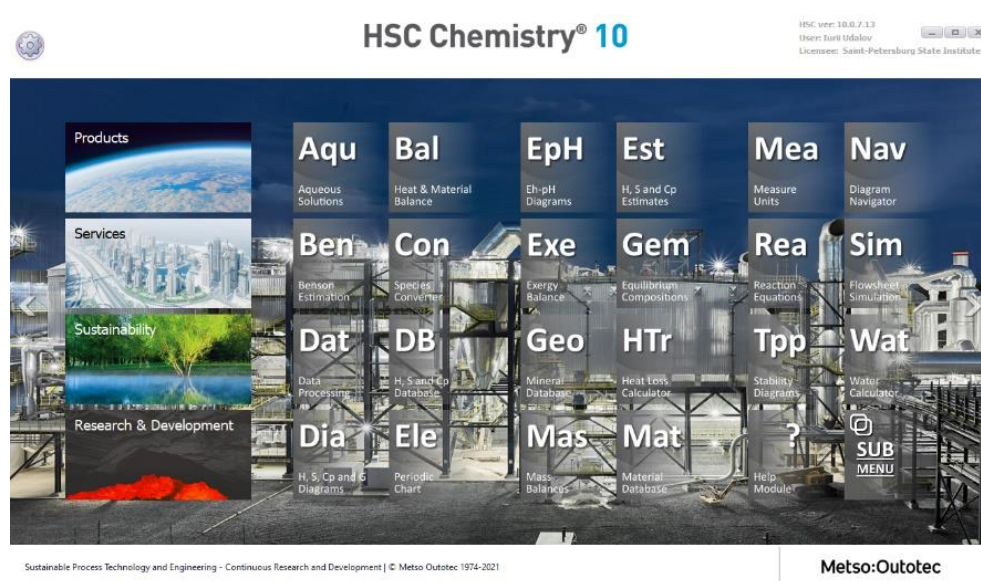


Рисунок 2.23 – Главное окно программного комплекса HSC Chemistry 10

В базе данных содержатся сведения обо всех химических элементах и 29 000 соединениях, что позволяет достаточно полно охватывать большинство стандартных технологических процессов.

Все расчеты проводятся автоматически с использованием базы данных, которая содержит сведения об энтальпии H , энтропии S и теплоемкости C_p химических соединений. Разработчики программного комплекса HSC Chemistry обращают внимание пользователей, что полученные результаты могут служить только в качестве равновесного пробного приближения и рекомендуют проводить последующий теоретический анализ результатов и экспериментальную проверку с учетом кинетических факторов.

В термодинамической модели комплекса HSC Chemistry не включены модели различных типов растворов. Расчет ведется только в приближении идеального раствора. Не идеальность раствора можно учесть, задавая коэффициенты активности компонента в уравнении Гиббса.

2.8.2 Взаимодействие в системе металл – углерод

Диаграмма состояния системы титан-углерод и алюминий – углерод представлены на рисунке 2.24 а и б.

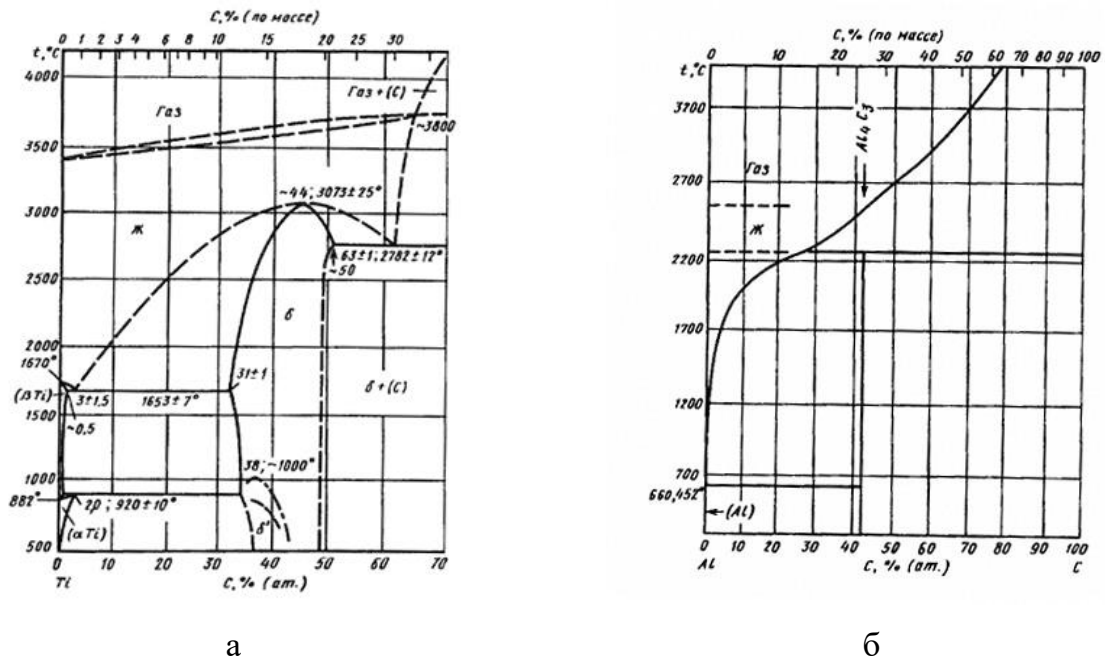


Рисунок 2.24 – Диаграмма состояния системы: Ti-C(а), Al-C (б) [224]

Углерод незначительно растворяется в различных кристаллографических модификациях титана (около 0,5 %). В системе образуется одно конгруэнтно плавящееся соединение TiC_{1-x} , которое имеет обширную область гомогенности с дефицитом углерода относительно стехиометрического. Алюминий образует с углеродом одно инконгруэнтно плавящееся соединение Al_4C_3 .

Термодинамические характеристики экзотермической реакции образования карбида титана представлены на рисунке 2.25. Расчет выполнен с помощью программного комплекса HSC Chemistry 10 (модуль Rea).



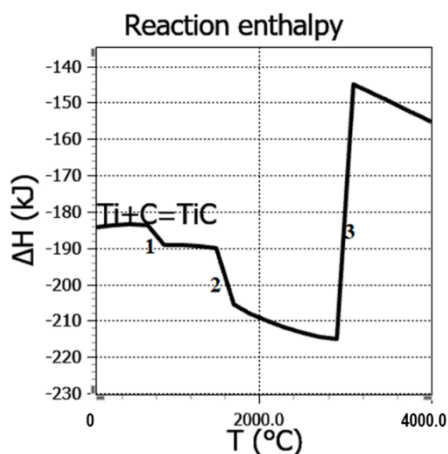


Рисунок 2.25 – Температурная зависимость энтальпии реакции (указаны фазовые переходы, соответствующие скачкам энтальпии):
1 – упорядочение в углеродной подрешетке; 2 – упорядочение в высокотемпературной модификации TiC; 3 – плавление TiC

Два исследованных пластичных металла (алюминий и никель) взаимодействуют с углеродом (рисунки 2.24 б и 2.26). При этом карбид алюминия Al_4C_3 образуется во всем диапазоне температур, но он менее устойчив чем карбид титана. Газообразные карбиды алюминия и конденсированный карбид никеля образуются по эндотермическим реакциям и потому неустойчивы.

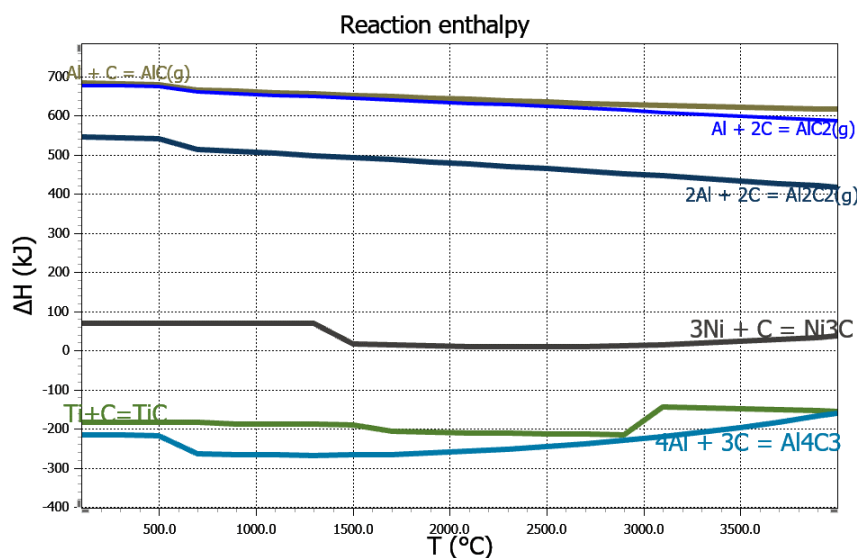


Рисунок 2.26 – Сопоставление энтальпий реакций взаимодействия металлов Al, Ti, Ni с углеродом с образованием твердых и газообразных фаз

Полученные расчеты позволяют получить общую картину того, что должно происходить при лазерном воздействии на данные компоненты, то есть титан в первую очередь будет отбирать углерод.

2.8.3 Взаимодействие в системе титан-кремний

В системе Ti-Si образуются пять инконгруэнтно плавящихся соединений Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_3Si_4 , $TiSi$, $TiSi_2$ (рисунок 2.27).

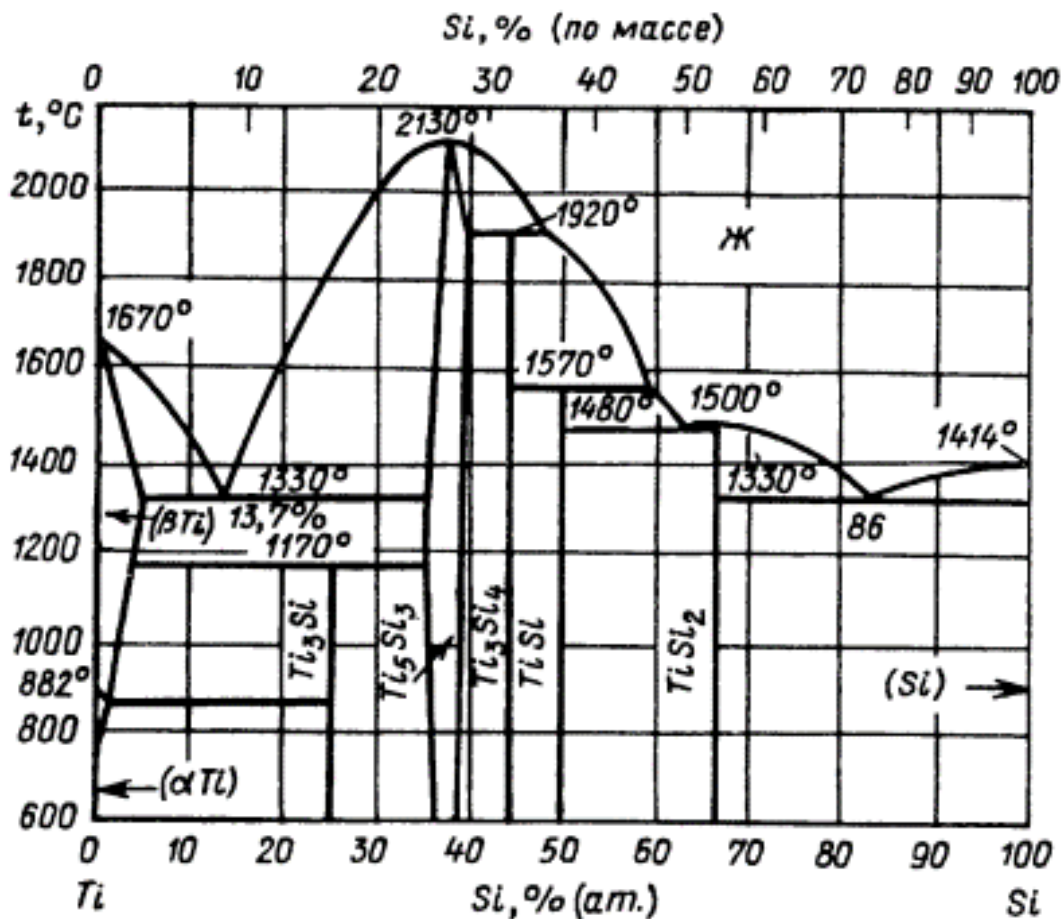
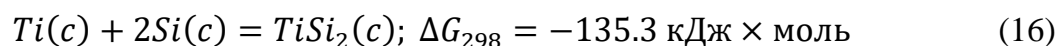
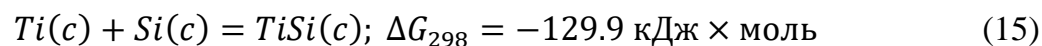
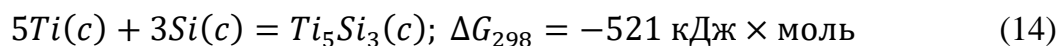


Рисунок 2.27 – Диаграмма состояния системы Ti-Si [250]

Силициды титана образуются по экзотермическим реакциям:



Расчет равновесного состава по программе HSC Chemistry 10 (модуль Gem) при соотношении элементов $Ti:Si=1:1$ показал, что при температурах менее 3000°C устойчивость соединений падает в ряду: $TiSi$, $TiSi_2$, Ti_5Si_3 (см. рисунок 2.28).

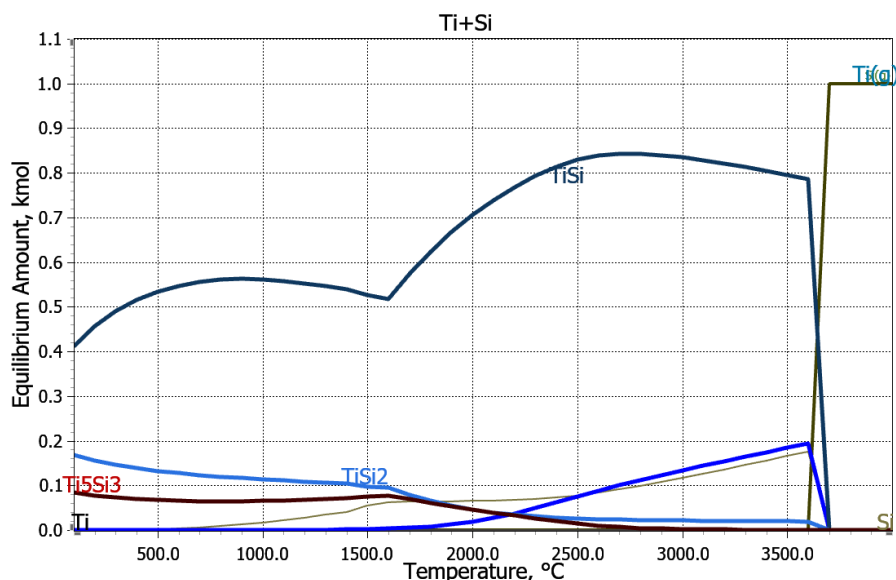


Рисунок 2.28 – Температурная зависимость равновесного состава смеси Ti:Si=1:1

Термодинамические параметры реакции представлены на рисунке 2.29.

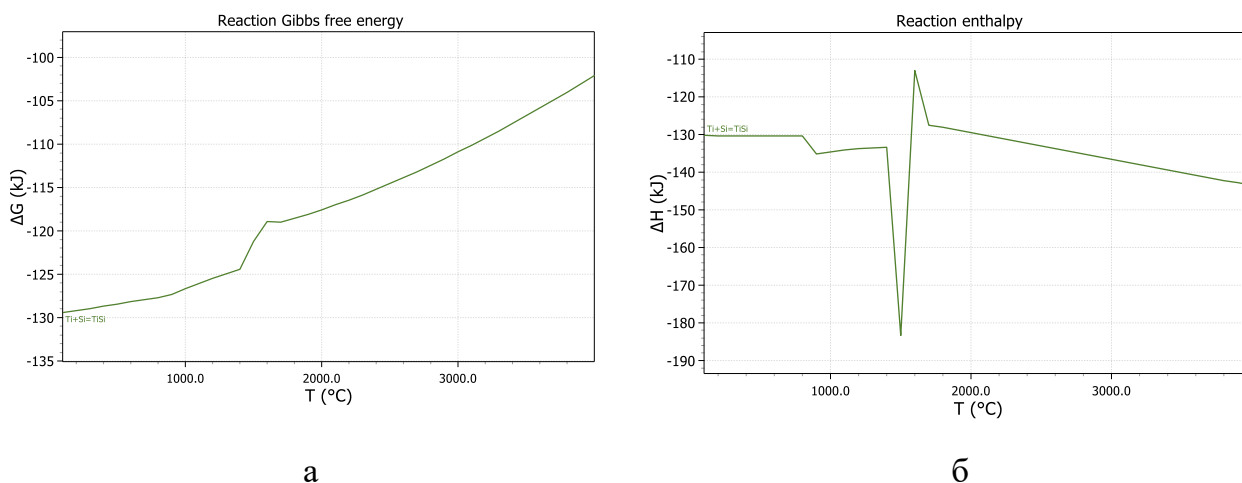


Рисунок 2.29 – Температурные изменения потенциала Гиббса и энтальпии реакции

После лазерного воздействия на соединение титана с кремнием будет образовано одно соединение – TiSi

2.8.4 Взаимодействие в системе Ti-Si-C, образование MAX-фазы

Бинарные составляющие тройной системы изучены достаточно полно, однако фазовые соотношения в тройной системе Ti-Si-C изучены недостаточно [251]. В тройной

системе установлено существование соединений Ti_4SiC_3 , Ti_3SiC_2 , которые относятся к классу МАХ-фазы (рисунок 2.30).

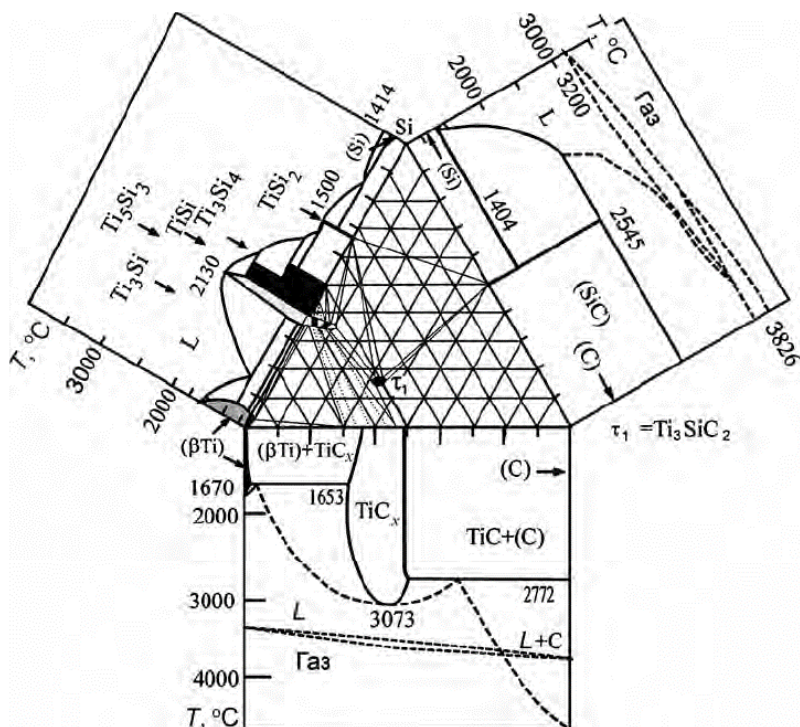


Рисунок 2.30 – Фазовые соотношения в системе Ti-Si-C [252]

МАХ-фазы – это слоистые, гексагональные карбиды и нитриды, которые имеют общую формулу: $M_{(n+1)}AX_n$, где $n =$ от 1 до 4, и M – переходный металл, A – элемент группы A (в основном IIIA и IVA или группы 13 и 14) Периодической системы, а X представляет собой либо углерод, и/или азот. В 1996 году М. Барсум и Т. Эль-Раги [251], синтезировав Ti_3SiC_2 , выявили путем исследования, что это плотное и фазово-чистое вещество обладает лучшими свойствами металлов и инженерной керамики. Реализован синтез соединений и композитов тройной МАХ-фазы различными методами, включая синтез горением, химическое осаждение из паровой фазы, физическое осаждение из паровой фазы при различных температурах и скоростях потока, дуговое плавление, горячее изостатическое прессование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), реактивное спекание, искровое плазменное спекание, механическое легирование и реакция в расплаве соли [251–254]. Установлено [255], что образование Ti_3SiC_2 в системе TiC-Si происходит при участии промежуточной фазы $TiSi_2$ (рисунок 2.31). Условием получения однофазного продукта при синтезе Ti_3SiC_2 в системе

Ti-SiC-C в условиях вакуума является наличие избытка кремния и его последующее удаление из реакционной зоны за счет испарения [252, 253].

В случае использования СВС метода получения Ti_3SiC_2 температура горения составляет $1994^\circ C$, скорость движения фронта реакции $6,7$ мм/с [251].

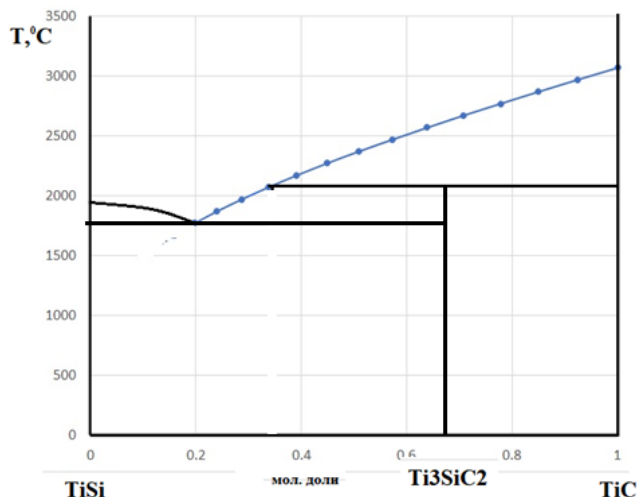


Рисунок 2.31 – Расчетная диаграмма плавкости псевдобинарной системы TiSi-TiC (расчет по модели идеальных растворов [256], температура инконгруэнтного плавления МАХ-фазы Ti_3SiC_2 ориентировочно равна $2100^\circ C$)

При рассмотрении тройной системы вероятно образование МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , однако температуры образования данного соединения достаточно невысокие.

2.8.5 Термодинамическое моделирование фазового состава системы титан – металл – SiC при взаимодействии компонентов в жидкой фазе

2.8.5.1 Термодинамическое моделирование фазового состава синтезированного слоя на титане из прекурсорного покрытия SiC+Cu

В системе Ti-SiC-Cu взаимодействия между медью и карбидом кремния не происходит во всем диапазоне исследованных температур, но образуется два конгруэнтно и два инконгруэнтно плавящихся интерметаллидных соединения в системе Ti-Cu (рисунок 2.32). Частицы меди, находящиеся в контакте с титаном, при нагревании вступают с ним в химическое взаимодействие с образованием купратов титана Ti_2Cu , $TiCu$, Ti_3Cu_4 , Ti_2Cu , β - $TiCu_4$ [257]. Только два купрата титана плавятся конгруэнтно (Ti_2Cu и $TiCu$ при 1012 и $982^\circ C$ соответственно). Расчет энтальпии реакции с использованием экспериментальных данных [255] и базы данных программного комплекса HSC Chemistry

10 (ver. 10.0.7.13, 2021 г) показал, что наиболее устойчивым соединением является TiCu (см. рисунки 2.32 и 2.33). При нагревании зёрна меди, контактирующие с титаном, реагируют с ним по экзотермической реакции:

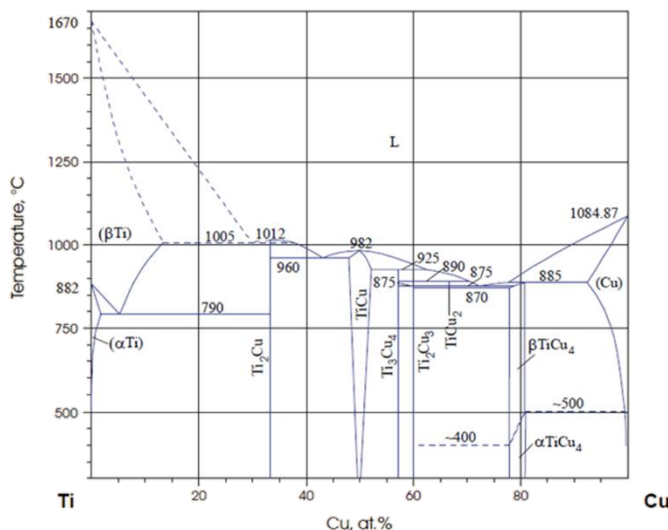


Рисунок 2.32 – Диаграмма состояния системы Ti-Cu [255]

Сопоставление энтальпий образования купрата, силицида и карбида титана (рисунок 2.33) позволяет утверждать, что устойчивость соединений падает в ряду TiC>TiSi>TiCu. Эта же последовательность описывает порядок образования этих соединений в системе Ti-SiC-Cu (то есть первым образуется карбид титана, затем силицид титана, а купрат титана образуется только если будет соответствующий избыток титана).

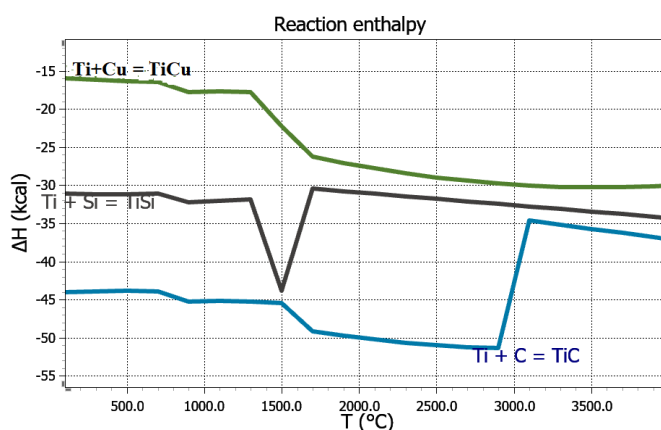


Рисунок 2.33 – Энтальпия образования купрата, силицида и карбида титана из элементов

Если нагревать достаточно тонкое покрытие, полученное по технологии ХГДН, лазерным лучом, то после полного расплавления порошкообразного покрытия начнется

подплавление подложки титана. В этом случае термодинамическое моделирование физико-химических процессов может быть выполнено в равновесном приближении для смеси, в котором соотношение массы компонентов порошкообразной шихты и расплава титана приблизительно одинаково. Такое соотношение концентраций эквивалентно мольному соотношению $Ti:SiC:Cu=3:3:1$. Температурная зависимость равновесного фазового состава такой системы была нами рассчитана по программе HSC Chemistry 10 (модуль Gem) и отображена на рисунке 2.33. Интересно проследить влияние на фазовый состав расплава, образовавшегося при плавлении покрытия, при изменении соотношения компонентов (рисунки 2.34 и 2.35).

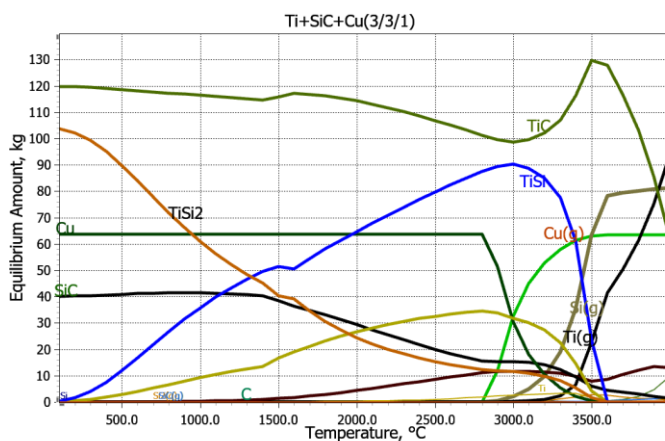


Рисунок 2.34 – Фазовое равновесие системы Ti-SiC-Cu при соотношении компонентов 3:3:1 (моль)

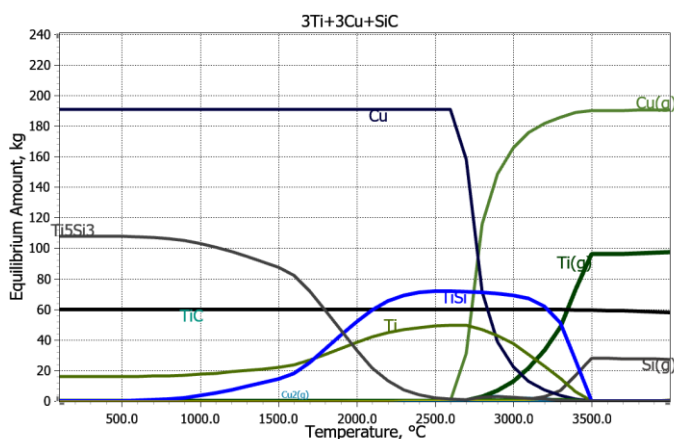


Рисунок 2.35 – Фазовое равновесие системы Ti-SiC-Cu при соотношении компонентов 3:1:3 (моль)

Расчеты фазового равновесия показали, что медь в данной системе является нейтральным компонентом и не взаимодействует ни с титаном (такой результат вызван отсутствием в базе данных сведений о купратах меди), ни с карбидом кремния. При

температуре выше 2600°C медь испаряется и, следовательно, перестает влиять на термомеханические характеристики оплавленного и закристаллизовавшегося покрытия.

Увеличение содержания титана относительно карбида кремния сдвигает равновесие в области температур 2000÷3200°C в сторону увеличения относительной доли силицида титана относительно доли карбида титана (см. рисунок 2.34). Таким образом, это соотношение может быть приближено к оптимальному для синтеза МАХ-фазы Ti_3SiC_2 по реакции (см. рисунок 2.30):



2.8.5.2 Термодинамическое моделирование фазового состава синтезированного слоя на титане из прекурсорного покрытия SiC+Ni

В системе Ti-Ni образуются три соединения: Ti_2Ni , $TiNi$ и $TiNi_3$ (рисунок 2.36). Соединение Ti_2Ni образуется по перитектической реакции и имеет область гомогенности. При температуре 700°C область гомогенности составляет ~2 % (ат.) и несколько сужается с понижением температуры. Соединение $TiNi$ кристаллизуется из расплава при 1310°C. С понижением температуры растворяет в себе некоторое количество Ni в Ti, что приводит к образованию области его гомогенности. Максимальная область гомогенности $TiNi$ при 1118°C простирается от 49,5 до 57 % (ат.) Ni. Предполагается, что при температуре ниже 630°C $TiNi$ эвтектоидно распадается на смесь двух фаз $Ti_2Ni + TiNi_3$. Соединение $TiNi_3$ плавится конгруэнтно при 1380°C [252] (рисунки 2.37 и 2.38).

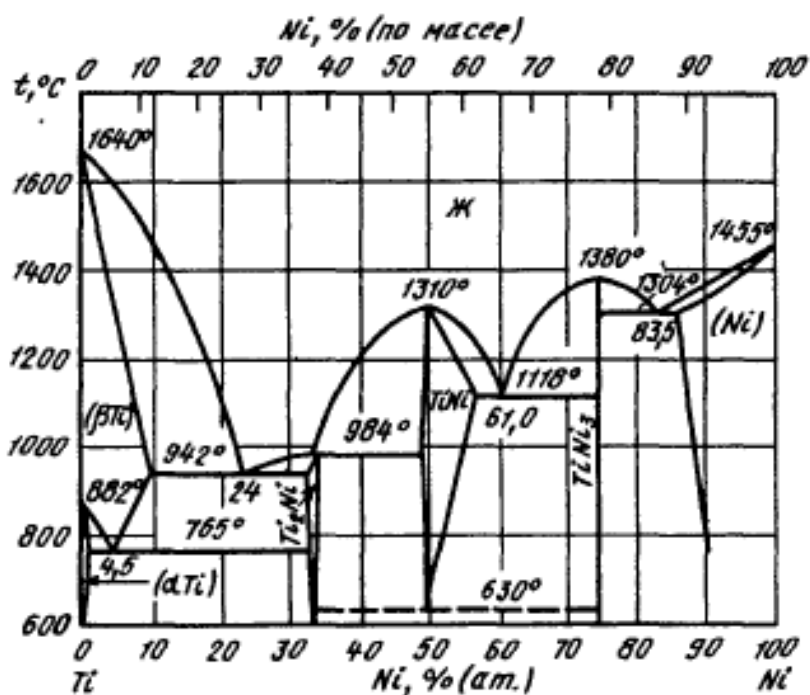


Рисунок 2.36 – Диаграмма состояния системы Ti-Ni [250]

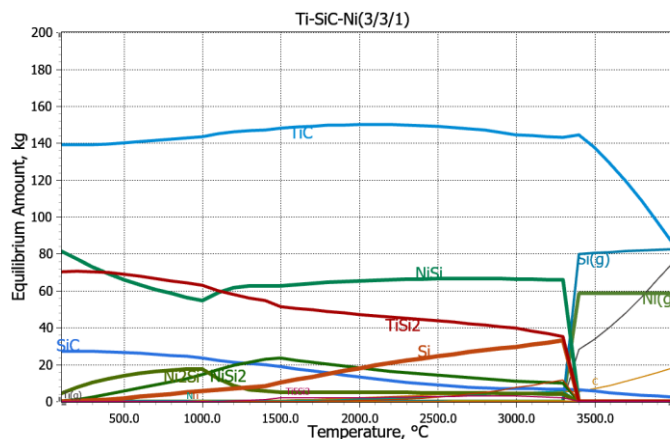


Рисунок 2.37 – Расчетный фазовый состав системы Ti-SiC-Ni при соотношении компонентов 3:3:1 молей соответственно в зависимости от температуры

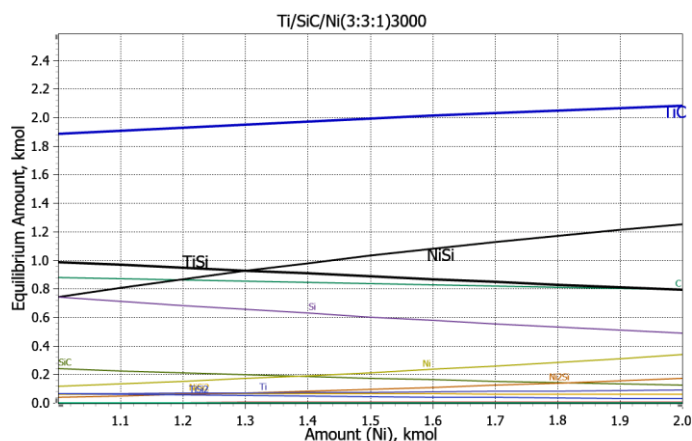


Рисунок 2.38 – Влияние содержания Ni в системе Ti-SiC-Ni на фазовый состав при соотношении титана и карбида кремния в шихте 3Ti:3SiC, температура 3000°C

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Ti-SiC-Ni показало, что химические свойства никеля приводят к тому, что в этой системе никель конкурирует с титаном за кремний, что приводит к снижению содержания силицидов титана и делает невозможным образование МАХ-фаз в этой системе. Таким образом термическая обработка покрытия, полученная по технологии ХГДН с применением в качестве пластичного металлического порошка никеля, приводит к образованию многофазного слоя с низкой термической и коррозионной стойкостью по сравнению с «пластификатором» – медью.

2.8.5.3 Термодинамическое моделирование фазового состава синтезированного слоя на титане из прекурсорного покрытия Al-SiC

Термодинамическое моделирование показало, что алюминий в системе Al-SiC частично восстанавливает карбид кремния до кремния с образованием карбида алюминия

Al_4C_3 . С повышением температуры этот карбид разлагается на алюминий и углерод, а при температуре 2600°C его концентрация падает до нуля (рисунок 2.39).

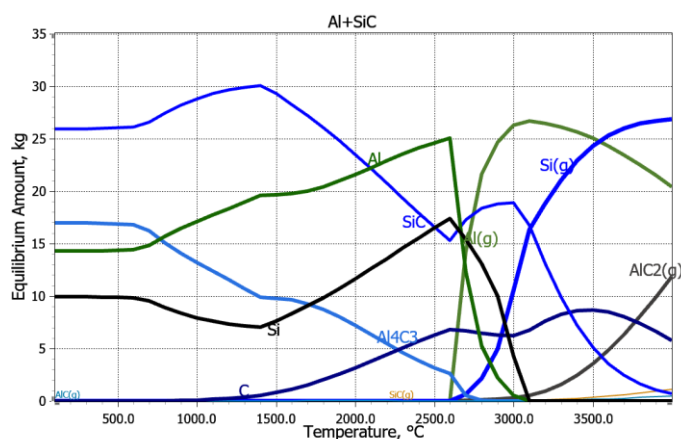
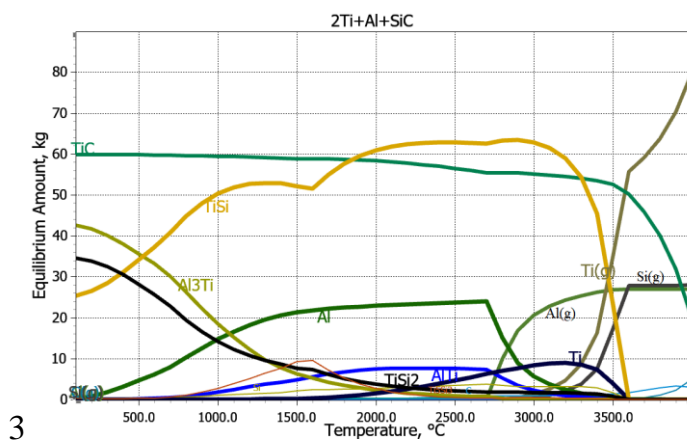


Рисунок 2.39 – Расчетный фазовый состав системы Al-SiC при соотношении компонентов 1:1 молей соответственно в зависимости от температуры

Как следует из термодинамического моделирования в системе Ti-Al-SiC во всем диапазоне температур устойчивость соединений падает в ряду: $\text{TiC} > \text{TiSi} > \text{AlTi} > \text{TiSi}_2$ (рисунок 2.40).



3

Рисунок 2.40 – Расчетный фазовый состав в зависимости от температуры системы Ti-Al-SiC при соотношении компонентов 2:1:1 молей соответственно

2.8.5.4 Термодинамическое моделирование фазового состава синтезированного слоя на титане из прекурсорного покрытия Ni-WC

В порошках системы Ni-WC никель инертен относительно карбида вольфрама (не вытесняет вольфрам в бинарной системе), но активно взаимодействует с титаном с образованием никелидов титана и выполняет роль пластичного материала. Карбид вольфрама является абразивом, который активизирует поверхность подложки из титана. В процессе химического взаимодействия с титаном карбид вольфрама разлагается частично,

и образуется вольфрам и карбид титана, который химически никак не связывается ни с никелидами титана, ни с титаном. Поэтому после лазерной обработки в составе должны присутствовать две упрочняющие фазы карбидов титана и вольфрама (рисунок 2.41).

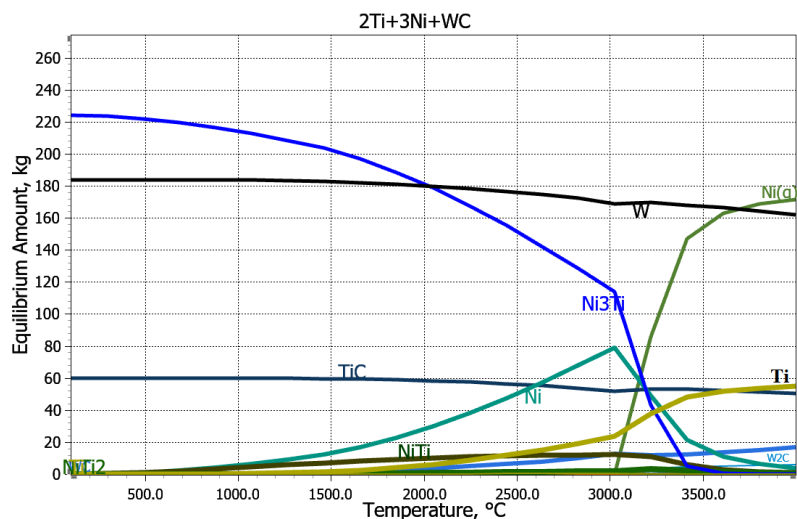


Рисунок 2.41 – Термодинамическое моделирование фазообразования при нагревании смеси Ti:Ni:WC (в соотношении 2:3:1 моля)

2.8.5.5 Термодинамическое моделирование фазового состава синтезированного слоя на титане из прекурсорного покрытия Ni-TiN

В этой системе в качестве абразивного керамического материала используются порошок нитрида титана, а в качестве пластичного металлического порошка – никель. Нитрид титана отличается высокой химической инертностью и в этой системе не взаимодействует и не смачивается остальными компонентами вплоть до температуры своего разложения при 2800°C (рисунок 2.42).

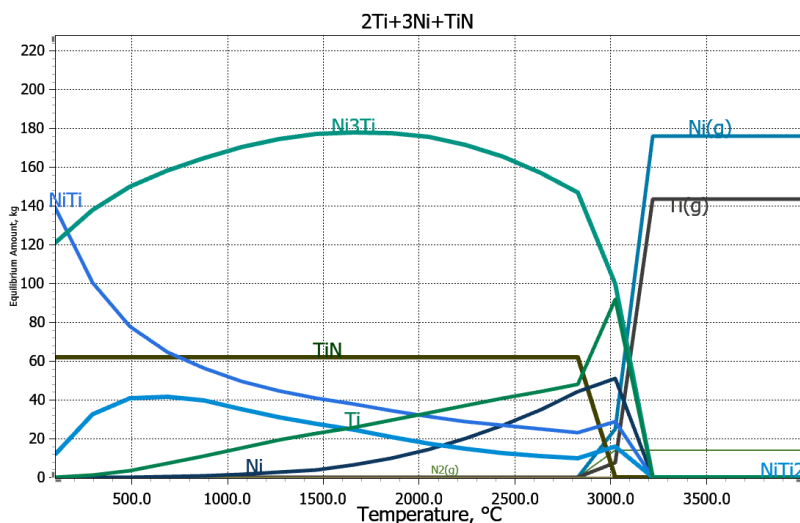


Рисунок 2.42 – Термодинамическое моделирование фазообразования в системе Ti-Ni-TiN (при соотношении 2:3:1 молей)

Весь свободный титан и никель взаимодействуют друг с другом с образованием никелидов. В целом можно предположить, что после напыления по технологии ХГДН и после термической обработки лазером компоненты покрытия относительно слабо связаны друг с другом (керамическая и интерметаллидная составляющие). Нитрид титана должен остаться в исходном состоянии и не образовывать новых соединений.

2.8.6 Взаимодействие в системе Ti-B-C, образование MAX-фазы

Система Ti-B-C была исследована детально [258]. Одно изотермическое сечение системы Ti-B-C при 2973 К показано на рисунке 2.43, а квазибинарное сечение между обеими сосуществующими фазами TiC и TiB₂, рисунок 2.44.

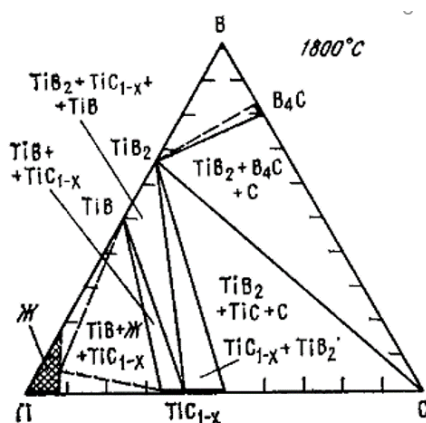


Рисунок 2.43 – Изотермическое сечение при 2073 К системы Ti-B-C [258]

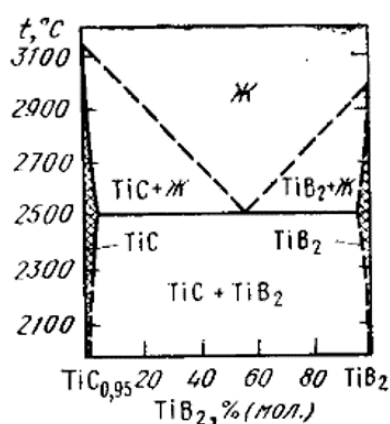


Рисунок 2.44 – Квазибинарное сечение между сосуществующими фазами TiC и TiB₂ [258]

Данные работы [258] показывают, что в тройной системе Ti-B-C устойчивы только бинарные соединения (карбиды и бориды) и нет тройных соединений.

2.8.7 Термодинамическое моделирование фазового состава системы титан – металл – В₄С при взаимодействии компонентов в жидкой фазе

2.8.7.1 Термодинамический анализ взаимодействия карбида бора с титаном и вторым металлом

Термодинамический расчет (рисунок 2.45) соответствует экспериментальным данным и показывает, что в системе Ti-B₄C в результате взаимодействия образуются устойчивый карбид титана и бориды титана.

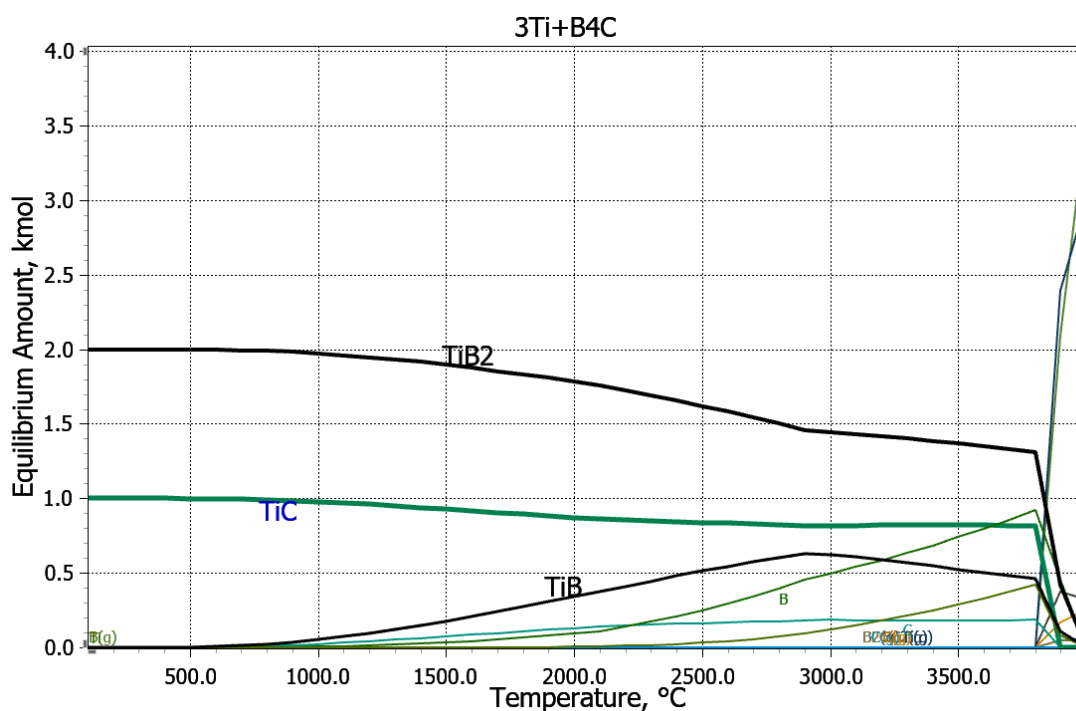


Рисунок 2.45 – Равновесные фазы в системе 3Ti+B₄C

Для шихты рекомендуется состав 3Ti+B₄C для проверки термодинамического расчета состава прекурсорного покрытия.

2.8.7.2 Влияние алюминия на взаимодействие борида углерода с титаном

Термодинамическое моделирование влияния добавок алюминия на взаимодействие в системе Ti-B₄C (рисунок 2.46) показало, что в этой системе при температуре 3000°C алюминий не участвует в реакциях ни с углеродом, ни с бором, а испаряется при высоких температурах.

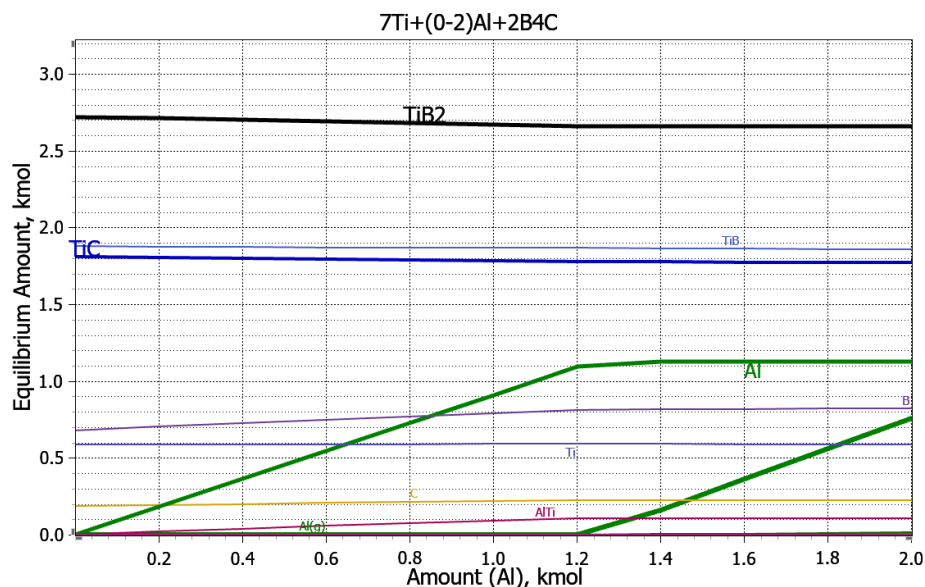


Рисунок 2.46 – Влияние содержания алюминия на смесь $7\text{Ti}+2\text{B}_4\text{C}$ при 3000°C

В системе $7\text{Ti}+2\text{B}_4\text{C}+\text{Al}$ образование МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 возможно при относительно низких температурах, но при температура выше 2100°C эти соединения распадаются с образованием карбида титана Ti_3C_2 и алюминия в газовой фазе [255].

2.8.7.3 Влияние меди на взаимодействие карбида бора с титаном

В этой системе титан является самым активным восстановителем и полностью разлагает карбид бора с образованием карбида и диборида титана. Образование купрата меди происходит по остаточному принципу (сколько свободного титана есть в данном реакционном пространстве, рисунок 2.47).

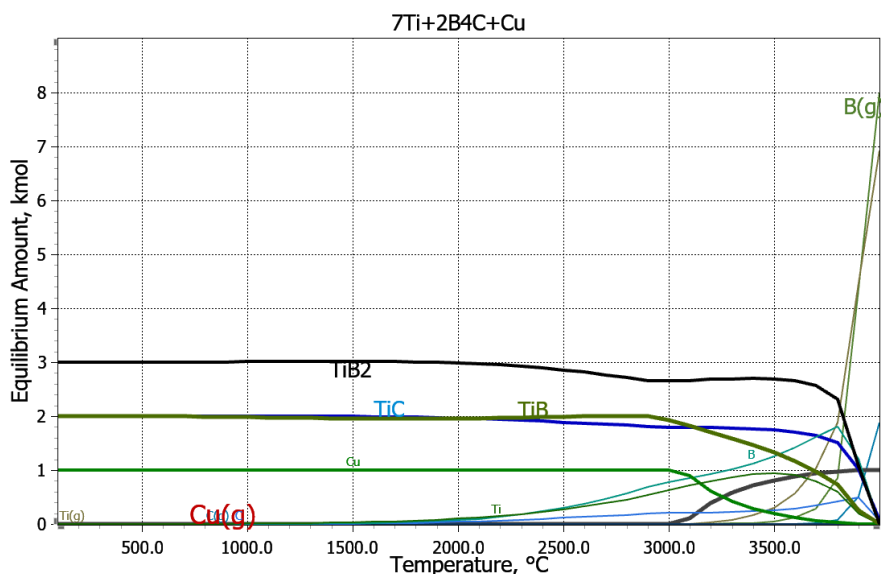


Рисунок 2.47 – Температурная зависимость фазовых отношений в смеси $7\text{Ti}+2\text{B}_4\text{C}+\text{Cu}$

2.8.7.4 Термодинамическое моделирование фазового состава синтезированного слоя на титане из прекурсорного покрытия Ni-B₄C

Несмотря на наличие никеля, наиболее является титан и полностью разлагает карбид бора с образованием карбида и диборида титана. Образование интерметаллидов титана – железа происходит по остаточному принципу (сколько свободного титана есть в данном реакционном пространстве, рисунок 2.48).

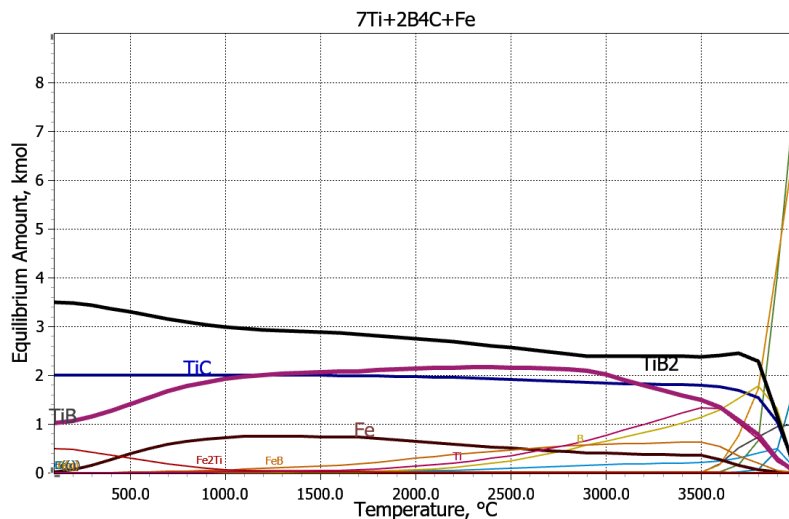


Рисунок 2.48 – Температурная зависимость фазовых отношений в смеси 7Ti+2B₄C+Fe

2.8.7.5 Влияние меди на взаимодействие карбида бора с титаном

В этой системе титан также является самым активным восстановителем и полностью разлагает карбид бора с образованием карбида и диборида титана. Образование интерметаллидов титана-меди происходит по остаточному принципу (сколько свободного титана есть в данном реакционном пространстве (рисунок 2.49).

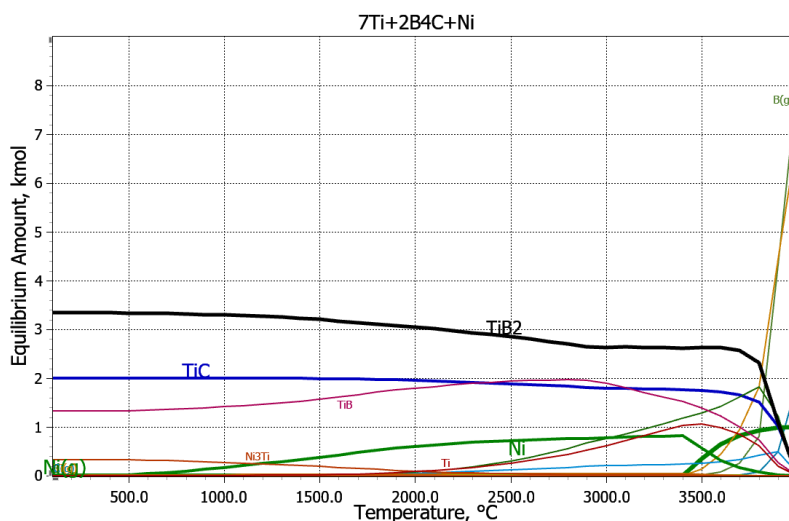


Рисунок 2.49 – Температурная зависимость фазовых отношений в смеси 7Ti+2B₄C+Cu

2.8.7.6 Термодинамическое моделирование фазового состава синтезированного слоя на стали интерметаллидного и легированного никелем слоя

Результаты термодинамического расчета показывают, что в процессе обработки лазером корунд, который содержится в порошке для напыления, не взаимодействует с остальными компонентами, даже в жидком состоянии, рисунок 2.50.

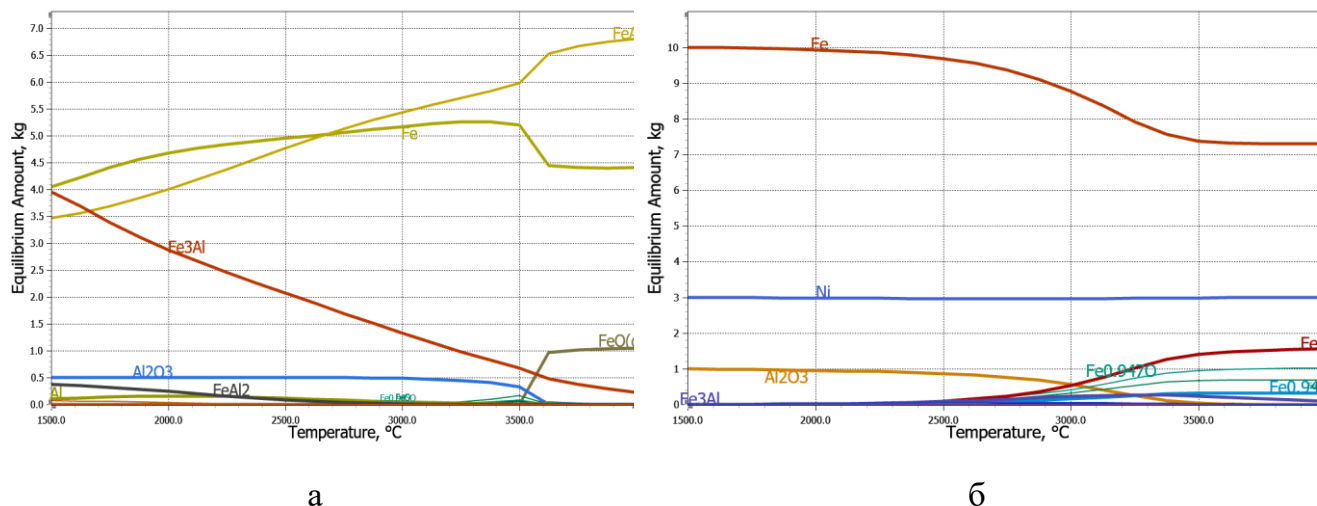


Рисунок 2.50 – Температурная зависимость фазовых соотношений при синтезе интерметаллидного Fe-Al и легированного никелем слоя на поверхности стали. Термодинамический расчет состава 10Fe-2Al-0,5Al₂O₃ (а); термодинамический расчет состава 10Fe-3Ni-1Al₂O₃ (б)

Данное явление позволяет предположить, что использование корунда не должно оказывать влияние на состав синтезированного слоя.

2.8.8 Термодинамическое моделирование фазового состава при взаимодействии компонентов в твердой фазе

2.8.8.1 Моделирование образования композиционного материала системы «металл – металл - керамическая составляющая»

При моделировании образования новых соединений из твердой фазы были проведены расчеты до температур, не превышающих температуру плавления.

Для получения аддитивных материалов методом ХГДН целесообразно использовать термическую обработку в печи после выращивания образца. Температура обработки была выбрана исходя из того, чтоб превысить области образования твердых растворов и интерметаллидов, но не превысить температуру плавления наиболее

тугоплавкого компонента. Для исследуемых систем Ni-Ti, Ni-Al, Ti-Al были выбраны температуры до 1200°C.

На рисунке 2.51 представлены результаты термодинамического расчета системы Al-Ti-B₄C.

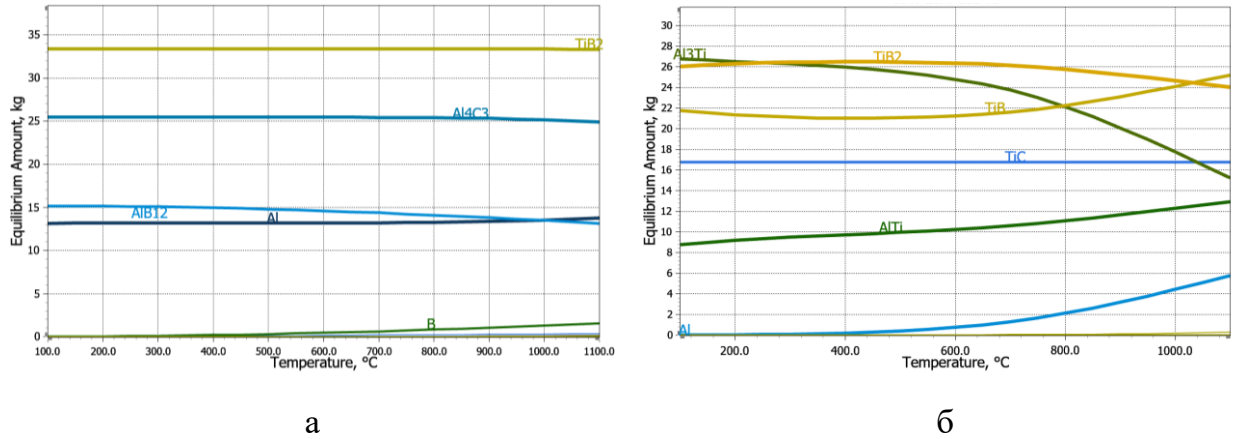


Рисунок 2.51 – Термодинамическое моделирование фазообразования в системе: а – 25Ti-35Al-40B₄C, б – 20Ti-65Al-15B₄C

Из расчета видно, что с увеличением содержания титана свободных компонентов в чистом виде не остается, он полностью их связывает. Это обеспечивает наличие более прочных и стабильных соединений, что подтверждается расчетом. Сопоставление расчета для двух разных содержаний алюминия и титана показывает, что их соотношение оказывает влияние на фазовый состав. Для выяснения проведен расчет одновременного изменения содержания титана и алюминия с постоянным содержанием B₄C при 1100°C (рисунок 2.52).

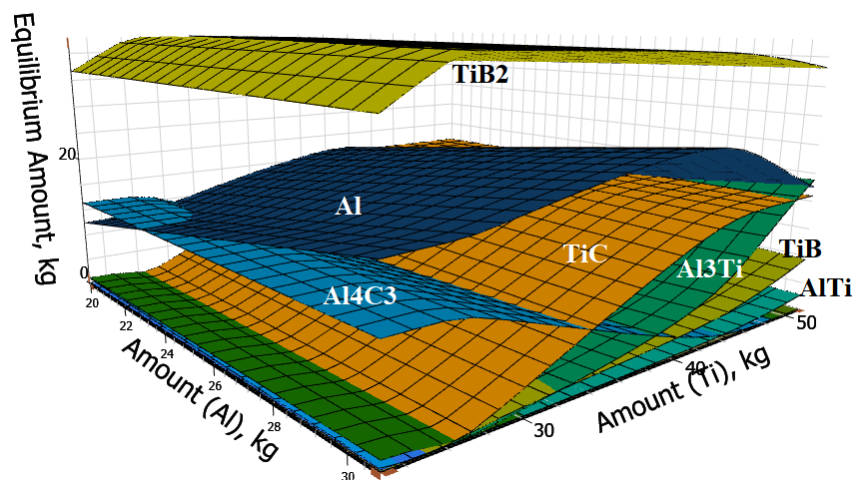


Рисунок 2.52 – Термодинамическое моделирование фазового состава системы Ti-Al-B₄C при 1100°C. Содержание B₄C 15 кг

В случае применения в качестве керамической составляющей диоксида циркония происходит образование интерметаллидов никеля и алюминия, а диоксид циркония в данном случае является слабым окислителем для алюминия (рисунок 2.53).

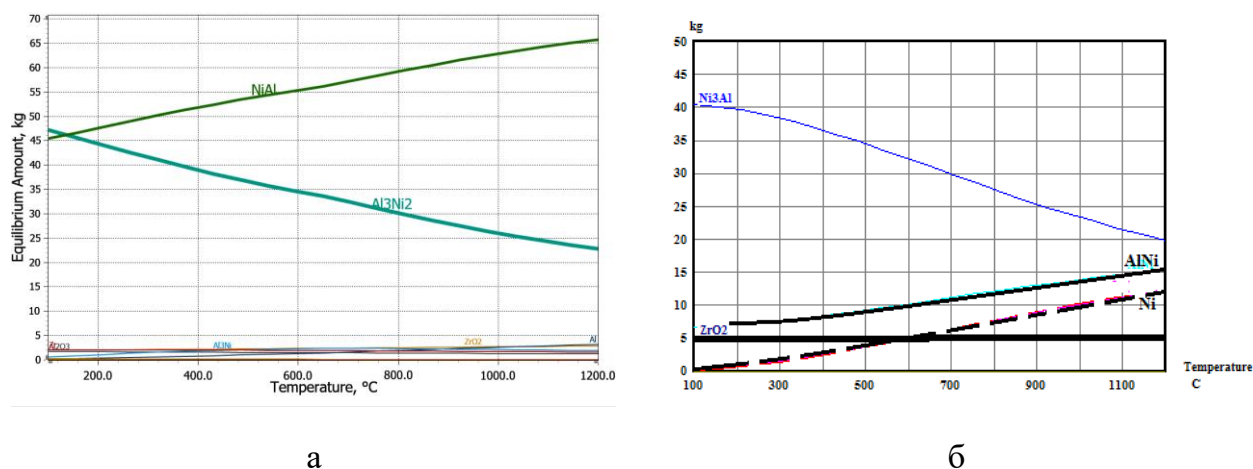


Рисунок 2.53 – Термодинамическое моделирование фазообразования в системе:
а – 60Ni-35Al-5ZrO₂, б – 80Ni-15Al-5ZrO₂

Поэтому основная фаза, по результатам расчета принадлежит интерметаллиду никель-алюминий. При увеличении содержания никеля образуется фаза соответствующая интерметаллиду Ni₃Al.

Для расчета задачи стойкости стали к воздействию жидкометаллического теплоносителя были проведены расчеты с учетом защитного покрытия из чистого алюминия на поверхности стали. Защита осуществляется при условии формирования интерметаллидного слоя системы железо – алюминий. Рабочая температура теплоносителя не превышает температуру плавления алюминия и составляет 450°C, поэтому целесообразным является синтезирование интерметаллидеого слоя из твердой фазы. Кроме того, такой интерметаллидный слой может быть синтезирован непосредственно во время эксплуатации. Для этого необходимо обеспечить такую толщину прекурсорного слоя алюминия, чтобы он не был разрушен потоком жидкометаллического теплоносителя. Для моделирования термодинамического процесса взаимодействия были проведены расчеты по взаимодействию алюминия с железом и свинцом при температурах от 400°C до 600°C, рисунок 2.54.

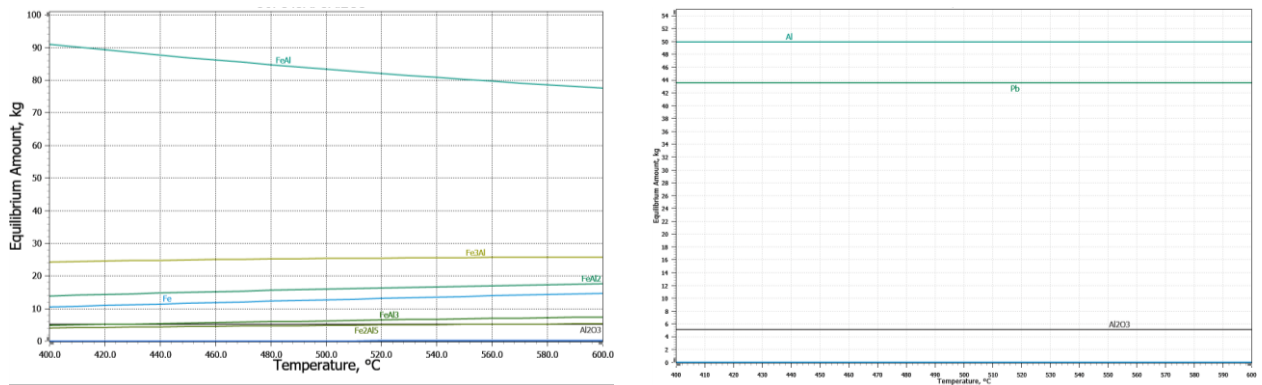


Рисунок 2.54 – Термодинамическое моделирование фазообразования в системе: а – 50Fe-45Al-5Al₂O₃, б – 45Pb-50Al-5Al₂O₃

Результаты показывают, что алюминий и свинец не взаимодействуют друг с другом, железо и алюминий образуют устойчивые интерметаллиды.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

Сравнение результатов расчета с результатами эксперимента будут представлены далее. При проведении работ по созданию требуемой системы материалов целесообразно проводить моделирование процесса, которое должно включать в себя как решение задачи по термическому воздействию, так и задачу термодинамики процесса. Это обеспечит понимание процесса и значительно сократит затраты на физический эксперимент.

Анализ данных по моделированию, представленных в данной работе, позволяет определить параметры лазера, которые необходимо установить для проведения поверхностной обработки.

Анализ данных по моделированию термодинамического взаимодействия при лазерной обработке 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 и образуются две карбидные фазы – титана и вольфрама;
- нитрид титана не образует новых соединений и остается в исходном виде.

ГЛАВА 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПРЕКУРСОРНОГО ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ ХГДН. ИССЛЕДОВАНИЕ ОДИНОЧНЫХ ТРЕКОВ (1D-МАТЕРИАЛЫ)

Одна из задач, решаемая в данной работе, заключается в применении для создания покрытий монометаллических и керамических исходных порошков. Необходимо определить параметры нанесения, которые обеспечат создание равномерного по толщине слоя. Это позволит создавать требуемый шихтовый состав непосредственно в прекурсорном покрытии заданной толщины. Поэтому важным моментом является решение задачи по получению равномерного по толщине прекурсорного покрытия. Неравномерность толщины окажет влияние на химический состав синтезированного интерметаллидного слоя после лазерной и термической обработки, и аддитивного материала. Для этого необходимо рассмотреть возможные способы подачи порошковых материалов в поток транспортирующего газа (в виде смеси или с использованием систем с несколькими питателями). Рассмотреть способы формирования прекурсорного покрытия требуемого шихтового состава (с гетерогенной или многослойной структурой). Определить зависимость толщины слоя покрытия от расхода порошкового материала, скорости сканирования и шага между единичными треками.

В главе представлены результаты исследования позволившие разработать технологию формирования методом холодного газодинамического напыления равномерного однослойного прекурсорного покрытия заданных параметров состава Al, Ni-Ti, Ni-Al, Al-Al₂O₃ из композиций на основе монометаллических порошков.

3.1 Принципиальные технологические подходы создания прекурсорного материала из монометаллических порошков

Принципиальные требования, которые необходимо выполнить при получении прекурсорного покрытия методом ХГДН, заключаются в обеспечении создания требуемого количества и состава, а также равномерности распределения материала в единице объема. Далее такое покрытие подвергается термической обработке. Зная

толщину и состав прекурсорного покрытия, остается задать необходимые режимы термообработки, чтобы получить требуемый состав интерметаллидного слоя в заданной толщине.

Прекурсорное покрытие заданного состава, получаемое методом ХГДН для дальнейшего синтезирования интерметаллидного слоя, может иметь:

- гетерогенную структуру с хаотично распределенными в своем составе исходными монометаллическими составляющими, представляющими некие агломераты, рисунок 3.1 а;

- многослойную структуру, состоящую из монометаллических слоев требуемой толщины, рисунок 3.1 б.



Рисунок 3.1 – Схема прекурсорного покрытия: а - с гетерогенной структурой; б – с многослойной структурой

Для получения таких структур возможно использовать систему дозирования порошков как с одним питателем, так и с несколькими питателями, количество питателей может соответствовать количеству исходных порошков. При этом обе представленные схемы структур имеют определенные преимущества и недостатки.

В качестве способа получения прекурсорного покрытия с гетерогенной структурой необходимо использовать:

- предварительно подготовленные механические смеси исходных порошков;
- предварительно подготовленные механолегированные порошки;
- композиции, образующиеся в потоке, т.е. за счет введения исходных порошков непосредственно в поток транспортирующего газа (необходима система дозатора с несколькими питателями).

Для получения структуры из рисунка 3.1 а можно использовать один порошковый питатель, в который будет помещена предварительно подготовленная механическая

смесь требуемых компонентов в заданном составе. Это наиболее простая схема реализации процесса напыления с точки зрения напылительного оборудования, но требует дополнительной операции по подготовке механической смеси порошков. Кроме того, при использовании механической смеси порошков может наблюдаться локальная агломерация компонентов порошка в покрытии. Это может повлиять на конечный состав интерметаллидного слоя.

Использование системы с двумя питателями обеспечивает подачу порошков в требуемом соотношении. Такая схема требует дополнительной системы, обеспечивающей синхронизацию работы отдельных питателей, но исключает дополнительную операцию по подготовке смеси порошков. Для получения структуры, указанной на рисунке 3.1 б, необходимо применять систему с двумя питателями.

В качестве способа получения многослойного прекурсорного покрытия необходимо в каждый отдельный дозатор загрузить порошок определенного моносостава, а в процессе напыления дозаторы должны активироваться по отдельности. Это позволит получать слои требуемой толщины и состава.

3.2 Использование системы с одним питателем для нанесения прекурсорного покрытия

Данный подход обеспечивает получение прекурсорного покрытия заданного химического состава. Использование одного питателя позволяет получить прекурсорное покрытие с гомогенной структурой (из одного порошка) или гетерогенное покрытие из нескольких порошков. Для получения гетерогенного покрытия необходимо предварительно подготовить порошки.

3.2.1 Нанесение механической смеси порошков

Способ получения гетерогенной структуры покрытия при использовании механической смеси является наиболее простым и менее трудозатратным. Для его реализации осуществляется навеска исходных порошков в требуемом количестве перемешивание до получения гомогенной смеси. Далее производится напыление полученной смеси по схеме из рисунка 3.2.

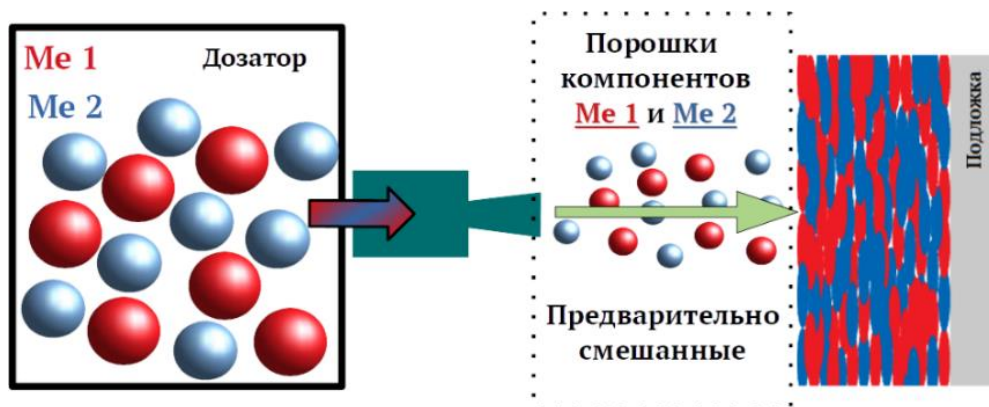


Рисунок 3.2 – Схема получения прекурсорного покрытия с гетерогенной структурой из предварительно подготовленной механической смеси порошков

Достоинством данного метода является простота подготовки исходных навесок посредством взвешивания компонентов. Потенциальным недостатком является сложность получения гомогенных смесей при использовании порошков различной плотности, текучести, фракционного состава и т.д. Кроме того, возможно снижение гомогенности полученной смеси непосредственно в дозаторе при напылении, т. е. в процессе напыления. Для доставки порошков из дозатора в поток транспортирующего газа задействуются различные системы (вибрационное воздействие на дозатор с порошком, непрерывное перемешивание порошка в дозаторе и т.д.). Это приведет к тому, что с течением времени более текучий из порошков устремляется вниз дозатора, где традиционно организован вывод порошка из дозатора. Данная проблема является наиболее актуальной для вибрационных питателей. Поэтому для устранения данной проблемы вместо штатных питателей были использованы питатели роторного типа РВ-85Н, которые позволяют снизить данный негативный эффект.

3.3 Использование системы с двумя и более питателями для получения прекурсорного покрытия

Данный подход позволяет обеспечить заданный химический состав прекурсорного покрытия. Важной отличительной чертой использования многопитательной системы является возможность гибкого управления составом. За счет управления производительностью питателями обеспечивается заданный состав гетерогенной структуры или создание многослойной структуры прекурсорного покрытия.

3.3.1 Нанесение гетерогенного прекурсорного покрытия

Использование двух питателей является частным случаем использования для напыления системы с множеством дозаторов.

При использовании двух питателей и системы управления питателями осуществляется формирование смеси порошков непосредственно в потоке (рисунок 3.3). Система управления питателями обеспечивает требуемый расход каждого отдельного порошка в заданном пределе. Данный способ позволяет получать покрытия с гетерогенной структурой при равномерном распределении компонентов. В каждый отдельный дозатор помещается порошок моносостава.

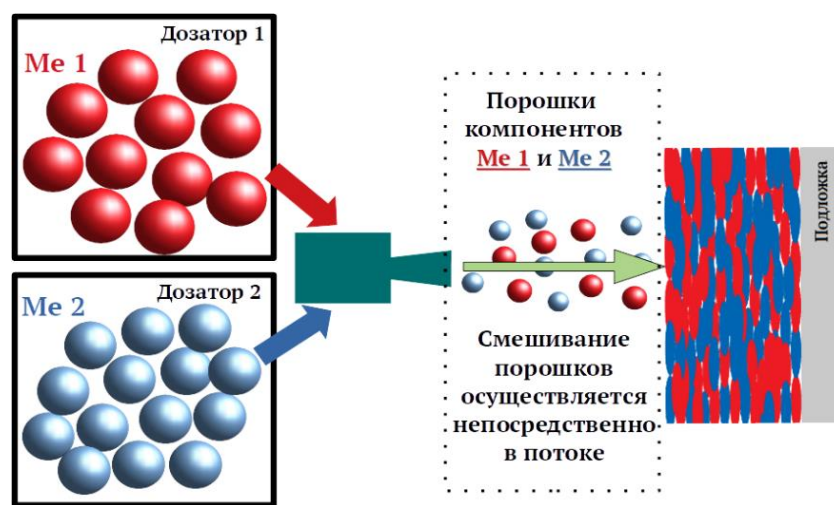


Рисунок 3.3 – Схема получения прекурсорного покрытия с гетерогенной структурой из смеси образующейся непосредственно в потоке

В процессе напыления все используемые дозаторы задействуются одновременно, при этом управление составом напыляемой смеси осуществляется за счет управления каждым дозатором в отдельности (регулированием массового расхода порошка) согласно заданной программе управления системой подачи порошка. К недостаткам данного подхода стоит отнести то, что при увеличении количества исходных составляющих покрытия возрастает сложность подбора необходимого расхода каждого отдельного порошка. Данная задача является исключительно практической и требует предварительной калибровки каждого питателя под конкретную марку порошка. Кроме того, для нанесения многокомпонентной системы покрытия требуется изготовление отдельных дозаторов для каждого вида используемого порошка и подключения их к общей системе управления.

3.3.2 Нанесение многослойного покрытия

Данный подход сводится к тому, чтоб получить многослойное покрытие, в котором каждый отдельный слой по своему составу соответствует исходному компоненту, помещенному в дозатор (рисунок 3.4). При этом количество дозаторов должно соответствовать количеству исходных порошков.

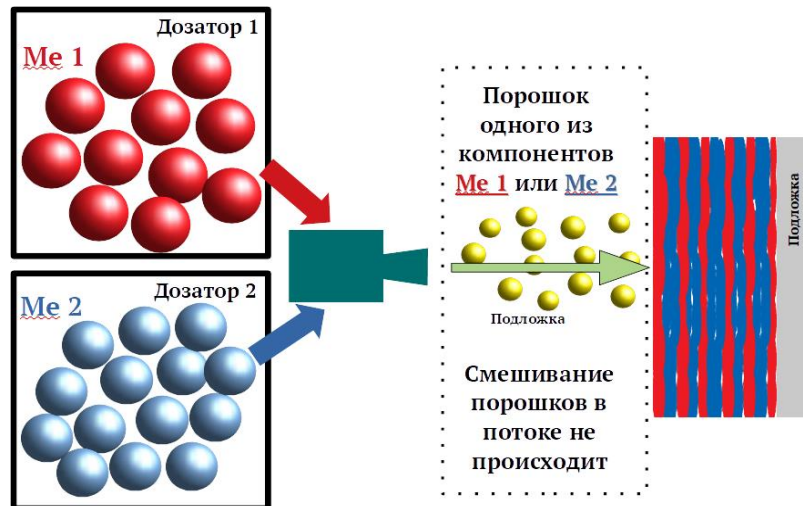


Рисунок 3.4 – Схема получения прекурсорного покрытия с многослойной структурой

Использование данного способа позволяет достаточно гибко регулировать состав прекурсорного покрытия за счет управления количеством слоев и их толщиной.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 Напыление многокомпонентных прекурсорных покрытий с заданным составом предпочтительно выполнять с использованием системы из нескольких дозаторов, в которой работа каждого дозатора настраивается отдельно для получения требуемого состава. В отличие от напыления механической многокомпонентной смеси порошков, которую необходимо готовить заранее – она всегда будет иметь фиксированный состав, необходимый состав многокомпонентного прекурсорного покрытия за счет управления дозаторами позволяет получить их однородными или градиентными.

2 Многодозаторная система является наиболее подходящей при создании *3D-материалов*. Процесс этот можно назвать сложным и продолжительным. Возможности аддитивного подхода к созданию материала может обеспечить градиентный состав выращиваемых изделий. При этом возможность гибкого управления

составом порошковой композиции непосредственно в потоке обеспечивает технологические преимущества.

3.4 Экспериментальные результаты исследования основных характеристик при нанесении прекурсорного покрытия методом ХГДН

Важнейшим этапом получения интерметаллидного покрытия или объемного *3D-материала* является этап формирования прекурсорного покрытия со структурами, приведенными выше в разделе 3.1. Для этого были проведены работы по исследованию параметров напыления, которые позволяют обеспечить необходимую толщину и равномерность прекурсорного покрытия. Отдельно рассмотрены единичные треки, которые формируются при единичном проходе напылителя в один слой без наложения слоев. На основании экспериментальных данных о профилях треков можно разработать рекомендации, которые позволят получить требуемую толщину покрытия ХГДН с наименьшим разбросом по толщине.

3.4.1 Экспериментальное определение температурно-скоростных параметров в процессе ХГДН

Исследования по определению температурно-скоростных параметров потока проводились совместно с группой специалистов Санкт-Петербургского университета и изложены в совместной работе [185].

Измерение температуры торможения рабочего газа производили термоэлектрическими зондами с камерой торможения, обеспечивающей коэффициент восстановления скорости газа, зависящий от критериев Маха (M), Рейнольдса (Re) и Кнудсена (Kn), зонды перемещались вдоль оси потока. При сверхзвуковых скоростях потока реальным способом измерения температуры частиц является радиометрический метод. Максимум спектральной плотности в собственном тепловом излучении частиц в таком потоке лежит в районе длин волн 10–15 мкм. Для уверенного приема лучистой энергии от частиц потока, служащей мерой их температуры, требуются приемники с высокой обнаруживающей способностью и соответствующим спектральным диапазоном. В связи с этим был создан эталон порошковой взвеси с заданными значениями

концентрации и температуры для калибровки инфракрасного радиометра. Калибрующим объектом в данном случае является электродинамический дисперсный модуль (ЭДМ).

В работах [185] и [197] были определены температурно-скоростные параметры применительно к двум видам порошка – легкому (алюминию) и тяжелому (железу). Далее представлены основные данные:

- температура и скорость газового потока, рисунок 3.5;
- температура и скорость частиц порошка в потоке, рисунок 3.6 и 3.7.

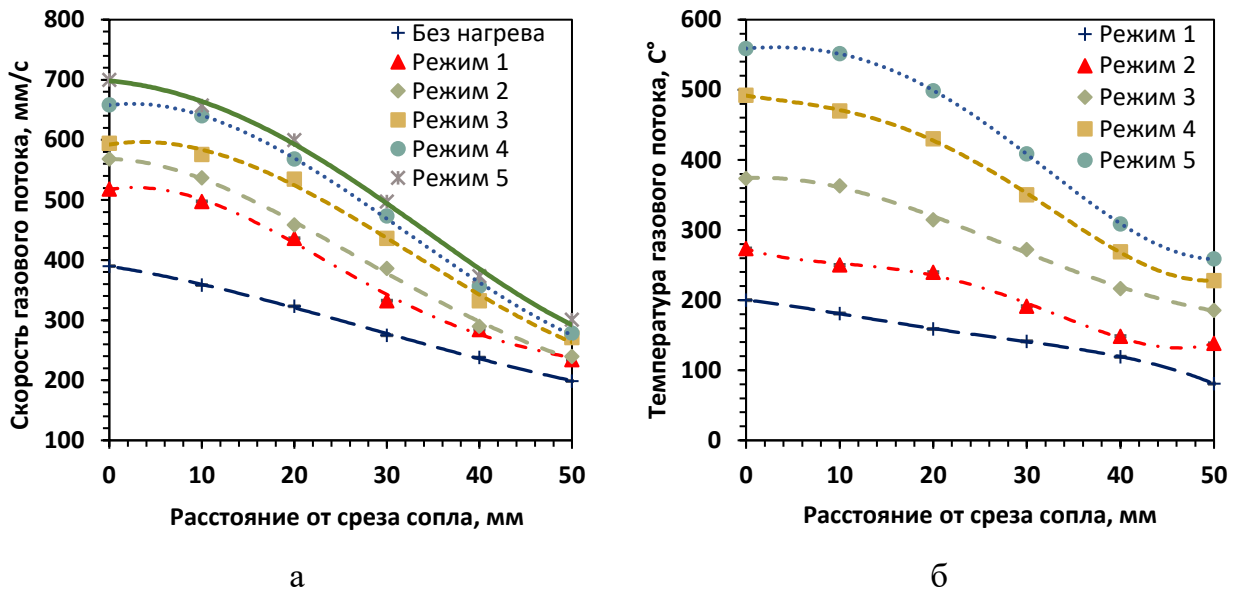


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости (а) и температуры торможения (б) газового потока от расстояния до среза сопла при различных режимах (1–5) работы установки «Димет-403»

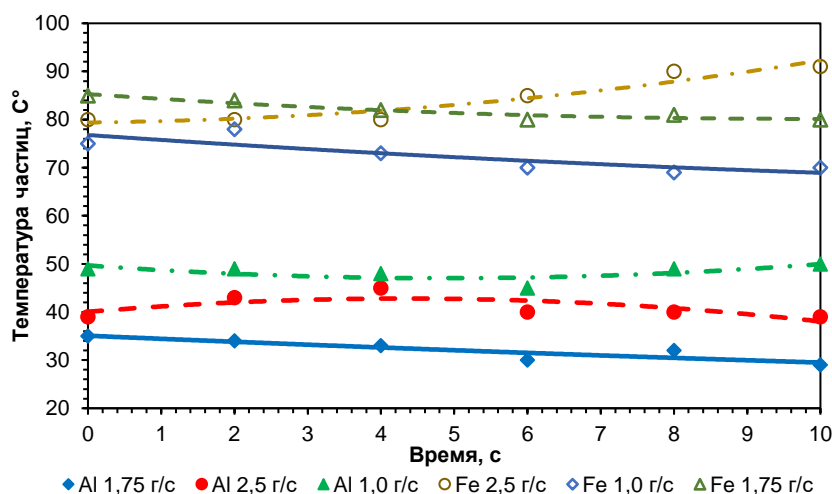


Рисунок 3.6 – Статическая температура порошка в потоке

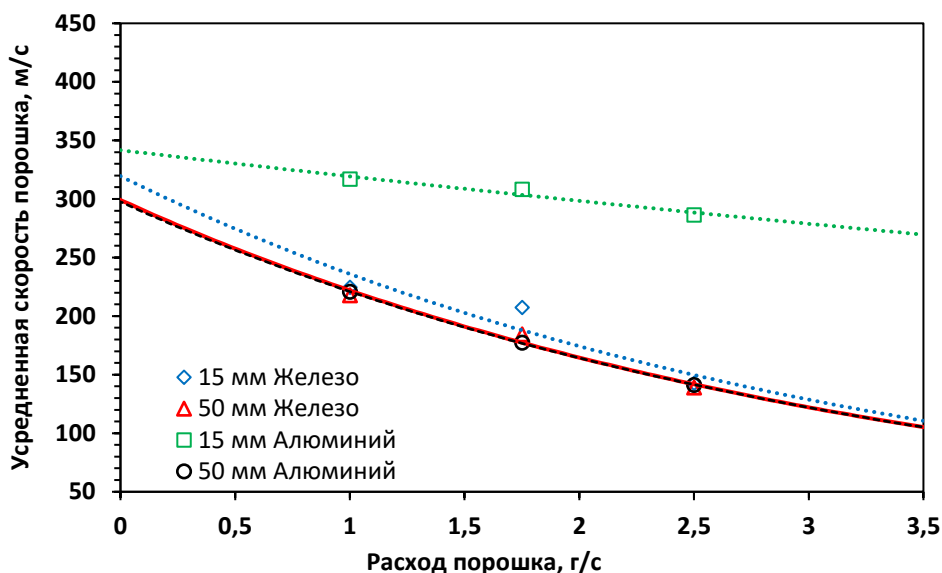


Рисунок 3.7 – Значения скорости частиц порошка железа и алюминия на различном расстоянии от среза сопла

Представленные данные позволяют получить представление о возможной скорости и температуре частиц и из других материалов.

Порошок алюминия, как материал, обладающий меньшей плотностью и большей теплопроводностью быстрее разгоняется в потоке и, следовательно, меньше времени проводит в нем, поэтому имеет более низкую температуру, чем железо. Результаты, полученные для железа, будут справедливы для никеля, меди, хрома, то есть материалов близких по своей плотности, а более высокая теплопроводность позволит им иметь более высокую температуру. Например, для титана скорость и температура будут находиться между алюминием и железом.

Для создания прекурсорных покрытий на основе алюминия наиболее оптимальными будут скорость газового потока более 500 м/с и температура более 300°C, что соответствует режиму 3 нагрева установки «Димет-403». При нанесении прекурсорных покрытий на основе никеля целесообразнее использовать режим 5 установки «Димет-403».

3.4.2 Исследование расхода напыляемого порошка

Для определения оптимального расхода порошка производили напыление, варьируя расход в широких пределах от 0,1 до 2,0 г/с при оптимальных температурно-скоростных параметрах, установленных в [197]. При низком расходе порошка

наблюдается снижение коэффициента использования порошка и низкая скорость нарастания покрытия, что соответствует данным работ [195] о малых концентрациях частиц в газовом потоке. По результатам исследований скорости частиц, при расходе порошка более 1,0 г/с скорость частиц снижается, что не позволяет получать покрытия без трещин или отслоений, как было показано в [197]. Оптимальным является расход на уровне 0,1-1,2 г/с в зависимости от напыляемого материала, что также подтверждается требованиями к установке к «Димет» по рекомендуемому расходу.

3.4.3 Влияние угла наклона сопла на толщину наносимого покрытия

При нанесении покрытий на реальные изделия не всегда представляется возможным производить напыление нормально к поверхности. Поэтому были проведены исследования по определению предельного угла, при котором возможно получать покрытия при относительно высоком коэффициенте использования порошка.

Толщину напыляемого покрытия определяли при углах наклона 65° и 80° и относили к толщине покрытия при нормальном (90°) расположении сопла по отношению к подложке. Коэффициент использования порошка определяли как отношение взвешенного после напыления образца к весу исходного порошка. Образцы напыляли при температурно-скоростном режиме, соответствующему скорости 600 м/с и температуре торможения потока 450°C . Расход порошка составлял 1,0 г/с. Расстояние от среза сопла до подложки составляло 15 мм. Все измерения проводили при получении одного слоя покрытия, таблица 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты измерения максимальной толщины покрытия и коэффициента использования порошка при разных углах наклона сопла по отношению к подложке

Угол наклона сопла	Относительная толщина, %	Относительный коэффициент использования порошка, %
65	75-61	0,51–0,63
80	81-71	0,72–0,75

Результаты исследования показывают, что при отклонении угла напыления от нормального на 15° коэффициент использования порошка снижается на 25%, а при отклонении более чем на 20° коэффициент использования порошка снижается на 50%. Данные результаты необходимо учитывать при напылении покрытий на изделия сложной формы, а также при изготовлении аддитивных материалов. Представленные результаты были использованы при разработке технологических инструкций и руководящих документов [259, 260].

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 Скорость частиц порошка снижается с увеличением плотности напыляемого материала, а температура растет, что связано с продолжительностью нахождения в потоке. Оптимальный расход порошка при напылении составляет от 0,1 до 1,2 г/с.

2 Отклонение оси потока от нормали к поверхности снижает эффективность напыления, что особенно необходимо учитывать при создании аддитивных материалов.

3.5 Исследование единичных треков при нанесении покрытия методом холодного газодинамического напыления

Проведенные в разделе 3.4 исследования позволили определить основные технологические параметры процесса ХГДН: дистанция напыления, расход и т.д. Это позволяет приступить к исследованию процесса формирования треков.

В работе [261] были проведены исследования профиля продольных треков/валиков – *1D-материалы*, которые позволят установить зависимость высоты и шага между треками при формировании прекурсорного покрытия методом ХГДН на установке «Димет-403». Для этого необходимо экспериментально исследовать профили отдельных валиков в зависимости от расхода порошка и скорости перемещения сопла и температуры при создании прекурсорного покрытия для порошков на основе алюминия – и на основе алюминий – никель, никель – титан и алюминий – корунд. Порошки алюминия и никеля выбраны в качестве исследуемых, так как данные матричные порошковые материалы в данной работе являются базовыми для формирования прекурсорного покрытия. В работах [262, 263] были предложены технологические подходы к формированию равномерного покрытия.

Основными компонентами для создания прекурсорного покрытия являются порошки на основе либо алюминия, либо никеля. Поэтому для исследования выбраны порошки чистого алюминия и двухкомпонентные смеси на их основе — чистый алюминий (A10-00), алюминий и корунд (A20-01), никель с титаном, никель и алюминий. При нанесении покрытий в ширину одного трека использовались режимы, отработанные ранее. При этом температурно-скоростные параметры определяются на основании ранее проведенных исследований двухфазного потока на установке «Димет-403» [185].

Для этого были подготовлены образцы, представляющие собой отдельные треки (валики) покрытия на плоской подложке, полученные при различном режиме.

Далее с использованием профилометра, а также оптического микроскопа были исследованы валики и зафиксированы их размеры (высота, ширина, профиль поверхности).

Валики покрытия нанесены в виде змейки, причем каждый отдельный виток отличается количеством порошка, подаваемого в поток транспортирующего газа.

Составы порошков, для которых производилось измерение, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Состав порошков для определения параметров валика покрытия

Состав порошка	Содержание, мас.%			
	Ni	Ti	Al	Al ₂ O ₃
A10-00	-	-	100	-
A20-01	-	-	60	40
Ni-Ti	55	45	-	-
Ni-Al	50	-	50	-

Было произведено исследование массового расхода порошков в зависимости от режима работы питателей. Результаты показали, что с увеличением номера режима увеличивается массовый расход, результаты представлены на рисунке 3.8.

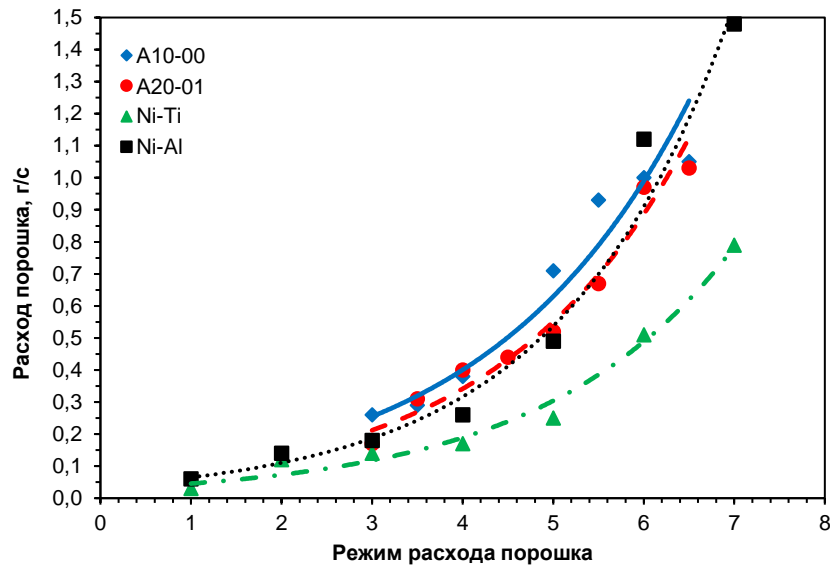


Рисунок 3.8 – Массовый расход порошка в зависимости от режима работы дозатора

3.5.1 Исследование треков прекурсорного покрытия из монометаллического порошка алюминия и с добавлением армирующего компонента

На рисунке 3.9 представлены результаты измерения профилей «дорожек», полученные из порошка алюминия при массовом расходе 0,29 г/с, 0,71 г/с, 1,05 г/с.

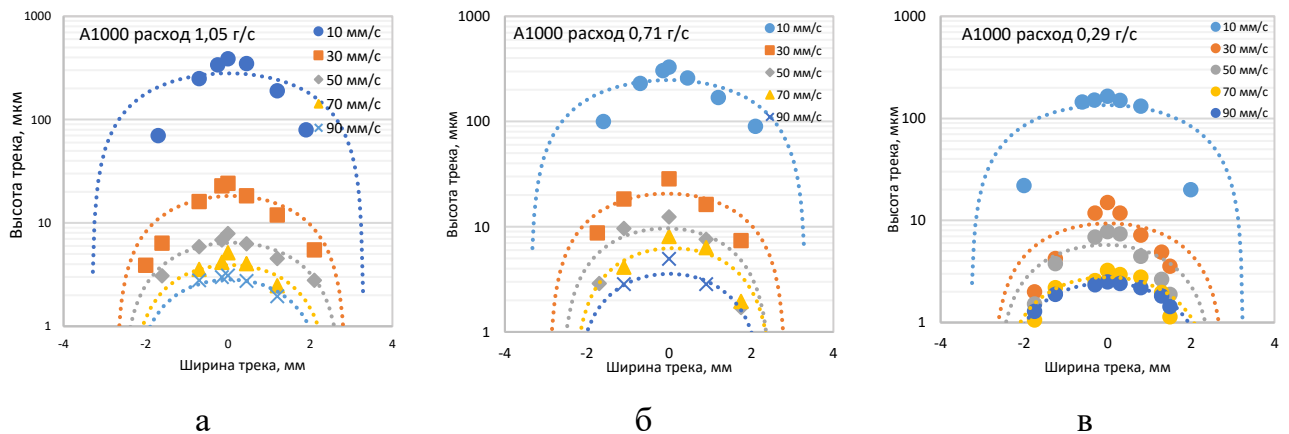


Рисунок 3.9 – Профили абсолютной толщины треков из алюминия, полученные с помощью метода ХГДН при скорости подачи порошка: 0,29 г/с (а), 0,71 г/с (б), 1,05 г/с (в)

Сравнение полученных данных показывает, что высота и ширина трека уменьшается с увеличением скорости сканирования. Это связано с тем, что скорость и концентрация частиц по оси потока выше, следовательно, вероятность закрепления частиц снижается по мере их удаления от оси.

Далее на рисунке 3.10 представлены результаты измерения профилей «дорожек», полученные из механической смеси алюминия с корундом при массовом расходе порошка 0,29 г/с, 0,71 г/с, 1,05 г/с. Введение в поток корунда имеет особенность, которая заключается в том, что он не образует сплошное покрытие в отличие от пластичного алюминия. Его главное назначение заключается в непрерывной абразивной обработке до образования ювенильной поверхности, на которой происходит более интенсивное осаждение пластичного алюминия.

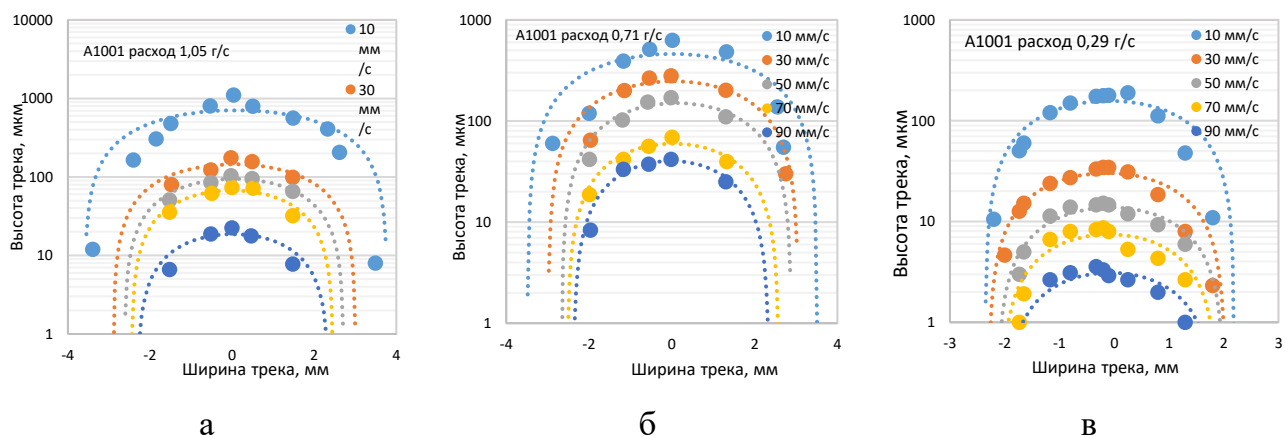


Рисунок 3.10 – Профили абсолютной толщины треков из механической смеси, полученные с помощью метода ХГДН при скорости подачи 0,29 г/с (а), 0,71 г/с (б), 1,05 г/с (в)

Сравнив рисунки между собой видно, что высота и ширина дорожек увеличились. Это является следствием наличия в двухфазном потоке высокотвердого компонента. Кроме того, наличие корунда способствует более интенсивному увеличению толщины вдоль оси потока. Отсюда в покрытиях с корундом более «острый» пик, это можно наблюдать при построении зависимости в абсолютном масштабе, однако на приведенных, логарифмических зависимостях этот эффект размывается.

Профиль единичных треков, как для чистого алюминия, так и для алюминия с добавлением корунда описывается полиномом второй степени:

$$y = ax^2 + bx + c \quad (20)$$

Анализ аппроксимирующих уравнений показал зависимость уменьшения модуля коэффициента «а» с уменьшением высоты трека. Данная зависимость отражает зависимость пологости единичного трека от скорости сканирования, рисунок 3.11. Пологость трека характеризует угол наклона касательной к профилю трека к нормали к подложке. Чем больше данный угол, тем более пологий трек.

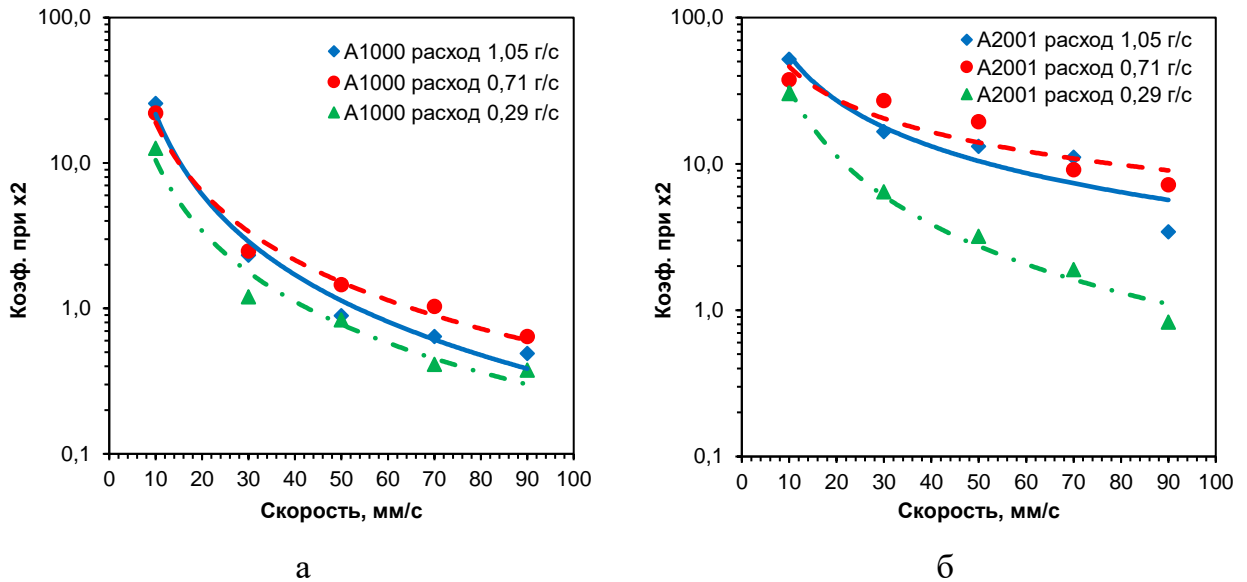


Рисунок 3.11 – Зависимость пологости трека от скорости сканирования для порошков: а – А10-00; б – А20-01

Анализ рисунков 3.9 в и 3.10 в подтверждает, что добавление электрокорунда позволяет увеличить коэффициент использования порошка, и при тех же температурно-скоростных параметрах процесса позволяет получать покрытия большей толщины. На рисунке 3.12 приведены зависимости максимальной высоты трека от скорости сканирования.

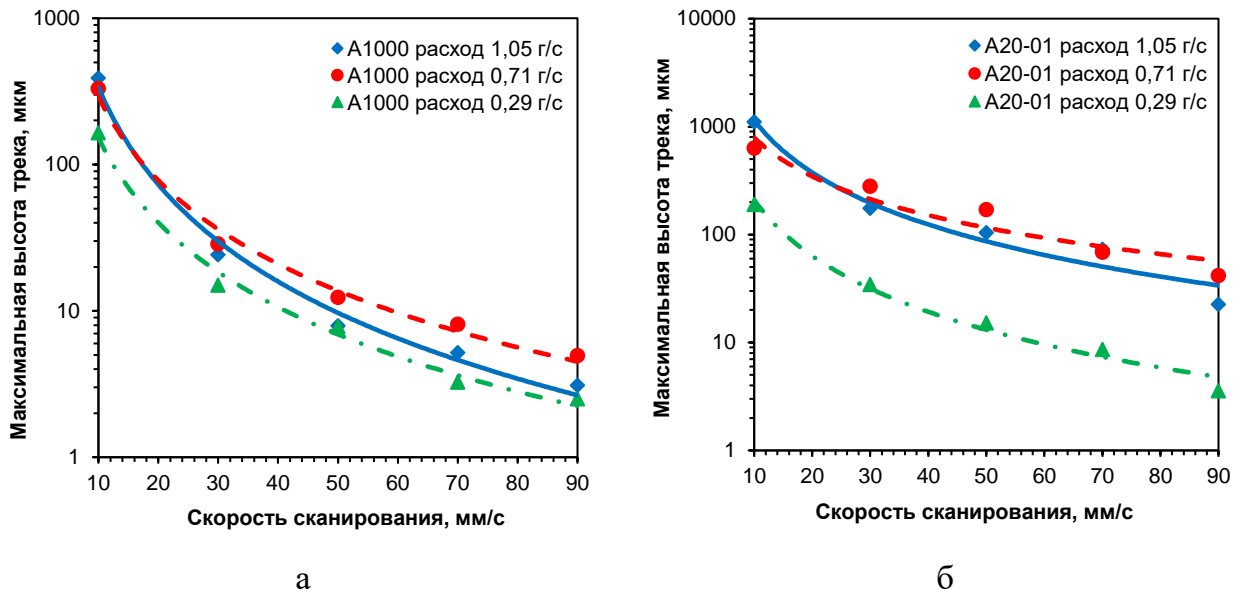


Рисунок 3.12 – Зависимость высоты трека от скорости сканирования. а – для порошка А10-00, б – для порошка А20-01

По характеру данные кривые практически полностью повторяют кривые пологости, рисунок 3.11.

3.5.2 Исследование треков прекурсорного покрытия из смеси двух монометаллических порошков

Для определения особенностей формирования единичных треков из смеси двух монометаллических порошков, была выбрана смесь Ni-Ti и Ni-Al. Особенность поведения двух пластичных металлических порошков в газовом потоке заключается в том, что порошок с большей плотностью будет иметь меньшую скорость, т.е. тормозить поток. Учитывая то, что для каждого порошка существуют оптимальные параметры нанесения, при использовании двух- и многокомпонентных порошков эффективность их нанесения может быть снижена. Поэтому порошок, для которого параметры потока менее оптимальны, будет выступать в роли «условного абразива».

На рисунке 3.13 представлена зависимость содержания Ni в покрытии от его исходного содержания в порошковой смеси и в сформированном покрытии.

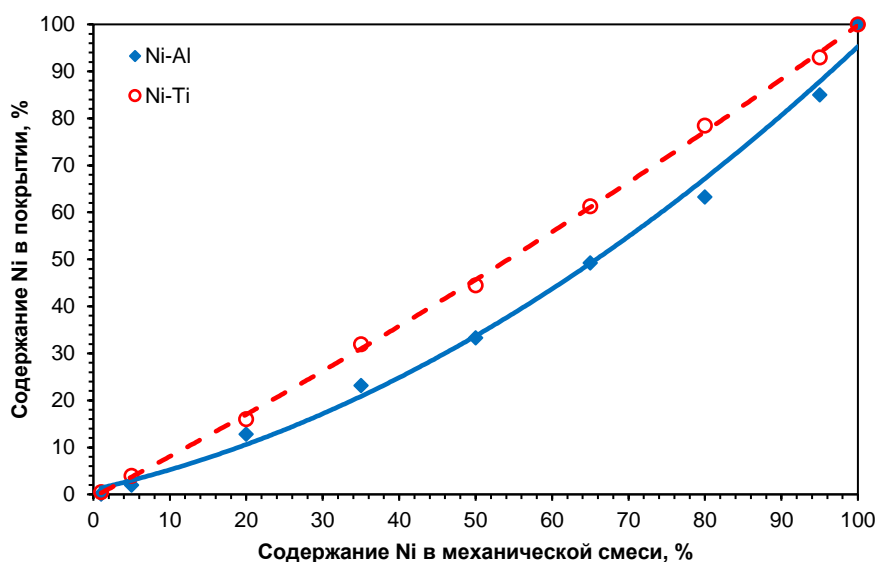


Рисунок 3.13 – Содержание никеля в покрытии от его исходного содержания в порошковой смеси

Данная зависимость демонстрирует эффективность переноса порошка (технологичность осаждения компонентов) в конкретной смеси. В системе порошков Ni-Ti оба порошка обладают практически одинаковой технологичностью, а в системе Ni-Al алюминий является более технологичным, поэтому его содержание в покрытии превышает содержание никеля. Поэтому для подготовки смесей порошков необходимо учитывать данные особенности.

В данном исследовании использованы два вида смеси порошков, Ni-Ti обладают практически одинаковой технологичностью, а в смеси Ni-Al более технологичным является алюминий.

На подложке из Ст3 были нанесены треки с разными скоростями перемещения сопла (5, 15, 25, 35, 45, 55 и 60 мм/с) и массовым расходом порошка (рисунок 3.8). Далее представлены результаты измерения профилей «дорожек», полученные из смесей порошков Ni-Ti и Ni-Al методом ХГДН рисунок 3.14 и 3.15.

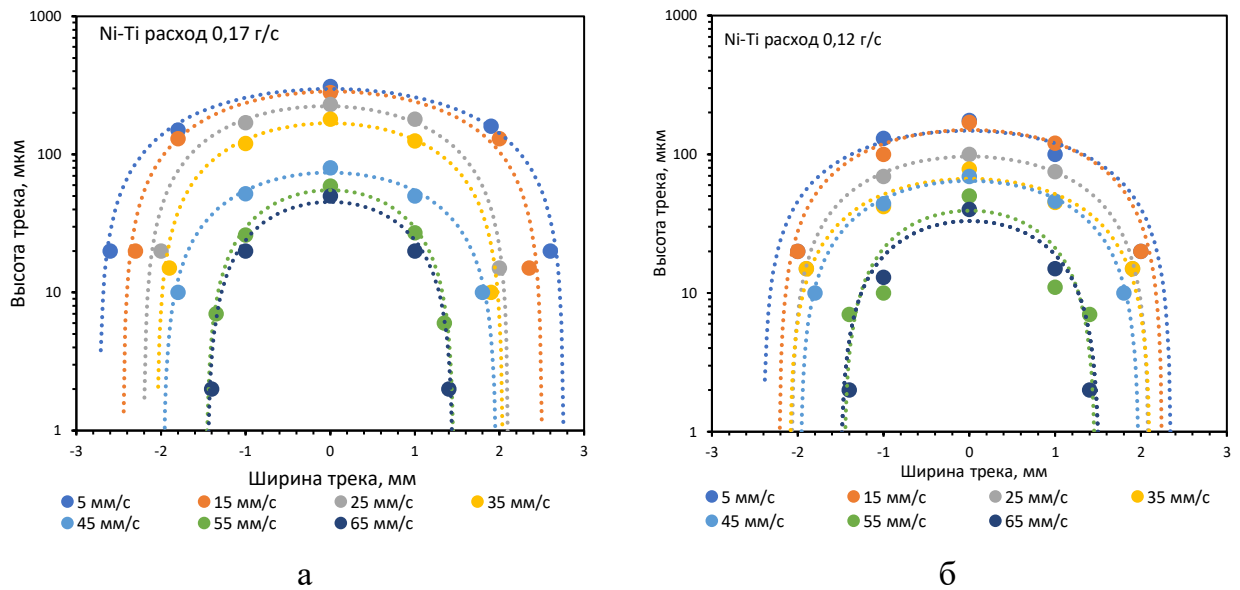


Рисунок 3.14 – Профили дорожек, полученные из порошка системы никель-титан при: а – режиме 2 (0,12 г/с); б – режиме 4 (0,17 г/с)

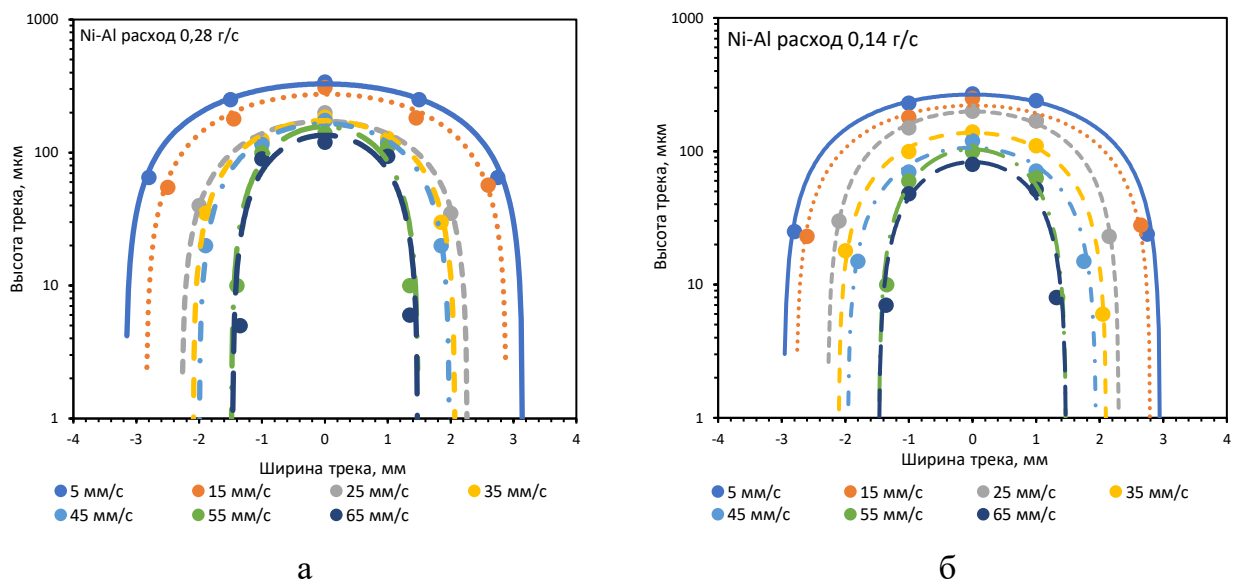


Рисунок 3.15 – Профили дорожек, полученные из порошка системы никель-алюминий при: а – режиме 2 (0,14 г/с); б – режиме 4 (0,26 г/с)

На рисунках видно, что ширина покрытий Ni-Ti варьируется от 2 до 4 мм (рисунок 3.14 а) при режиме подачи порошка 2 и стабильно 4 мм при 4 режиме (рисунок 3.14 б). Аналогично с покрытием Ni-Al на рисунке 3.15 а – от 2 до 6 мм и от 3 до 8 мм на рисунке 3.15 б.

Как и для порошков на основе алюминия, профиль трека описывается полиномом второй степени (20). Построенная зависимость пологости трека от скорости показана на рисунке 3.16. При формировании покрытия из порошков Ni-Ti (с одинаковой технологичностью) наблюдается схожая зависимость, как для порошков A10-00 и A20-01, а для смеси порошков Ni-Al (с разной технологичностью) – наклон кривых в обратную сторону.

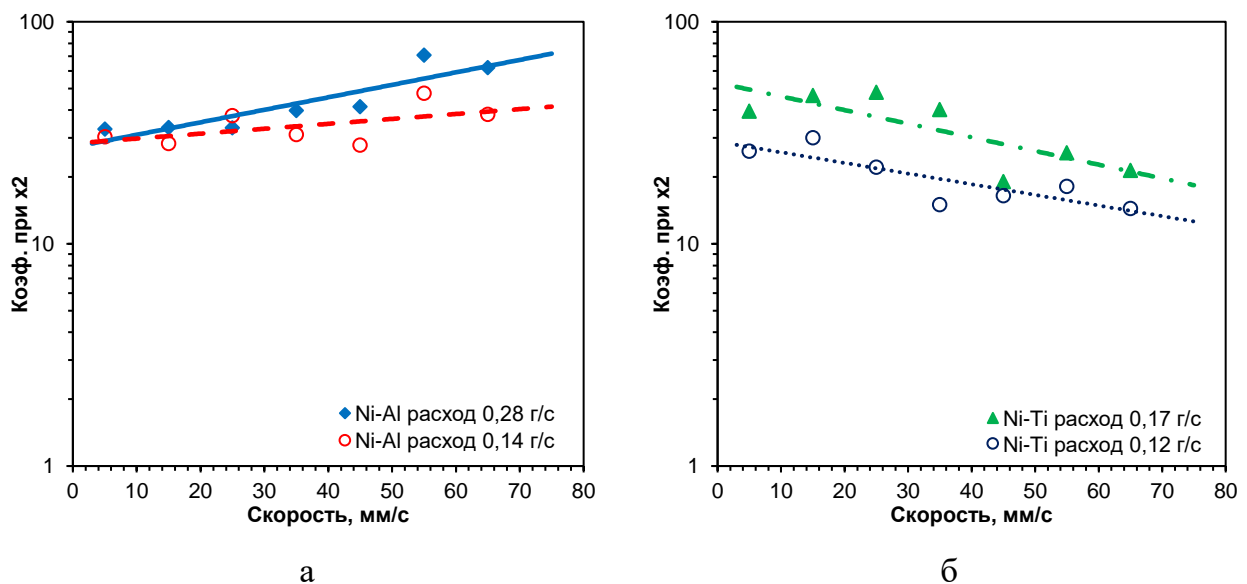


Рисунок 3.16 – Зависимость пологости трека от скорости сканирования для порошков: а – Ni-Al; б – Ni-Ti

Также можно отметить, что высота трека становится больше при увеличении скорости подачи порошка и при уменьшении скорости перемещения сопла. Помимо этого видно, что профиль ширины покрытия зависит от скорости: чем скорость ниже, тем он уже. Это связано с интенсивностью взаимодействия порошка с подложкой, вероятность осаждения частицы тем выше, чем ближе она к оси потока.

Как видно из рисунка 3.17, порошок системы Ni-Al напыляется более эффективно. Это связано с тем, что алюминий имеет свойство пластификатора в данной системе. Порошок пластификатор в механической смеси двух металлических порошков обладает высокой пластичностью и обеспечивает более высокую технологичность осаждения второго металлического порошка.

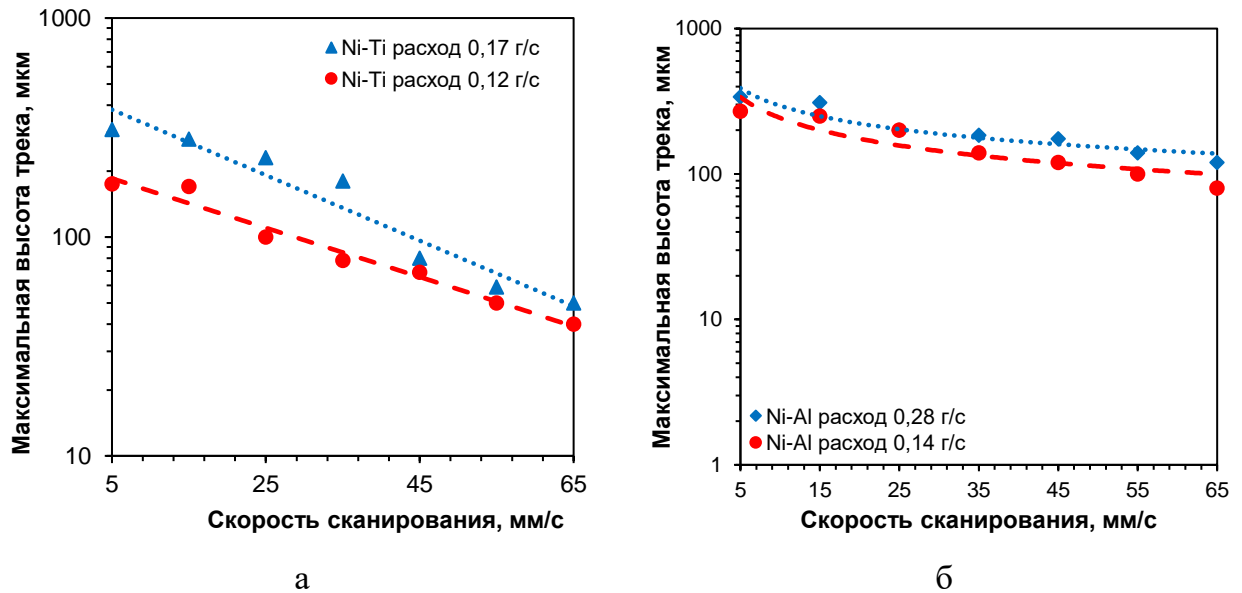


Рисунок 3.17 – Зависимость высоты трека от скорости сканирования: а – для порошка Ni-Ti, б – для порошка Ni-Al

На рисунке 3.18 представлена приведенная зависимость пологости трека от скорости.

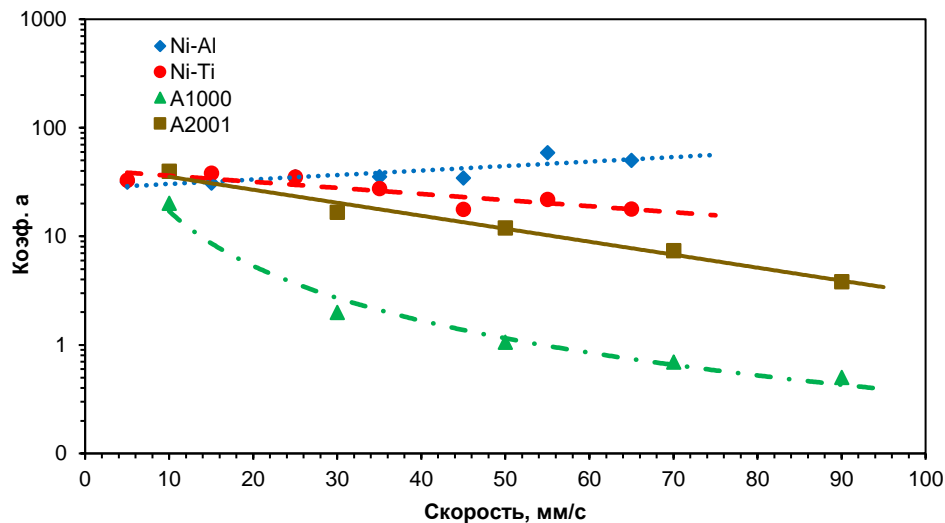


Рисунок 3.18 – Приведенная зависимость пологости трека от скорости

Из этой зависимости следует, что при использовании для напыления монометаллических порошков или порошков со схожей технологичностью с увеличением скорости сканирования трек становится более пологим, однако если использовать металлические порошки с различной технологичностью, то этого не наблюдается.

3.5.3 Определение параметров, обеспечивающих требуемую толщину прекурсорного покрытия

При обработке результатов данных о высоте и профиле треков наблюдается зависимость, что с увеличением скорости сканирования профиль становится более пологим. При медленной скорости сканирования наблюдается ярко выраженный экстремум по оси потока рисунок 3.19 (профили представлены не в масштабе, иначе трек «б» слился бы с подложкой). Поэтому применение скорости сканирования, при которой образуется ярко выраженный пик высоты, не является предпочтительной. Наличие пика приведет к значительной неравномерности прекурсорного покрытия, т.е. покрытие будет волнообразное. Это может оказать влияние на химический состав интерметаллидного слоя после ЛО. Несмотря на условное представление профиля треков тенденция $L1 \leq L2$ сохраняется при скоростях сканирования до 50 мм/с.

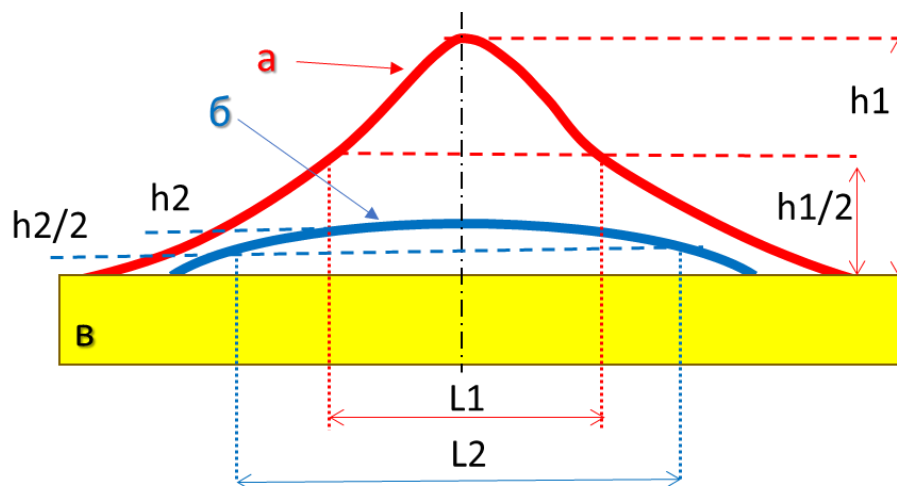
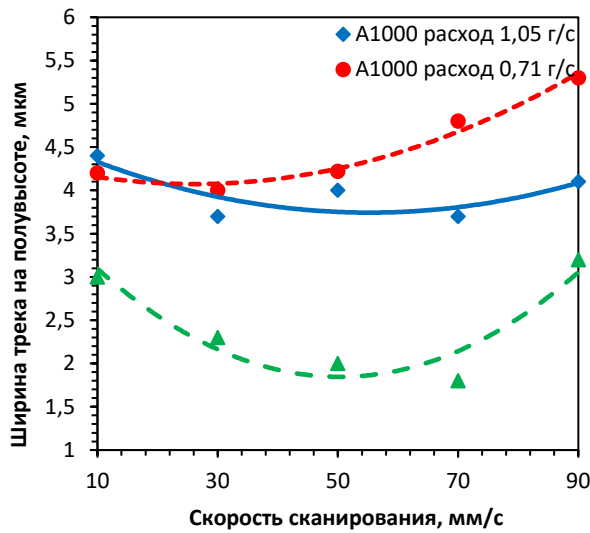
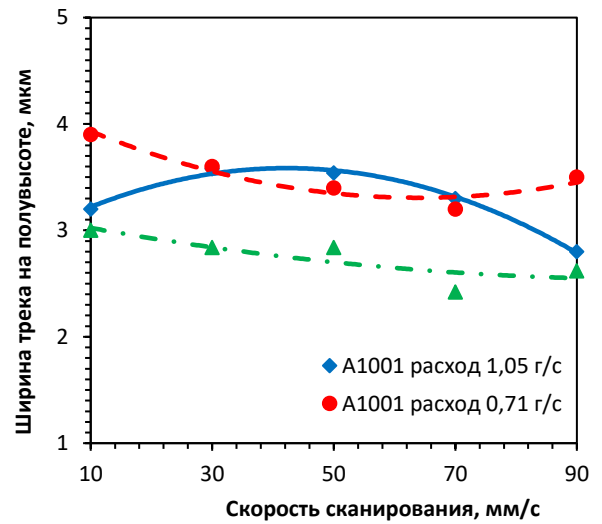


Рисунок 3.19 – Схематическое представление профилей треков: а – получен при минимальной скорости сканирования; б – при максимальной скорости сканирования; в – подложка

Поэтому можно сделать предположение, что для обеспечения заданной толщины и равномерности прекурсорного покрытия необходимо выполнять нанесение прекурсорного покрытия с наложением треков таким образом, чтобы шаг между треками был равным ширине трека на его полувысоте, рисунок 3.20 и 3.21.



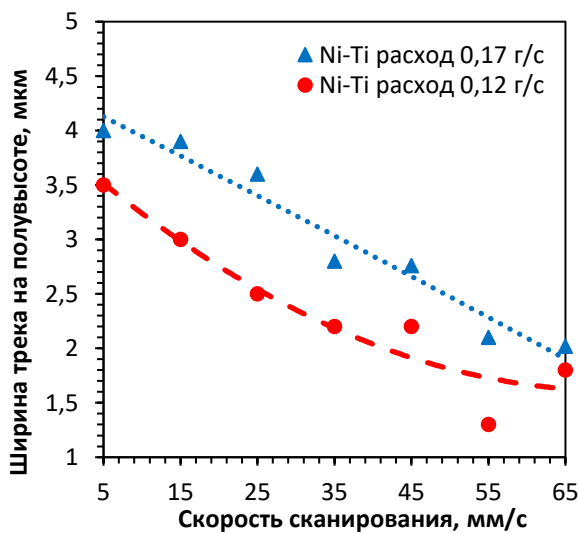
а



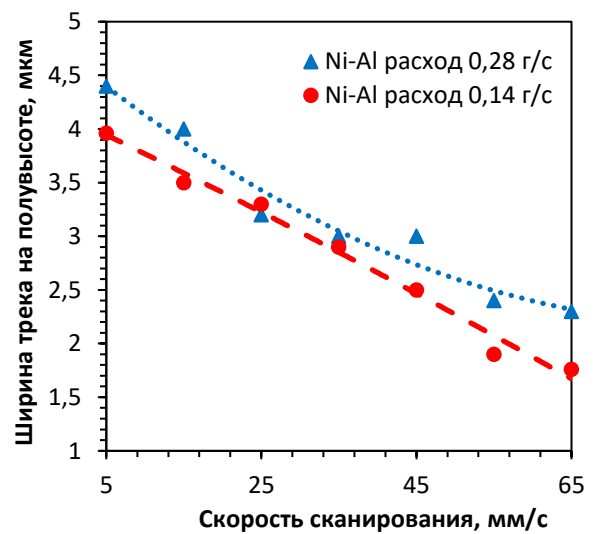
б

Рисунок 3.20 – Зависимость изменения ширины трека на полувысоте от скорости сканирования: а – порошок A10-00; б – порошок A10-01

Нелинейная зависимость свидетельствует об изменении формы профиля (рисунок 3.19) с уменьшением интенсивности взаимодействия частиц порошка с подложкой.



а



б

Рисунок 3.21 – Зависимость изменения ширины трека на полувысоте от скорости сканирования: а – порошок Ni-Ti; б – порошок Ni-Al

Уменьшение угла наклона касательной к кривой свидетельствует о более пологом профиле трека, а вогнутость профиля обеспечивает увеличение шага между треками при формировании прекурсорного покрытия.

На рисунке 3.22 представлена схема формирования прекурсорного покрытия из треков, демонстрирующая наглядный пример реализации предложенного подхода.

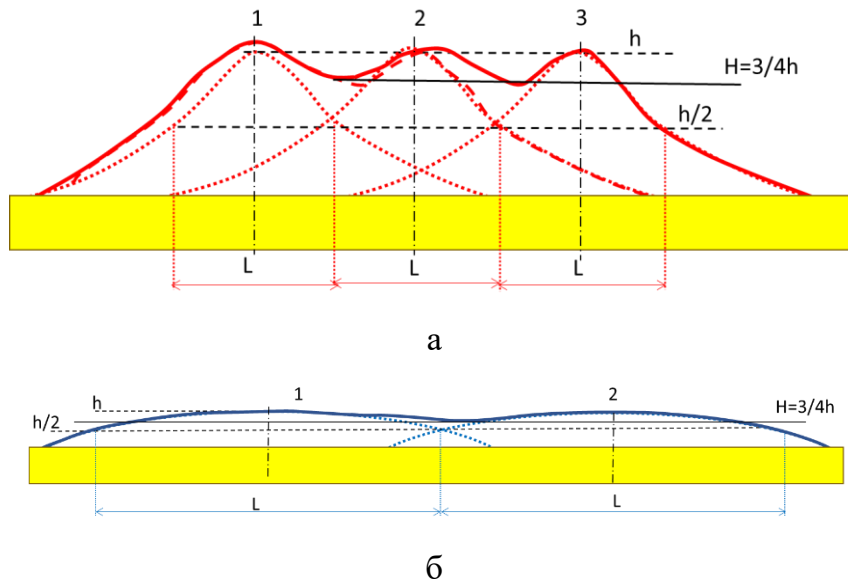


Рисунок 3.22 – Схема расположения треков при нанесении прекурсорного покрытия (1, 2, 3 треки): а – низкая скорость сканирования, б – высокая скорость сканирования

Анализ полученных данных о форме треков и схем, представленных на рисунке 3.22, позволяет представить в формируемом покрытии «качественную» зависимость разброса по толщине (h – высота в вершине; H – гарантированная высота покрытия) от шага между треками (L), рисунок 3.23.

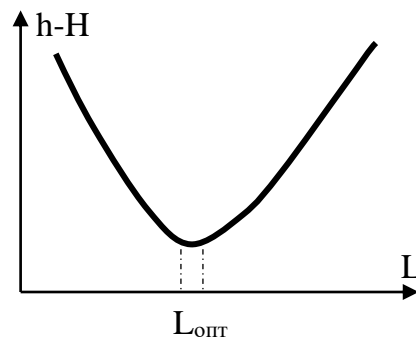


Рисунок 3.23 – Качественная зависимость перепадов толщины в прекурсорном покрытии от шага между треками. h – высота в вершине; H – гарантированная высота покрытия, шаг между треками (L)

Количественно это можно представить следующим образом, что для получения прекурсорного покрытия с гарантированной толщиной, равной трем четвертям высоты трека, необходимо обеспечить шаг между треками, равный его ширине на полувысоте.

На рисунках 3.24–3.27 представлены полученные зависимости толщины прекурсорного покрытия от скорости сканирования и шага между единичными треками для различного расхода порошка согласно схеме из рисунка 3.22.

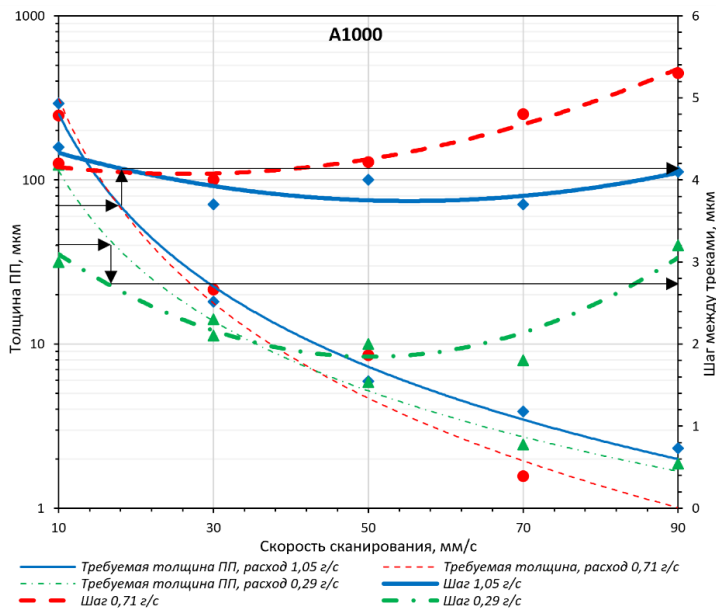


Рисунок 3.24 – Зависимость толщины прекурсорного покрытия от скорости сканирования и шага между треками. Порошок A10-00

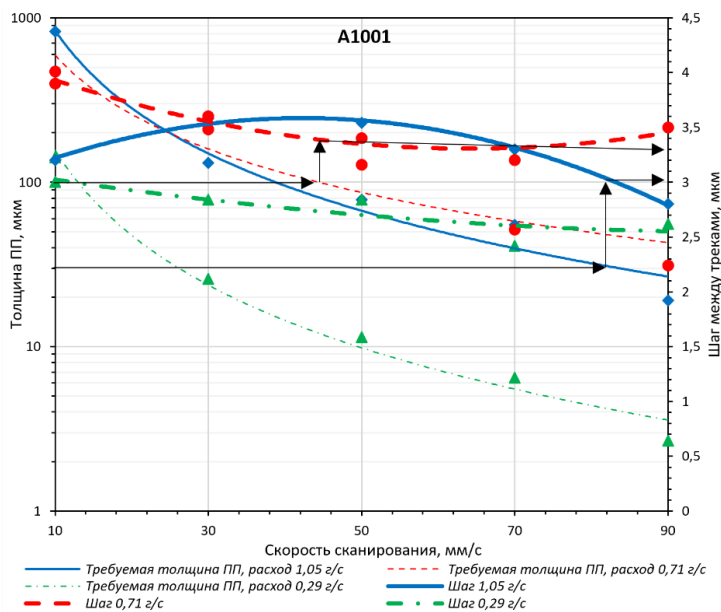


Рисунок 3.25 – Зависимость толщины прекурсорного покрытия от скорости сканирования и шага между треками. Порошок A20-01

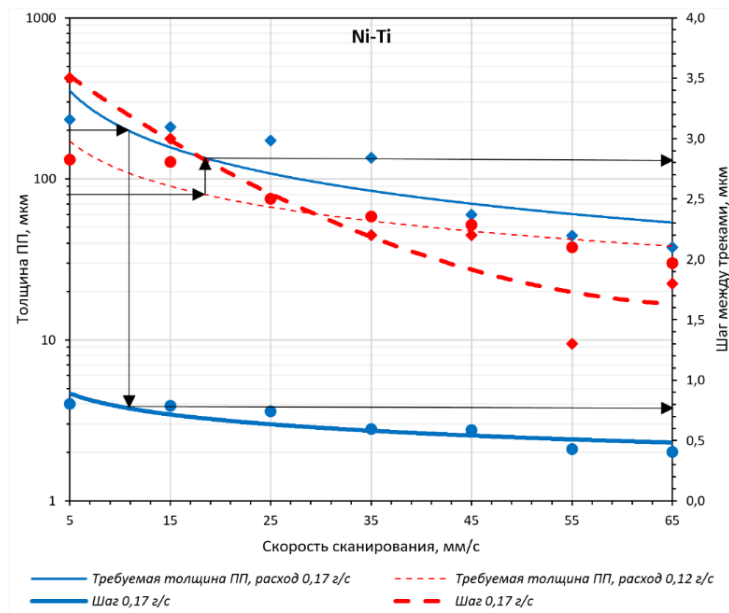


Рисунок 3.26 – Зависимость толщины прекурсорного покрытия от скорости сканирования и шага между треками. Порошок Ni-Ti

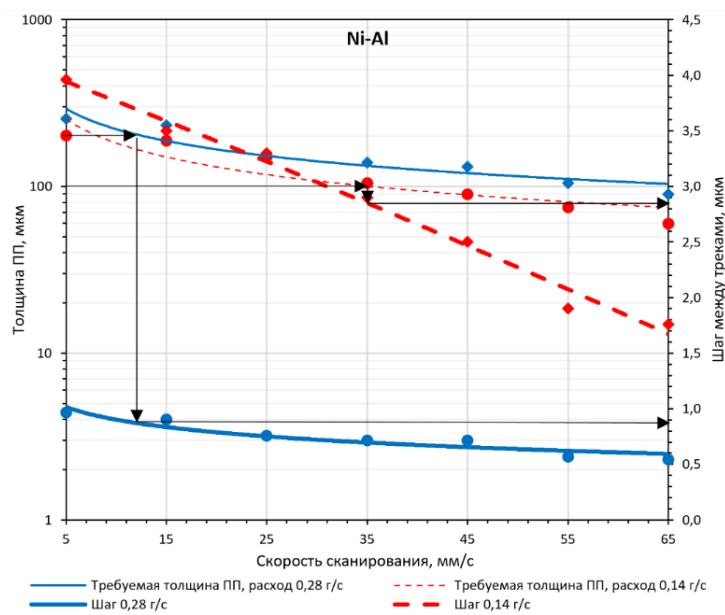


Рисунок 3.27 – Зависимость толщины прекурсорного покрытия от скорости сканирования и шага между треками. Порошок Ni-Al

Применение установленной зависимости позволяет создавать прекурсорное покрытие толщиной от 10 мкм до 900 мкм (при нанесении алюминия).

3.6 Выводы по Главе 3

1 Применение системы с несколькими питателями позволяет более гибко управлять составом, а также позволяет не привязываться к составу порошковой смеси (которую необходимо готовить заранее, и она будет иметь фиксированный состав), а получать необходимый состав покрытия за счет управления питателями. Кроме этого, применение такой системы позволяет получать покрытия с градиентом по химическому составу. Это обеспечивается управлением расходом порошка из каждого дозатора в отдельности.

2 Скорость частиц порошка снижается с увеличением плотности напыляемого материала, а температура растет, что связано с продолжительностью нахождения в потоке. Оптимальный расход порошка при напылении составляет от 0,1 до 1,2 г/с.

3 При использовании для напыления монометаллических порошков или порошков со схожей технологичностью (эффективностью нанесения) с увеличением скорости сканирования трек более пологий, однако если использовать металлические порошки с различной технологичностью, то этого не наблюдается.

4 Теоретически предложено и экспериментально установлено, что для получения прекурсорного покрытия с гарантированной толщиной, равной трем четвертям высоты трека, необходимо обеспечить шаг между треками, равный его ширине на полувысоте.

5 Подходы получения ХГДН покрытий требуемой толщины и разброса по толщине могут быть использованы и для других металлических порошков, таких как медь, цинк, олово. При этом не принципиально, на каком этапе формируется смесь порошков, предварительно в смесителе или непосредственно в потоке.

6 Анализируя предложенные подходы к формированию ПП, следует отметить, что наиболее универсальным является применение дозатора с несколькими питателями. Это позволяет формировать как гетерогенные покрытия, так и многослойные и функционально-градиентные, что является более технологичным. Но в случае создания двухкомпонентного ПП достаточно использовать один дозатор, в который помещается предварительно подготовленная смесь порошков.

7 Применение многодозаторной системы является наиболее подходящей при создании *3D-материалов*. Процесс создания *3D-материалов* является сложным и

продолжительным процессом. Возможности метода аддитивного подхода к созданию материала может обеспечить градиентный состав выращиваемых изделий. При этом гибкая возможность управления составом порошковой композиции непосредственно в потоке обеспечивает технологические преимущества.

8 Отклонение оси потока от нормали снижает эффективность напыления, что необходимо учитывать при создании аддитивных материалов.

9 Применение установленной зависимости позволяет создавать прекурсорное покрытие толщиной от 10 мкм до 900 мкм (при нанесении алюминия).

ГЛАВА 4**СОЗДАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ И ТИТАНА ИЗ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРНОГО ПОКРЫТИЯ
(2D-МАТЕРИАЛЫ)**

Формирование функциональных легированных слоев на поверхности различных металлических поверхностей позволяет в значительной степени экономить на легирующих элементах и при этом повышать стойкость материала к коррозии и износу. Кроме того, в ряде случаев, можно не вносить значительные изменения в конструкторскую документацию. Например, формирование на поверхности конструкции из высокопрочной стали легированного алюминием, никелем, хромом, титаном слоя может значительно повысить эксплуатационные характеристики, так как тонкий легированный слой толщиной до 1,0 мм, скорее всего, не внесет значительного влияния на прочностные свойства, но при этом обеспечит более высокую стойкость к коррозии.

Представлены и проанализированы результаты исследования модифицированной поверхности с интерметаллидным слоем, который получен при использовании термической обработки предварительно нанесенного на поверхность прекурсорного покрытия из монометаллических порошков. Используется обработка двух видов – термическая обработка (ТО) в печи с выдержкой и лазерная обработка (ЛО) поверхности с применением оптоволоконного и диодного лазера. Принципиальное различие в образовании интерметаллидного слоя заключается в протекающих реакциях – синтез из твердой фазы (ТО в печи) или из жидкой фазы (ЛО). Показаны особенности результатов их применения. В качестве исследуемых материалов подложки выбраны следующие основные конструкционные материалы – сталь (основа – железо), титановые сплавы (основа – титан). В качестве модифицирующих элементов использовались монопорошки металлов – алюминий, никель, хром, кобальт, медь, титан и их композиции (для синтезирования интерметаллидного слоя) и порошки керамической составляющей – карбид кремния, карбид вольфрама, карбид бора, нитрид титана, оксид алюминия, диоксид циркония (для синтезирования новых карбидных и нитридных соединений, обеспечивающих повышение прочностных характеристик). Выбор режимов обработки,

состава и толщины прекурсорного слоя позволяют обеспечить различную различный состав в синтезированном слое.

Для обработки применяются два типа лазера – волоконный и диодный лазер. Их отличие заключается в размере пятна обработки. В оптоволоконном лазере узко сфокусированное пятно диаметром около от 50 мкм до 100 мкм, зона воздействия локальная, что позволяет проводить обработку с минимальным термическим воздействием, вследствие высокой локальности пятна. При этом производительность низкая. При использовании диодного лазера пятно обработки может иметь практически любую конфигурация, т.к. формируется из множества независимых диодов. Диаметр пятна от единичного диода от 850 мкм до 1000 мкм, при одинаковой мощности лазера удельное тепловложение ниже, следовательно, необходимо увеличить продолжительность воздействия. Площадь пятна практически не ограничена, ограничением служит лишь конструктивное выполнение головки. При обработке более высокие термические нагрузки, но при этом очень высокая производительность. Применение того или иного лазера зависит от параметров (размеров и конфигурации) обрабатываемой детали. Тип лазера оказывает влияние на формируемую структуру вследствие различных скоростей охлаждения. При использовании диодного лазера с более локальным пятном скорость охлаждения выше, следовательно, выше вероятность образования неравновесных структур.

В данной главе представлены результаты исследования, которые сформулированы в следующих положениях, выносимых на защиту:

- 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 в ходе эксплуатации в жидком свинцовом теплоносителе.

- 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.

4.1 Условия создания и результаты исследования интерметаллидных и композиционных покрытий, формируемых из твердой фазы

Создание защитного слоя на поверхности конструкций или изделий при использовании термической обработки позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики. Для этого на поверхности подложки формируется прекурсорное покрытие, которое при ТО синтезируется в новые соединения, более стойкие при заданных условиях [264, 265]. Например, 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, т.е. предлагается осуществлять защиту поверхности за счет формирования прекурсорного слоя, который в зависимости от температуры эксплуатации синтезируется в наиболее устойчивое соединение, так называемое самоадаптирующееся покрытие.

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

Полученные данные являются основанием для выбора режимов термообработки прекурсорного покрытия, которые используются для решения практических задач.

4.1.1 Исследование температурных интервалов фазовых превращений в покрытиях на основе алюминия, никеля, титана после ХГДН

При проведении работы использовались порошки никеля, алюминия, титана и корунда, перед напылением порошки смешивались в смесителе в течение 30 мин и высушивались при температуре 120°C [266]. Для нанесения покрытий методом ХГДН в работе применялась установка «Димет-403».

На начальном этапе проведено исследование фазового состава исходных порошков алюминия, корунда, никеля и титана (таблица 4.1), в результате которого установлены

основные фазы Al, α -Al₂O₃ (корунд), Ni и α -Ti, при этом интерметаллидные фазы отсутствуют, а фазы β -Al₂O₃, Ti₃Al, TiO и NiTi присутствуют на грани выявляемости.

Таблица 4.1 – Фазовый состав исходных порошков для напыления

Порошок	Фаза	Пространственная группа
Al	Al	225 : Fm-3m
α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	167 : R-3c
	β -Al ₂ O ₃	194 : P63/mmc
Ni	Ni	225 : Fm-3m
Ti	α -Ti	194 : P63/mmc
	Ti ₃ Al	194 : P63/mmc
	TiO	187 : P-6m2
	NiTi	11 : P21/m

Далее методом дифференциальной сканирующей калориметрии была получена и обработана серия ДСК-кривых для исходных порошков в интервале температур (20÷1100)°C (для алюминия до 700°C) со скоростью нагрева 20°C/мин (рисунок 4.1) [267].

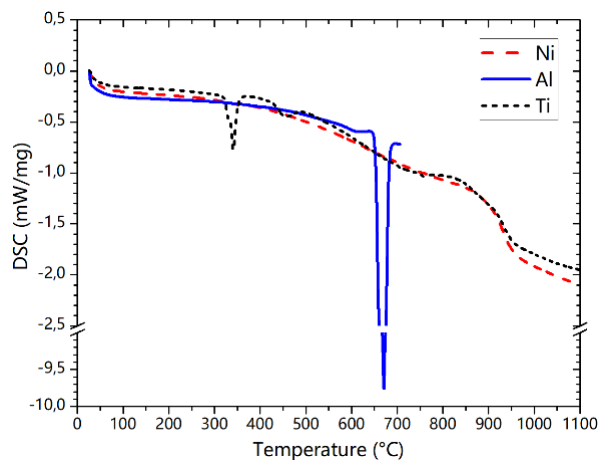


Рисунок 4.1 – ДСК-кривые исходных порошков

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.

Из исходных порошков были приготовлены механические смеси следующего состава (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Химический состав смесей

Смесь	Состав смеси, мас.%			
	Ni	Al	Ti	α -Al ₂ O ₃
Ni-Al	27	48	-	25
Al-Ti	-	47	53	-
Ni-Ti	24	-	52	24
Ni-Ti-Al	16	32	36	16

Согласно используемой технологии, введение Al₂O₃ в состав порошковой смеси обусловлено необходимостью абразивной обработки сопловой вставки в процессе напыления, что не оказывает влияния на результаты работы в силу инертности материала в диапазоне температур исследования.

Механические смеси порошков были использованы для напыления покрытий методом ХГДН. Результаты химического анализа состава покрытий представлены в таблице 4.3. Способ определения химического состава покрытий, используемый в данной работе, не позволяет точно определить содержание легких элементов, поэтому входящий в состав покрытия корунд определяется как алюминий, а примесные элементы, содержание которых не превышает 1 %, в таблице не представлены.

Таблица 4.3 – Химический состав покрытий

Смесь	Состав покрытия, мас.%		
	Al	Ni	Ti
Ni-Al	69,5	23	-
Al-Ti	64	-	21
Ni-Ti	10	39,5	44,5
Ni-Ti-Al	56	20	21

Следует отметить, что химический состав покрытий (таблица 4.3) отличается от состава соответствующих порошковых смесей (таблица 4.2). Это связано с тем, что оптимальные температурно-скоростные параметры нанесения и эффективность использования порошка различны.

Далее были проведены исследования покрытий термоаналитическими методами. На рисунке 4.2 представлена серия кривых ДСК для покрытий в интервале температур от 20°C до 1100°C, скорость нагрева составляла 20°C/мин.

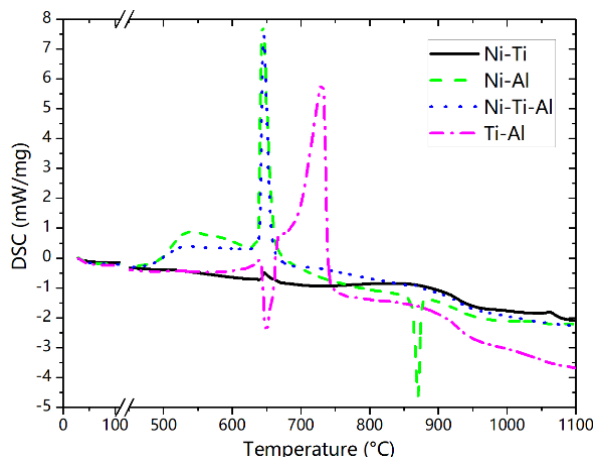


Рисунок 4.2 – ДСК-кривые для покрытий

Видно, что 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 внутри интервала 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.

Рассмотрим более подробно интенсивные тепловые процессы в покрытиях, в составе которых присутствует алюминий (рисунок 4.2). В температурном интервале протекания процессов 450°C до 750°C можно отметить ряд общих закономерностей. На термограммах наблюдаем выраженный пик в области температур, близких к температуре плавления алюминия (660,3°C). ДСК-кривые покрытий на основе систем Ni-Al и Ni-Ti-Al имеют близкую к совпадению форму, что свидетельствует об общности структурных превращений, т.е. присутствие титана в данном случае не оказывает заметного влияния на характер фазовых превращений в покрытии. Форма ДСК-кривой для покрытия на основе Ti-Al несколько отличается. Мы наблюдаем смещение экзотермического пика в

область более высоких температур и появление эндотермического пика в области температуры плавления алюминия.

Можно полагать, что тепловые процессы во всех трех рассмотренных случаях, где присутствует алюминий, отражают процесс интенсивного образования интерметаллидных фаз с алюминием, т.к. температура начала процессов близка к температуре плавления алюминия, а появление в случае покрытия на основе Ti-Al эндотермического пика в начале и смещение последующего экзотермического пика в область более высоких температур можно объяснить наличием двух конкурирующих тепловых процессов разной интенсивности – более интенсивного в начале процесса плавления алюминия и доминирующего при последующем повышении температуры нагрева процесса образования интерметаллида.

С учетом сказанного для изучения характера основных фазовых превращений в покрытиях, в состав которых входил Al, рассмотрим далее только покрытие на основе Ni-Al. С повышением температуры на ДСК-кривой последовательно фиксируются два тепловых процесса, экзотермический и эндотермический (рисунок 4.3).

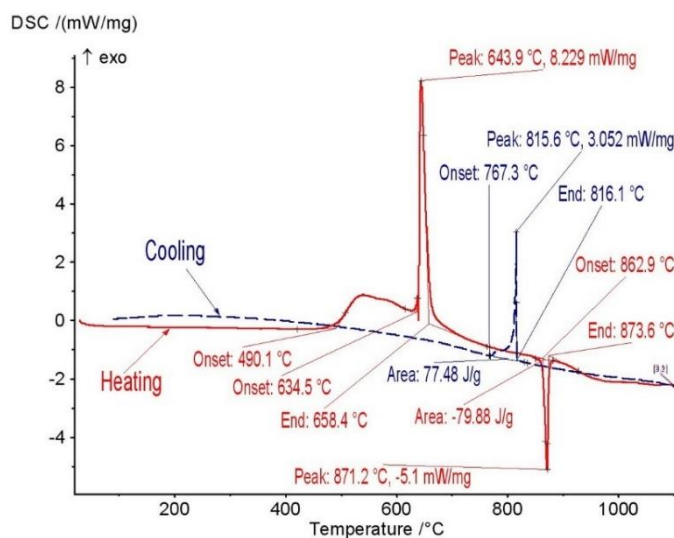


Рисунок 4.3 – ДСК-кривые покрытия Ni-Al

Первый процесс состоит, как минимум, из двух экзотермических эффектов, один из которых, более широкий по температурному интервалу, начинается при температуре 490,1°C, а второй более интенсивный тепловой эффект, в виде острого пика на кривой, протекает на его фоне и начинается при температуре 634,5°C. Завершение процессов отмечено по термограмме при температуре 658,4°C. Более интенсивный процесс протекает в области температур, близких к температуре плавления алюминия. При

повышении температуры на кривой ДСК наблюдается эндоэффект ($862,9 \div 873,6$)°С. Данный процесс является обратимым, как сказано выше, т.к. при охлаждении наблюдается соответствующий ему экзоэффект (рисунок 4.3). Для проверки влияния скорости нагрева на характер превращений была измерена ДСК-кривая для покрытия на основе Ni-Al в том же интервале температур, но со скоростью нагрева-охлаждения 10°С/мин. Результаты измерений показали, что форма ДСК-кривой и температуры начала и окончания тепловых процессов не отличались от аналогичных характеристик для измерения, проведенного со скоростью 20°С/мин.

Для идентификации фазовых превращений, обнаруженных при анализе кривых ДСК, для покрытия на основе Ni-Al был использован метод рентгенофазового анализа. Проведено сравнение фазового состава исходного покрытия и покрытия после термообработки (ТО) в приборе СТА в процессе измерения. В таблице 4.4 приведены результаты рентгенофазового анализа, а на рисунке 4.4 дифрактограмма исходного покрытия на основе системы Ni-Al после напыления. Из таблицы видно, что в процессе напыления методом ХГДН не произошло фазовых и структурных изменений, т.к. фазовый состав полученного покрытия полностью соответствует фазовому составу исходных порошков.

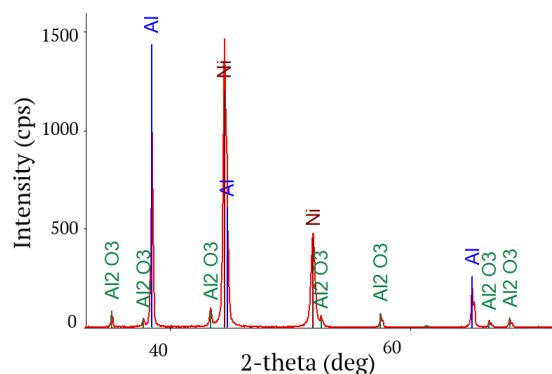


Рисунок 4.4 – Дифрактограмма покрытия Ni-Al

Таблица 4.4 – Фазовый состав покрытия Ni Al после ХГДН

Фаза	Пространственная группа	№ PDF-2
Ni	225 : Fm-3m	01-071-3740
Al	225 : Fm-3m	03-065-2869
α -Al ₂ O ₃	167 : R-3c	01-089-7717

Для проведения фазового анализа покрытия на основе Ni-Al после ТО исходное покрытие было обработано в инертной среде (в гелии) в камере прибора СТА по режиму нагрев – охлаждение со скоростью 20°C/мин в интервале температур от 20°C до 700°C. Такой температурный интервал был выбран, исходя из того, что все основные процессы формирования фаз по измеренной до этого ДСК-кривой покрытия заканчиваются до 700°C (рисунок 4.3). Измеренная при этом ДСК-кривая на данном участке температурной программы не отличалась от ДСК-кривой, приведенной на рисунке 4.3.

В таблице 4.5 приведены результаты рентгенофазового анализа, а на рисунке 4.5 – дифрактограмма покрытия после ТО.

Таблица 4.5 – Фазовый состав покрытия Ni-Al после ТО

Фаза	Пространственная группа	№ PDF-2
NiAl ₃	62 : Pnma	03-065-2418
Ni ₂ Al ₃	164 : P-3m1	03-065-3454
α-Al ₂ O ₃	167 : R-3c	01-089-7717

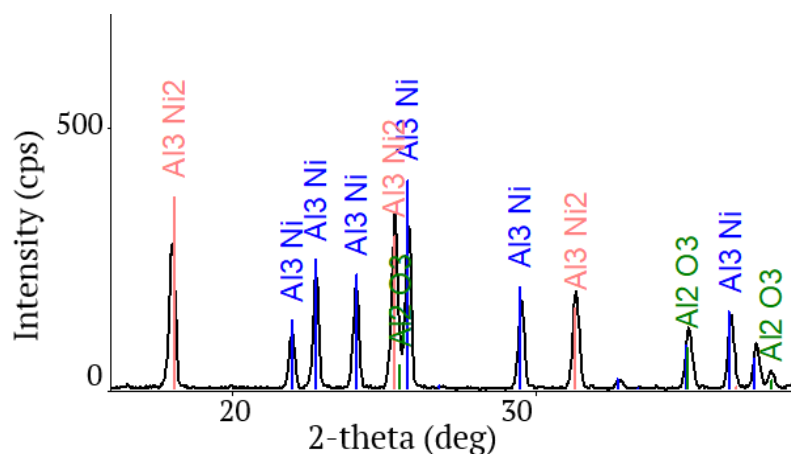


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма покрытия Ni-Al после термообработки

Из сравнения данных, приведенных в таблицах 4.4 и 4.5, можно сделать вывод, что после термообработки в покрытии образовались две новые фазы – NiAl₃ и Ni₂Al₃, исходные фазы Ni и Al не обнаружены.

Поскольку на ДСК-кривой из рисунка 4.3 мы можем различить два необратимых экзотермических процесса (с началами при температурах 490,1°C и 634,5°C,

соответственно), а в результате рентгенофазового анализа покрытия после ТО мы также обнаруживаем две новые фазы, то можно сделать вывод о хорошем соответствии примененных методов и рекомендовать совместное использование термоаналитических методов и рентгенофазового анализа для комплексного исследования процессов формирования интерметаллидных фаз в покрытиях, полученных методом ХГДН.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 Установлено, что в покрытии на основе системы Ni-Al в процессе термообработки происходит активное фазообразование в интервале температур от 490°C до 658°C, а его характер не меняется при изменении скорости нагрева образцов. Показано, что в процессе термообработки в покрытии образуются две интерметаллидные фазы – NiAl₃ и Ni₂Al₃, а исходные фазы Ni и Al после термообработки в покрытии не обнаружены.

2 Показано, что метод ДСК обладает достаточной чувствительностью для обнаружения областей формирования интерметаллидных фаз в покрытиях, полученных методом ХГДН.

3 Проведенное исследование позволяет рекомендовать совместное использование термоаналитических методов и рентгенофазового анализа при создании интерметаллидных покрытий на основе алюминия.

4.1.2 Исследование фазовых превращений в двойной системе металлов

Учитывая полученные выше результаты термогравиметрического анализа, было проведено исследование протекания реакции в системе алюминий-никель и никель-титан. Данные результаты могут быть использованы при получении методом холодного напыления аддитивных изделий — *3D-материалов*.

Для получения покрытий были использованы монометаллические порошки никеля, титана и алюминия. Непосредственно перед напылением используемые порошки смешивались в соотношении один к одному по массе и помещались в смеситель, где обрабатывались в течение 30 мин. далее механическая смесь порошков сушились при температуре 120°C.

Покрытие получали методом ХГДН с использованием установки «Димет-403». Стоит отметить, что при использовании выбранной технологии напыления

дополнительно в механическую смесь порошков вводят порошок оксида алюминия – это обусловлено необходимостью абразивной обработки сопловой вставки в процессе напыления. Окись алюминия в покрытии не будет оказывать заметного влияния на результаты исследования в рамках поставленной цели работы, а именно, изучения закономерностей образования новых фаз в силу того, что указанный материал является инертным ко всем используемым компонентам в рассматриваемом интервале температур.

Химический состав механических смесей порошков (Таблица 4.3) определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на установке NITON XL3t 900.

Методом холодного напыления было нанесено покрытие на тонкую и гибкую подложку с целью последующего отделения покрытия от подложки. После нанесения покрытия оно было отделено от подложки и разрезано на три одинаковых образца, которые далее были использованы для высокотемпературного исследования. Отделение от подложки обеспечивает более точные данные при измерении, т.к. исключает возможность взаимодействия с подложкой. Оценка количественного состава образца при различных температурах произведена по методу RIR (reference intensity ratio – методу корундовых чисел), носящему оценочный характер.

4.1.2.1 Исследование фазовых превращений покрытия системы Al-Ni при нагреве до 1200°C

Ниже приводятся результаты исследования фазовых превращений при нагреве до температуры 1200°C в покрытии состава Al-Ni, полученного методом холодного газодинамического напыления смеси порошков алюминия и никеля (Программа исследования представлена в таблице 4.6). В ходе проведения исследования установлены температуры образования интерметаллидных фаз, а также температурные интервалы фазовых превращений интерметаллидных соединений Ni-Al.

Съемка при заданной температуре осуществлялась в течение 30 мин с предварительной выдержкой 5 мин. Скорость нагрева 10°C/мин. Скорость охлаждения не регулируется, охлаждение осуществляется в высокотемпературной камере.

Предварительно был проведен фазовый анализ исходной механической смеси, используемой для напыления, таблица 4.7, рисунок 4.6.

Таблица 4.6 – Программа высокотемпературных исследований

Образец №1	Образец №2	Образец №3
Съемка при комнатной температуре	Съемка при комнатной температуре	Съемка при комнатной температуре
T = 450°C	T = 100°C	T = 600°C
T = 550°C	T = 200°C	T = 800°C
T = 630°C	T = 300°C	T = 900°C
T = 645°C	T = 400°C	T = 1000°C
T = 700°C	T = 500°C	T = 1100°C
Охлаждение до комнатной температуры, съемка	T = 600°C	T = 1200°C
T = 450°C, выдержка 1 час.	T = 800°C	Охлаждение до комнатной температуры, съемка
T = 700°C, выдержка 2 часа	Охлаждение до комнатной температуры, съемка	-
Охлаждение до комнатной температуры, съемка.	-	-

Результаты исследований представлены на рисунке 4.7 и в таблице 4.8, где приведена ориентировочная оценка процентного содержания обнаруженных фаз. Рядом с фазой указаны индексы дифракционных максимумов, по которым проводился расчет. Определение фазы AlNi_3 проводилось по единственному пику в исследуемом интервале, который находится в наложении с соседними максимумами, в связи с чем определение количества носит оценочный характер, а наличие самой фазы неоднозначно. Рост количества Ni в температурном интервале от 700°C до 800°C связан с большой погрешностью при определении малых количеств фазы, с наложениями соседних пиков. В таблице не представлено количество корунда, потому что на всем протяжении нагрева нет пиков без наложения с максимумами других фаз, в связи с чем определение количества данной фазы будет некорректным.

Таблица 4.7 – Фазовый состав исходной механической смеси порошков никеля и алюминия

Фаза		мас. %	Пространственная группа
Nickel	Ni	50	225 : Fm-3m
Aluminum, syn	Al	38	225 : Fm-3m
Corundum, syn	Al ₂ O ₃	12	167 : R-3c

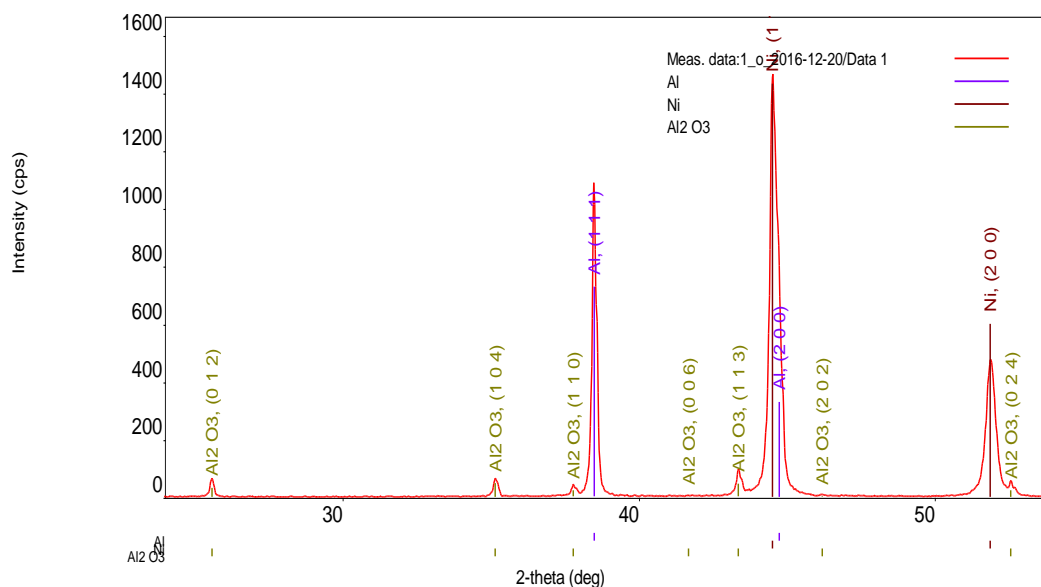


Рисунок 4.6 – Рентгенограмма исходной механической смеси

Из полученных результатов видно, что порошки имеют чистые фазы никеля, алюминия и корунда.

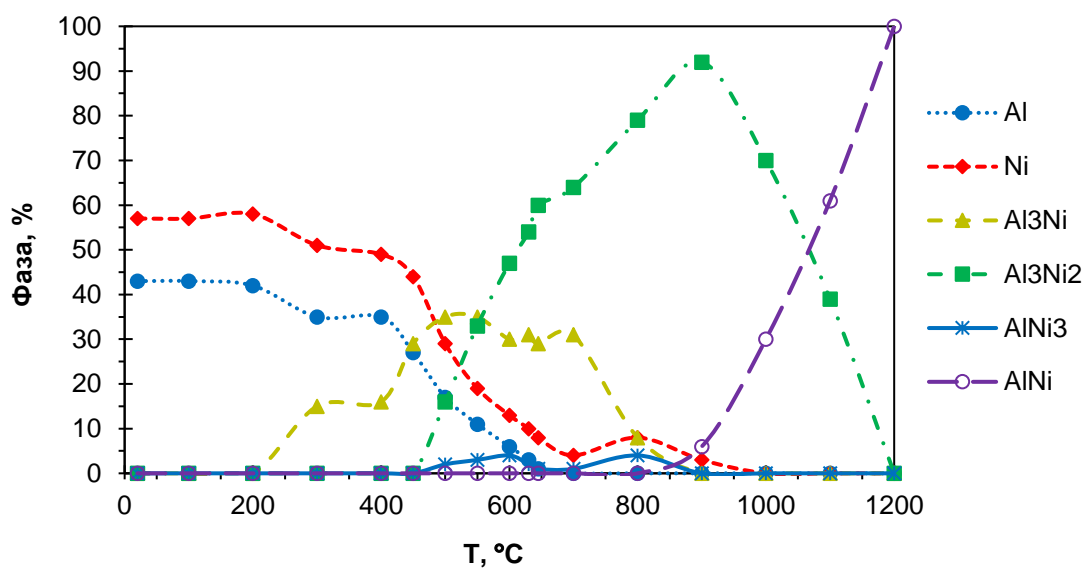


Рисунок 4.7 – Сводный фазовый состав и содержание в зависимости от температуры нагрева

Таблица 4.8 – Фазовый состав образцов, зафиксированный при комнатной температуре

T, °C	Al (111)	Ni (200)	Al ₃ Ni (111) (221) (112)	Al ₃ Ni ₂ (100) (011)	AlNi ₃ (111)	AlNi (100) (110)
800-20 ¹	0	3	3	92	1	0
1200-20 ²	0	0	0	100	0	0

Фазовый состав образца после первого нагрева до 700°C представлен в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Фазовый состав образца после нагрева до 700°C и 800°C

Фаза		Пространственная группа
Nickel	Ni	225 : Fm-3m
Corundum, syn	Al ₂ O ₃	167 : R-3c
Aluminum Nickel	Al ₃ Ni	62 : Pnma
Aluminum Nickel	Al ₃ Ni ₂	164 : P-3m1
Aluminum Nickel	AlNi ₃	221 : Pm-3m

Повторный нагрев образца № 1 не выявил изменений фазового состава, зафиксированного после охлаждения с 700°C. Нагрев до 800°C привел к значительному уменьшению содержания фазы Al₃Ni, при этом качественный фазовый состав не изменился, см. таблицу 4.9. Данное состояние зафиксировано при комнатной температуре.

Дальнейший нагрев до 1200°C привел к исчезновению фазы чистого Ni в интервале от 900°C до 1000°C, фаз интерметаллидов Al₃Ni и AlNi₃ в интервале от 800°C до 900°C, а также к появлению в этом интервале фазы AlNi и ее рост вплоть до 1200°C с одновременным уменьшением количества фазы Al₃Ni₂ (Таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Фазовый состав образца при 1200°C

Фаза		Пространственная группа
Corundum, syn	Al ₂ O ₃	167: R-3c
Aluminum Nickel	AlNi	221: Pm-3m

¹ 800-20 – съемки при комнатной температуре после нагрева до 800°C

² 1200-20 – съемки при комнатной температуре после нагрева до 1200°C

Охлаждение до комнатной температуры после 1200°C привело к изменению фазового состава, представленному в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Фазовый состав образца при комнатной температуре после нагрева до 1200°C

Фаза		Пространственная группа
Corundum, syn	Al ₂ O ₃	167: R-3c
Aluminum Nickel	Al ₃ Ni ₂	164 : P-3m1

По результатам исследования фазового состава образца в диапазоне температур 20°C – 1200°C установлена последовательность образования фаз в покрытии Ni – Al:

- При 300°C зафиксировано появление и рост количества фазы Al₃Ni с одновременным уменьшением количества чистых фаз Ni и Al.

- При 500°C рост количества фазы Al₃Ni прекращается и фиксируется на достигнутом значении вплоть до 700°C. При этом начинается рост количества фазы Al₃Ni₂ с продолжающимся уменьшением количества чистого Ni и Al. Появляется фаза Ni₃Al, при этом существенного изменения ее количества не зафиксировано.

- При 700°C не зафиксирован чистый Al, количество Ni снижается до грани выявляемости и остается таковым вплоть до охлаждения с 800°C.

- В промежутке между 700–800°C начинается заметное уменьшение количества фазы Al₃Ni, а рост количества фазы Al₃Ni₂ продолжается.

- При комнатной температуре после охлаждения с 800°C зафиксировано 5 фаз: Al₂O₃, Al₃Ni₂, AlNi₃ (по одному пику), в следах Ni, Al₃Ni.

- Дальнейший нагрев привел к исчезновению фаз интерметаллидов Al₃Ni и AlNi₃ в интервале 800–900°C и появлению интерметаллида AlNi и его росту вплоть до 1200°C с одновременным уменьшением количества фазы Al₃Ni₂.

- Нагрев в интервале от 900°C до 1000°C привел к исчезновению фазы чистого Ni.

- После охлаждения с 1200°C до комнатной температуры зафиксировано две фазы: Al₃Ni₂ и Al₂O₃.

4.1.2.2 Исследование фазовых превращений покрытия системы Ti-Ni при нагреве до 1200°C

Аналогичные исследования были проведены для системы прекурсорного покрытия Ti-Ni в соотношении компонентов 50/50 мас %.

Испытания проводились согласно программе температурного исследования, кроме того для образца была проведена обзорная съемка при комнатной температуре до и после температурных исследований для определения фазового состава покрытия: 20°C (исходное состояние), 300°C, 400°C, 500°C, 850°C, 1050°C, 1200°C, 20°C (после нагрева).

Результат рентгеноструктурного качественного фазового анализа образца до испытаний представлен на рисунке 4.8 и в таблице 4.12.

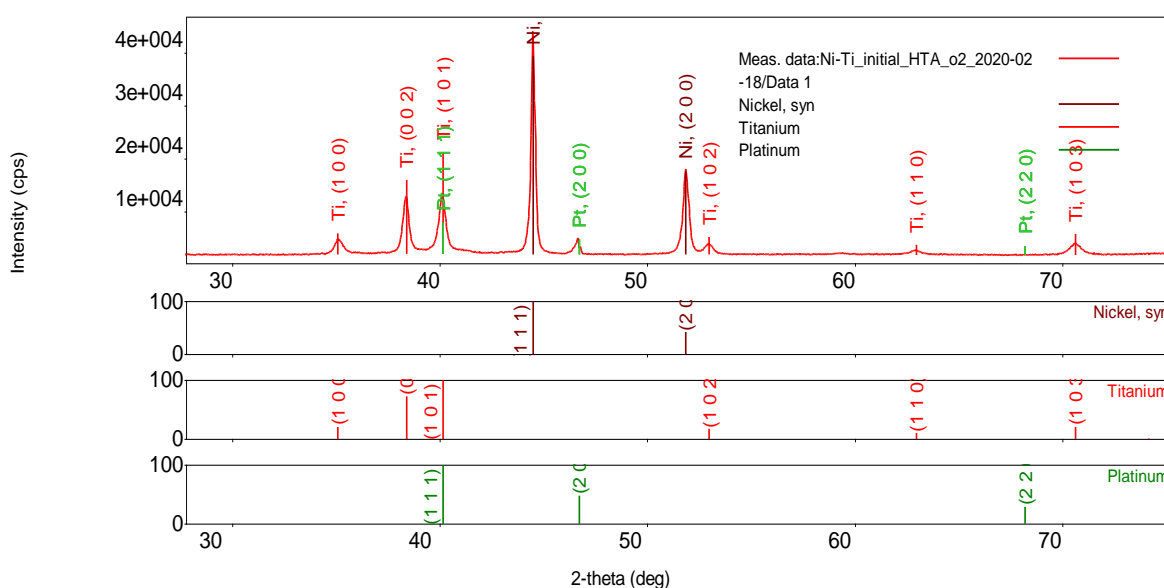


Рисунок 4.8 – Рентгенограмма фазового состава покрытия Ni-Ti в исходном состоянии при комнатной температуре

Все выявленные пики отлично идентифицируются.

Таблица 4.12 – Фазовый состав покрытия Ni-Ti в исходном состоянии при комнатной температуре

Фаза	Формула	DB card number
Никель	Ni	00-004-0850
Титан	Ti	03-065-6231
Платина	Pt	00-101-1114

Из полученных результатов видно, что покрытие после нанесения методом холодного напыления имеет чистые фазы никеля, титана и платины. Наличие в составе платины обусловлено ее наличием в составе кюветы.

Для сравнения на рисунке 4.9 и в таблице 4.13 представлены результаты после термического воздействия, т.е. после нагрева до 1200°C и охлаждения до комнатной температуры.

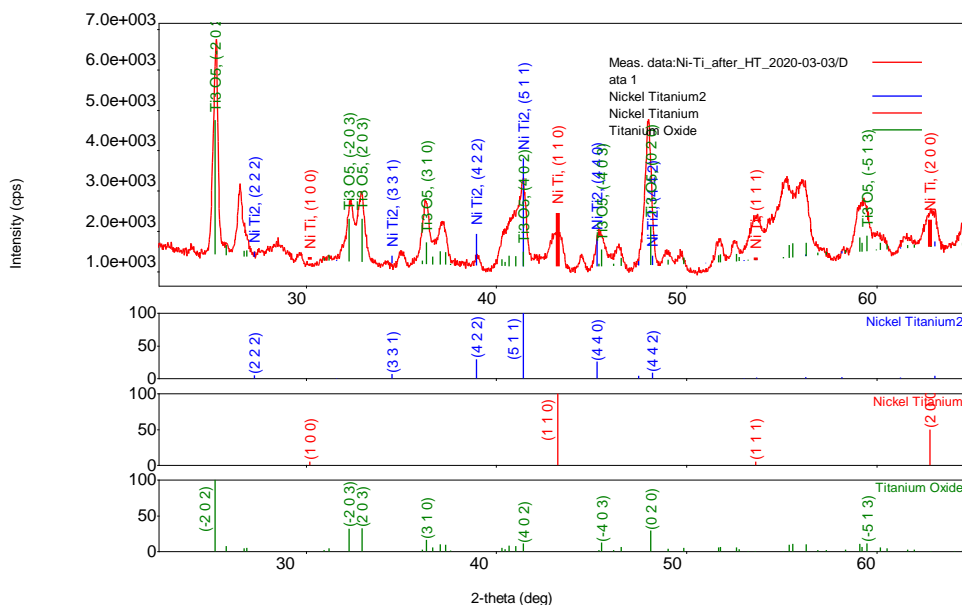


Рисунок 4.9 – Рентгенограмма фазового состава покрытия Ni-Ti при комнатной температуре после нагрева до 1200°C

После термической обработки до 1200°C были образованы интерметаллидные фазы, при этом фаз, соответствующих чистым исходным монометаллическим порошкам не обнаружено. Это свидетельствует о полном превращении исходных монометаллических компонентов в интерметаллидные соединения.

Таблица 4.13 – Фазовый состав покрытия Ni-Ti при комнатной температуре после нагрева до 1200°C

Фаза	Phase reg. detail	DB card number
Ni Ti ₂	ICDD (PDF2.DAT)	01-072-0442
Ni Ti	ICDD (PDF2.DAT)	00-019-0850
Ti ₃ O ₅	ICDD (PDF2.DAT)	01-082-1137

Наличие оксида титана вызвано его высокой активностью и средством с кислородом.

На рисунке 4.10 представлены результаты рентгенограмм промежуточных точек съемки.

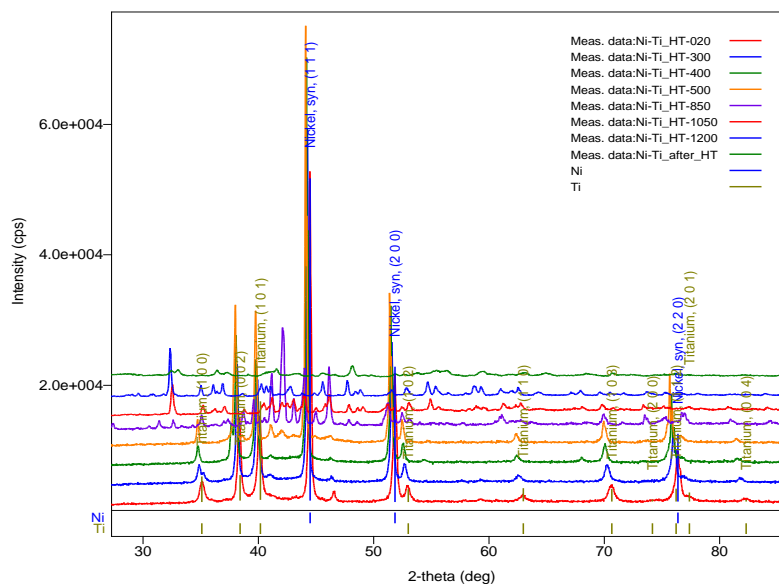


Рисунок 4.10 – Участки дифрактограмм в диапазоне $(20-90)^\circ$ брэгговских углов дифракции, снятые при следующих температурах: 20°C (исходное состояние), 300°C , 400°C , 500°C , 850°C , 1050°C , 1200°C , 20°C (после нагрева)

Из анализа дифрактограмм, снятых при температурах 20°C (исходное состояние), 300°C и 400°C , видно, что они идентичны и отвечают исходному фазовому составу: чистый Ni, α -Ti и Pt (материал кюветы).

На рисунке 4.11 представлена динамика фазового состава системы Ni-Ti.

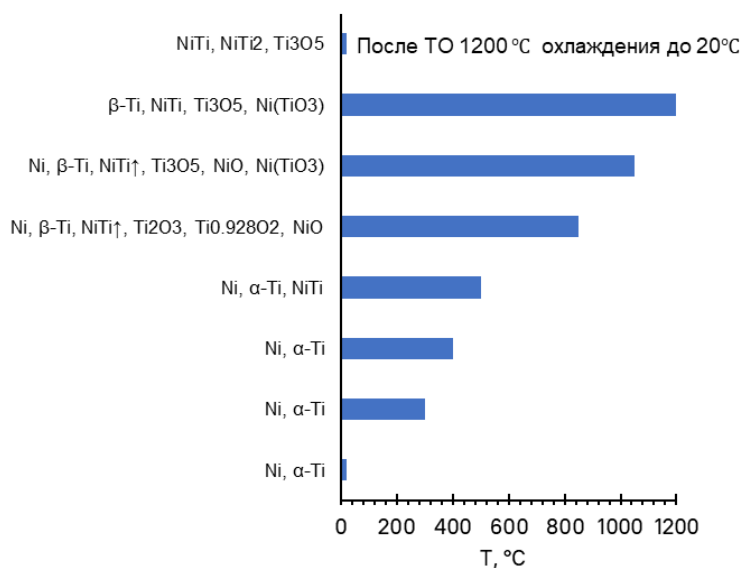


Рисунок 4.11 – Изменение фазового состава системы Ni-Ti при нагреве

При температуре 500°C зафиксировано кроме чистого Ni, чистого α -Ti и чистой Pt, также наличие интерметаллидной фазы NiTi.

При температуре 850°C происходит полиморфное превращение α -Ti в β -Ti, увеличивается количество интерметаллида NiTi, остаются Ni и Pt, и появляются окислы титана и никеля: Ti₂O₃, Ti_{0.928}O₂(рутил) и NiO.

При температуре 1050°C зафиксированы следующие фазы: β -Ti, интерметаллид NiTi, Ni и Pt, окислы титана и никеля: Ti₃O₅ и NiO, а также Ni(TiO₃).

При температуре 1200°C основными становятся следующие фазы: Ti₃O₅ и Ni(TiO₃). Присутствуют β -Ti и интерметаллид NiTi.

Фазовый состав покрытия Ni-Ti после нагрева до температуры 1200°C и охлаждения до комнатной температуры, представлен окислом титана, Ti₃O₅, и двумя интерметаллидами: NiTi и NiTi₂.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 При использовании термической обработки покрытий ХГДН образуется структура с интерметаллидами на основе титана и алюминия. Учитывая то, что в процессе ХГДН не происходит образование новых соединений, данная технология наиболее перспективна для синтезирования интерметаллидов из твердой фазы.

2 Экспериментально установлены зависимости изменения структурных составляющих в системах Al-Ni и Ni-Ti в процессе нагрева до температуры 1100°C и определены составы синтезируемых интерметаллидов.

3 Применение термической обработки материала, полученного методом холодного напыления, позволит зафиксировать в нем необходимую фазу. Дальнейшая его эксплуатация должна исключать превышение температур, при которых были сформированы необходимые фазы, т.е. можно предположить, что применение аддитивного материала или покрытия, состоящего из «псевдосплава» монометаллических порошков, способно адаптироваться, образовывать необходимую структуру, под условия эксплуатации.

4.2 Создание интерметаллидного защитного покрытия на поверхности стали для защиты в свинцовом теплоносителе

Жидкий свинец является агрессивной средой при взаимодействии со сталью. Агрессивность свинца заключается в примесном кислороде. Превышение концентрации кислорода выше 5% усиливает активность коррозионного взаимодействия свинца со сталью. В свою очередь, процесс коррозии включает перенос кислорода и компонентов стали в потоке жидкого свинца, диффузионный перенос хрома, железа и кислорода в оксидной пленке, межзеренное окисление и растрескивание.

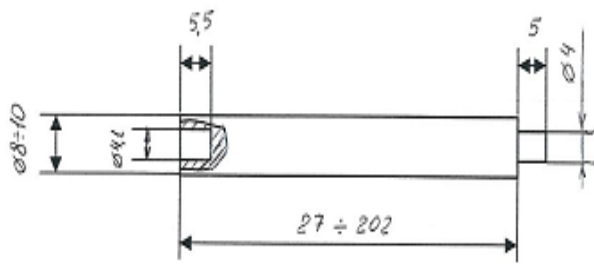
В этом случае существуют следующие механизмы повышения коррозионной стойкости сталей:

- формирование на поверхности стали тонких защитных керамических покрытий на основе нитридов и боридов титана, циркония, карбидов вольфрама, хрома и алюмомагниевого шпинели. Однако здесь выделяется такой недостаток, как существенная разница коэффициентов линейного термического расширения и прочностных свойств на границе «керамика – металл». При воздействии жидкого свинцового теплоносителя в интервале температур 300–800°C в покрытии образуются микротрещины и дефекты, вследствие действия внутренних напряжений в слоях покрытия, а также из-за термомеханических напряжений при эксплуатации материала;
- формирование на поверхности стали покрытий из алюминидов железа (интерметаллидные покрытия). Отмечается, что интерметаллиды характеризуется высоким сопротивлением к коррозии и окислению при высоких температурах до 680°C.

В [268] представлены результаты испытания образцов с интерметаллидным покрытием. Данное покрытие было синтезировано на поверхности стали при взаимодействии с предварительно нанесенным на него алюминиевым прекурсорным покрытием [269]. Т. е. из нанесенного прекурсорного алюминиевого покрытия в условиях воздействия жидкого свинцового теплоносителя, в результате взаимной диффузии образовался интерметаллидный слой. На данный способ создания коррозионного слоя получен патент РФ [270].

Прекурсорное покрытие из чистого алюминия и с добавлением корунда было нанесено на образцы из стали марки 09Г2СА-А ферритно-перлитного класса по технологии представленной в работе [271].

Образцы для нанесения покрытий и дальнейшего проведения испытаний в потоке свинцового теплоносителя изготавливались в соответствии с эскизом, приведенным на рисунке 4.12.



а

б

Рисунок 4.12 – Образцы для проведения коррозионных испытаний в потоке свинца:
а – эскиз образца; б – внешний вид образцов

На образцы было нанесено прекурсорное покрытие, состав которого указан в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Состав покрытия

Состав покрытия	Толщина, мкм	Марка порошка	Метод напыления покрытия
Al (100%)	800	A10-00	«холодное» газодинамическое

Образцы для проведения коррозионных испытаний складываются друг в друга в одну общую «гирлянду» (рисунок 4.12), помещаются в изготовленную из аустенитной стали трубу диаметром 50 мм, которая затем вваривается в рабочую зону стенда Х2СМ. Для того чтобы не допустить провисания «гирлянды», через определенные промежутки устанавливались дополнительные образцы длиной 25 мм с приваренными к ним «распоркам» длиной 7 мм. Затем образцы устанавливались в стенд Х2СМ со свинцовым жидкометаллическим теплоносителем на 3000 часов.

Коррозионные испытания образцов проводились в потоке жидкого свинца ($t=450^{\circ}\text{C}$) (скорость потока 0,5 м/с) при концентрации кислорода в свинце $(1,0\div 4,0)\times 10^6$ мас. %.

После отработки 3000 часов стенд останавливался. Свинец в коррозионной кассете застывал, и затем кассета помещалась в печь типа СНОЛ, разогретой до температуры

330°C (выше температуры плавления свинца), для удаления свинца. После этого извлекали образцы для изготовления шлифов и их последующих исследований.

Исключение контактного взаимодействия жидкого свинца со стальной основой предотвращает коррозию, приводящую к разрушению корпуса реактора. Алюминиевый подслои на стали, образующийся методом холодного газодинамического напыления, не взаимодействует с жидким свинцом, согласно диаграмме состояния Al-Pb. В свою очередь, растворимость свинца в алюминии не превышает 0,025 % (ат.), образование промежуточных соединений исключается.

Результаты коррозионных испытаний образцов показывают, что локально наблюдается частичное повреждение поверхностного слоя алюминиевого прекурсорного покрытия на толщину порядка 400 мкм, однако при этом поверхность стали остается закрытой алюминием. Вероятно, данный факт связан с интенсивной кавитацией жидкого потока теплоносителя, что приводило к уносу частиц алюминия с поверхности. Образование внутренних полостей может быть связано с оттоком алюминия в сталь, об этом свидетельствует тонкий слой на поверхности стали, рисунок 4.13 а. На рисунке 4.13 б показан характерный вид синтезированного защитного слоя на поверхности стали в шлифе в поперечном сечении. Наблюдается следующая картина: 1 – алюминиевое прекурсорное покрытие, пропитанное свинцом (оказывает сдерживающий эффект воздействию кислорода), 2 – алюминиевое прекурсорное покрытие не разрушенное (алюминиевое покрытие, которое не до конца диффундировало в сталь), 3 – синтезированный интерметаллидный слой Al-Fe (основной, плотный слой, обеспечивающий защиту стали), 4 – сталь (защищаемый металл) На рисунке видно, что его разрушение сопровождается «растравливанием». В свою очередь, многочисленные открытые микропоры в неразрушенном поверхностном слое могут заполниться жидким свинцом и продуктами его окисления. При наличии сквозных пор свинец соприкасается со сталью. При этом стоит учитывать, что если свинец попал в такую пору, то, скорее всего, он там и останется и прямое насыщение стали кислородом прекратится. Образующиеся светлые белые области в разрушенной зоне (спектр 1) являются скоплениями свинца (96,59 мас. %) с небольшим содержанием алюминия (1,8 мас. %), что определяется с помощью энергодисперсионного анализа.

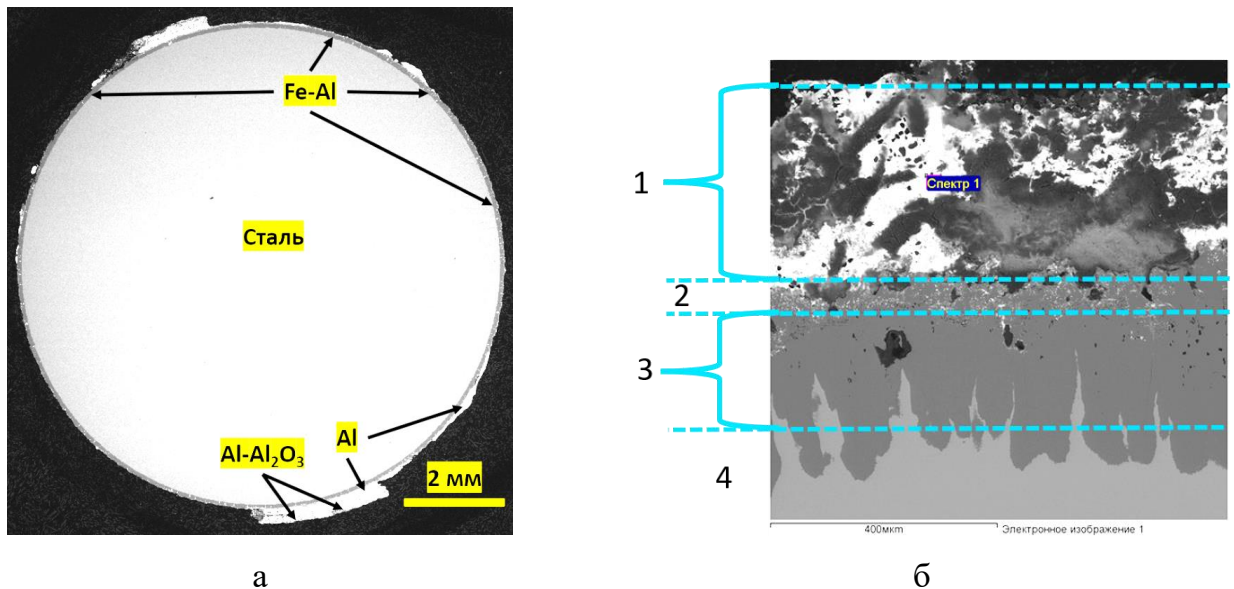


Рисунок 4.13 – Образцы после 3000 ч испытаний в свинце при температуре 450°C: а – общий вид в разрезе; б – поверхность стали 1 – алюминиевое прекурсорное покрытие, пропитанное свинцом, 2 – алюминиевое прекурсорное покрытие не разрушенное, 3 – синтезированный интерметаллидный слой Al-Fe, 4 – сталь (защищаемый металл)

После испытаний определен фазовый состав исследуемых образцов, который показывает наличие материала подложки, алюминия, интерметаллидов состава $Al_{2.7}Fe$, чистого свинца, а также оксидов свинца различной стехиометрии: Pb_2O , PbO и Pb_3O_4 . Характерная дифрактограмма показана на рисунке 4.14.

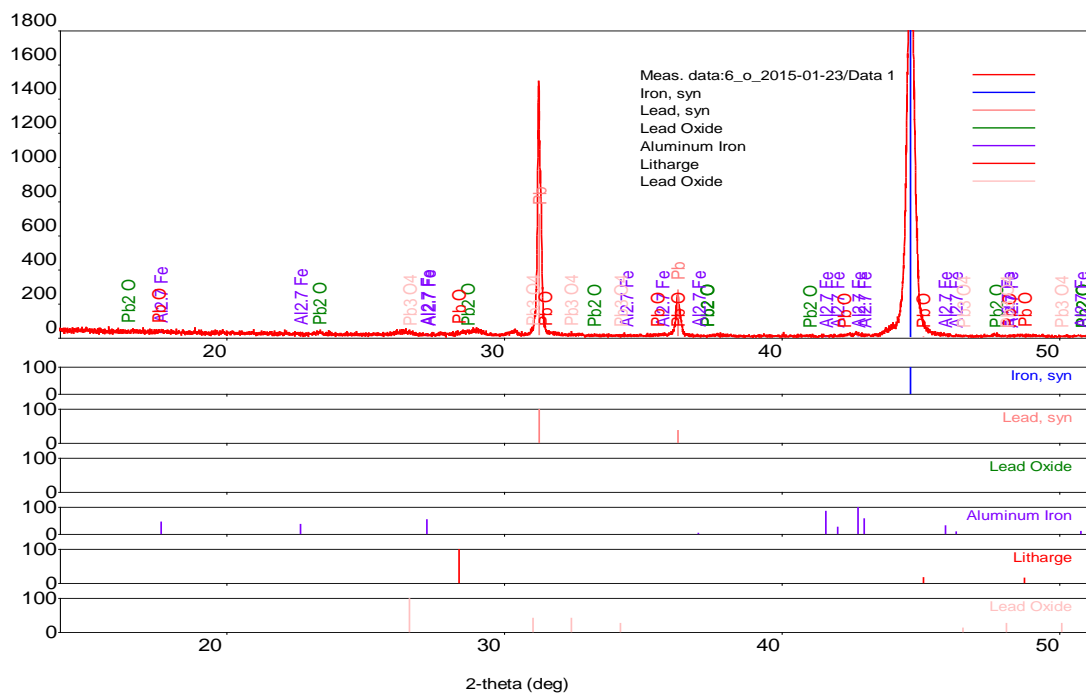


Рисунок 4.14 – Фазовый состав защитного слоя на основе алюминия после коррозионных испытаний в жидком свинце

Толщина интерметаллидного слоя составляет около 400 мкм. Что превосходит толщину коррозионного слоя, установленную в требованиях.

Образование интерметаллида Al-Fe является необратимым процессом диффузии на границе раздела металлов. Коррозионные испытания проходили при температуре 450°C, что ускорило процесс образования интерметаллидного слоя. Данный факт подтверждается наглядно на рисунке 4.15. Элементный анализ границы раздела «подложка – покрытие» представлен в таблице 4.15.

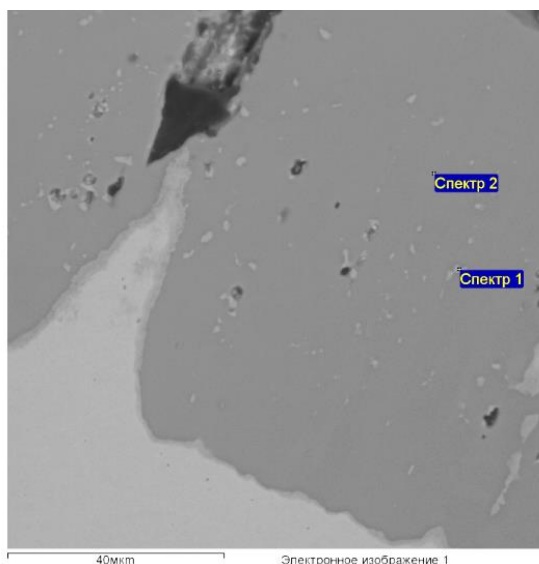


Рисунок 4.15 – Граница раздела «алюминий – сталь», взаимная диффузия

Таблица 4.15 – Элементный состав на границе раздела по 2 спектрам

Спектр	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Cu
1	34,00	6,15	0,25	2,14	57,46	
2	52,04	0,41		0,79	45,88	0,88

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 Установлено, что при использовании для защиты от свинцовой коррозии прекурсорного слоя из алюминия, полученного методом ХГДН, позволяет синтезировать требуемый интерметаллидный защитный слой по принципу самоадаптации.

2 Несмотря на то, что в процессе работы покрытие алюминия разрушается свинцом, на границе стали и алюминия успевает сформироваться интерметаллидный слой, который и обеспечит защиту в дальнейшем.

3 Толщина интерметаллидного слоя, синтезированного на поверхности стали из прекурсорного покрытия алюминия при температуре 450°C в течение 3000 часов в потоке жидкого свинца составила 400 мкм. При этом на поверхности остался чистый алюминий, который не успел диффундировать, но при этом не сохранился, что дает основание предположить его дальнейшую диффузию в сталь за счет чего толщина интерметаллидного слоя возрастет.

4.3 Условия создания и результаты исследования интерметаллидных и композиционных покрытий, получаемых из жидкой фазы

Для получения интерметаллидного слоя на поверхности конструкционного материала необходимо обеспечить переплавление прекурсорного покрытия 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 подложки является наиболее перспективным. Это позволяет получить соединение, имеющее большее сродство с материалом основы и, главное, обеспечит значительно более высокую адгезионную прочность за счет образования химических связей между интерметаллидным слоем и основой.

Ниже представлены результаты исследования воздействия единичных треков лазера на поверхность с прекурсорным покрытием. Рассмотрены три возможных случая воздействия лазера:

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

Данные результаты демонстрируют возможность, которую можно реализовать для решения той или иной задачи. Например, необходимо получить интерметаллидный слой на поверхности основы без участия материала подложки, для этого необходимо создать прекурсорное покрытие из двух металлов и провести обработку. Но данный случай имеет негативный эффект в виде относительно низкой адгезионной прочности интерметаллидного слоя. При термическом воздействии и последующем охлаждении

возникают растягивающие напряжения и из-за разницы коэффициентов термического расширения возникают значительные напряжения, которые способствуют снижению адгезии.

4.3.1 Результат воздействия лазера на прекурсорное покрытие

Изучение взаимодействия лазерного луча с поверхностью образца (на примере стальной подложки и алюминиевого прекурсорного покрытия), при воздействии лазера позволит получить представление о формировании ванны расплава и перемешивании компонентов. Для этого были подготовлены образцы с различной толщиной прекурсорного алюминиевого покрытия и обработаны лазером с различной скоростью сканирования, мощность лазера оставалась постоянной. Толщина прекурсорного слоя выбиралась из тех соображений, чтобы обеспечить заданную толщину и химический состав интерметаллидного слоя [272].

Для исследования влияния режима обработки лазером на стальную подложку было нанесено прекурсорное покрытие из алюминия трех толщин (180 мкм, 450 мкм, 1050 мкм). Далее оно было обработано единичными треками лазера при мощности 450 Вт и скорости сканирования (11,25; 15,0; 18,75; 22,5 мм/с), рисунки 4.16 – 4.18.

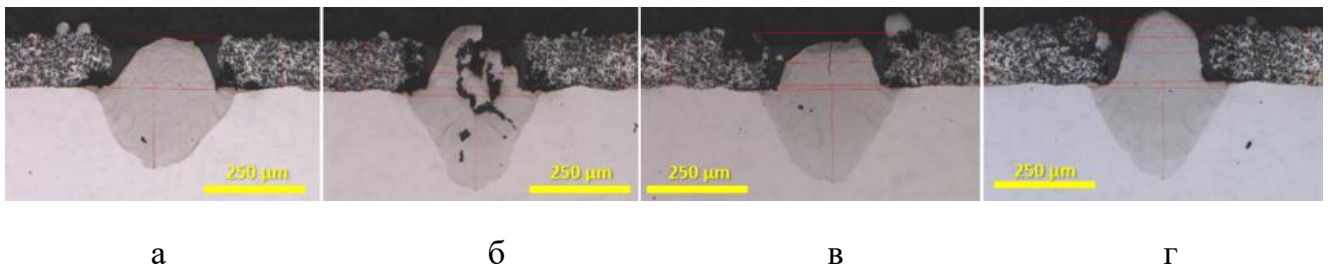


Рисунок 4.16 – Шлиф единичных треков при толщине прекурсорного покрытия 180 мкм и мощности лазера 450 Вт при скорости перемещения лазера:
а – 11,25 (мм/с); б – 15,0 (мм/с); в – 18,75 (мм/с); г – 22,5 (мм/с)

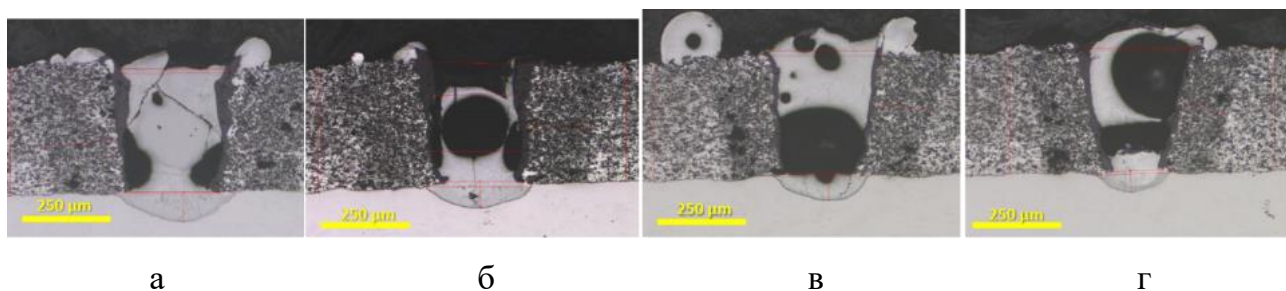


Рисунок 4.17 – Шлиф единичных треков при толщине прекурсорного покрытия 450 мкм и мощности лазера 450 Вт при скорости перемещения лазера:
 а – 11,25 (мм/с); б – 15,0 (мм/с); в – 18,75 (мм/с); г – 22,5 (мм/с)

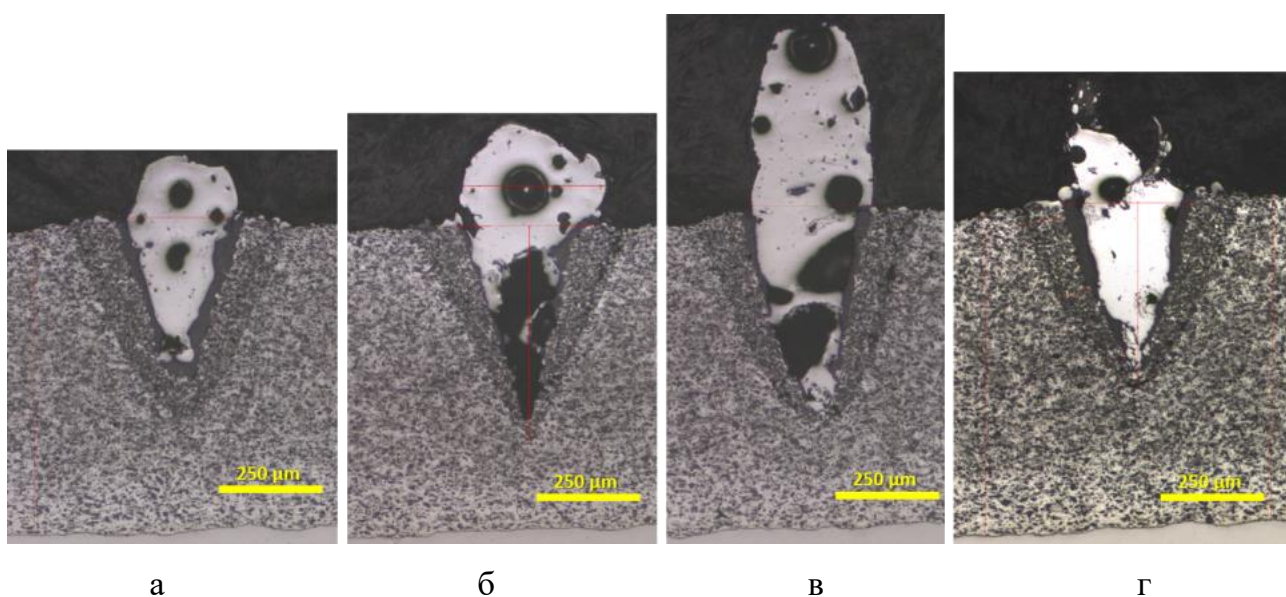


Рисунок 4.18 – Шлиф единичных треков при толщине прекурсорного покрытия 1050 мкм и мощности лазера 450 Вт при скорости перемещения лазера:
 а – 11,25 (мм/с); б – 15,0 (мм/с); в – 18,75 (мм/с); г – 22,5 (мм/с)

Наличие внутренних пустот в треке свидетельствует о том, что данный режим обработки является неудовлетворительным для данной системы, а именно алюминий и стальная подложка. 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, что было описано в разделе 1.7. При этом данная картина, а именно по характеру глубины проплавления, 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, которые обеспечат воздействие аналогичное тому, что представлено на рисунке 4.16.

При исследовании зоны термического влияния (ЗТВ) в ПП прослеживается зависимость ее снижения при увеличении толщины ПП, что отражено на графиках, рисунок 4.19.

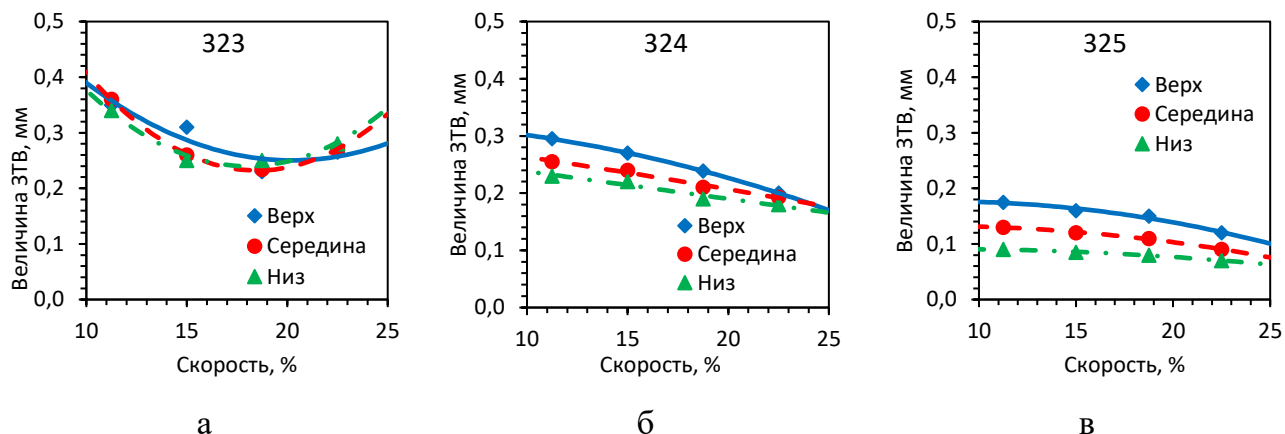


Рисунок 4.19 – Изменение толщины ЗТВ в алюминиевом покрытии в зависимости от скорости перемещения лазера для различных толщин прекурсорного покрытия: а – 180 мкм; б – 450 мкм; в – 1050 мкм

На данных графиках четко прослеживается зависимость снижения ЗТВ в прекурсорном покрытии с увеличением скорости, а также наблюдается уменьшение ЗТВ от поверхности к подложке. При этом из рисунков 4.16 и 4.17 видно, что произошло оплавление подложки, хотя само ПП не оплавилось. Это связано с меньшей теплопроводностью стали по сравнению с алюминием.

На рисунке 4.20 представлено содержание алюминия в легированном слое. Из графика видно, что изменение скорости сканирования не значительно влияет на содержание алюминия.

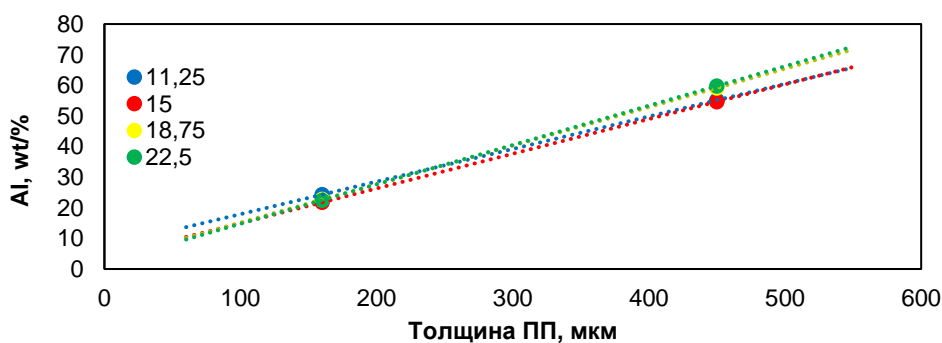


Рисунок 4.20 – Содержание алюминия от толщины ПП при различной скорости сканирования

Также скорость сканирования не оказывает значительного влияния на глубину и ширину ванны расплава, что показано на рисунке 4.21.

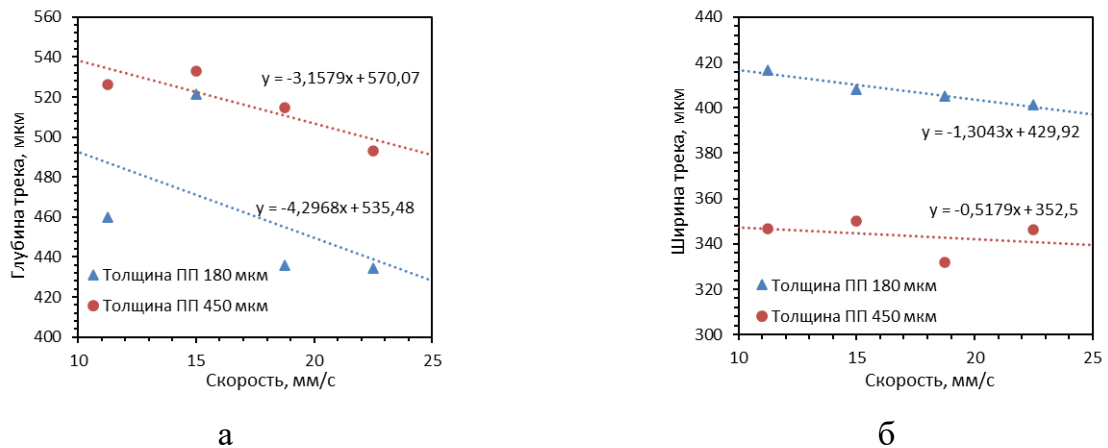


Рисунок 4.21 – Влияние скорости перемещения луча на форму ванны расплава

Очевидно, что на формирование равномерного слоя без наличия пор основное влияние оказывает диаметр пятна лазера (диаметр ванны расплава), который должен быть не меньше толщины прекурсорного покрытия. Таким образом можно сделать предположение о том, что толщина модифицированного слоя должна превышать толщину прекурсорного покрытия примерно в два раза.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 Выбор параметров лазерной обработки позволяет обеспечить заданную глубину ванны расплава, которая может как включать в себя материал основы, так и нет.

2 Для формирования беспористого слоя необходимо, чтобы толщина прекурсорного покрытия не превышала глубину ванны расплава; глубина ванны расплава соответствовала ширине для исключения кинжального проплавления; увеличивалась разница между толщиной прекурсорного покрытия и глубиной проплавления основы при увеличении разницы в температурах плавления между прекурсорным покрытием и подложкой.

4.4 Результаты исследования сформированного на поверхности стали модифицированного слоя

Представлены результаты исследования модифицированного слоя на ферритной стали с применением монометаллических порошков никеля, алюминия. Данный класс

стали был выбран с точки зрения широкого использования, невысокой стоимости. Данные стали могут иметь высокую прочность, но их коррозионные характеристики достаточно низкие по сравнению с легированной аустенитной сталью. Учитывая высокие коррозионные свойства покрытий на основе никеля, которые были установлены в работах [273–275], дополнительное применение лазерной обработки и создание тонкого слоя на основе никеля и алюминия должно обеспечить более высокие коррозионные свойства.

4.4.1 Поверхностное легирование конструкционной низкоуглеродистой экономлегированной стали

Представлены результаты получения высоколегированного никелем коррозионно-стойкого сплава на поверхности низкоуглеродистой экономлегированной стали F460WArc, которые были отражены в работе [276]. Формирование слоя осуществляется в два этапа – на первом этапе наносится прекурсорное покрытие методом холодного напыления, а на втором при воздействии лазера на поверхности формируется легированный слой.

На поверхности стали методом ХГДН были нанесены прекурсорные покрытия Ni-Cr и Ni-Al. Для того чтобы оптимизировать расход разных порошков из-за их различной массы и текучести, использована схема напыления с двумя одновременно работающими дозаторами.

Для исследования состава и свойств легированного слоя были изготовлены следующие образцы с прекурсорным покрытием, которые представлены в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Режимы расхода порошка в питателях при нанесении прекурсорного покрытия

№	Ni	Cr	№	Ni	Al
300-1	2	8	301-1	2	8
300-2	3	7	301-2	2	5
300-3	4	6	301-3	3	4
300-4	5	5	301-4	2	3
300-5	6	4	301-5	2	2
300-6	7	3	301-6	1	2

Скорость сканирования подложки при напылении составляла 25 мм/с при шаге сканирования 1,5 мм. На основании положительных результатов, с точки зрения нанесения покрытия требуемой толщины, представленных в работах [11, 185, 261], был выбран оптимальный температурно-скоростной режим газового потока 400°C и 610 м/с, который обеспечивает отсутствие пористости.

Визуальный анализ полученных образцов с покрытием показал, что при увеличении подачи порошка алюминия в газовый поток в системе Ni-Al (образцы 301-1, 301-2, 301-3, 301-4, 301-6) и Ni в системе Ni-Cr (образцы 300-4, 300-5, 300-6), происходит нестабильный рост толщины прекурсорного покрытия от 200 мкм до 400 мкм. Это связано с более высокой эффективностью напыления порошков алюминия в системе Ni-Al и никеля в системе Ni-Cr. В результате образуется неравномерное по толщине покрытие.

Для лазерной обработки использовалась установка с волоконным лазером, мощностью до 400 Вт. Скорость сканирования – 7,0 мм/с, диаметр пятна – 300 мкм.

Визуальный анализ образцов после лазерной обработки показал, что на образцах 300-1, 300-2, 300-3, 301-5 не выявлено следов повреждения поверхностного слоя. Это является следствием того, что при обработке вкладываемая мощность лазера была недостаточной для образования ванны расплава с захватом материала подложки. В результате разности коэффициентов термического расширения между обработанным слоем и материалом подложки произошло отслоение прекурсорного покрытия. Поэтому в дальнейшем исследовании использованы указанные образцы.

На рисунке 4.22 представлены образцы 300-1, 300-2, 300-3, 301-5 после лазерной обработки.

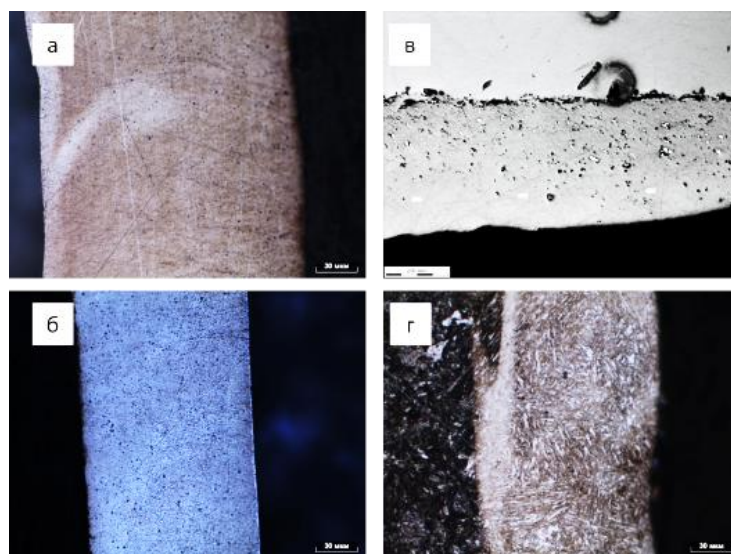


Рисунок 4.22 – Внешний вид покрытия: а – 300-1, б – 300-2, в – 300-3, г – 301-5

Видно, что в образце 300-3 не произошло оплавления подложки, что подтверждается результатами элементного состава, рисунок 4.23. Анализ результатов образца 300-3 показал, что проплавление произошло примерно на глубину 160–190 мкм при этом толщина прекурсорного покрытия составляла более 500 мкм. Глубину проплавления слоя можно оценить по распределению хрома, а именно по его растворению в никеле, так как в прекурсорном покрытии явно выделяются частицы хрома с фракцией, соответствующей исходному порошку. На основании этого образец 300-3 далее не исследовался.

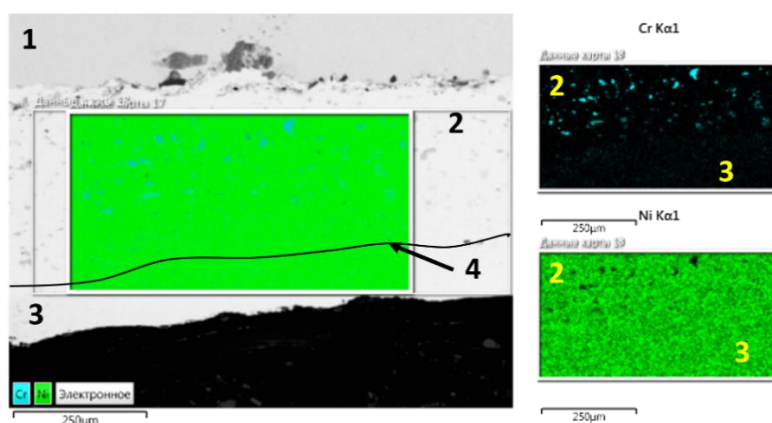


Рисунок 4.23 – Распределение никеля и хрома в образце 300-3: 1 – подложка, 2 – прекурсорный слой, 3 – легированный слой, 4 – условная граница ванны расплава

На рисунке 4.24 представлена карта распределения элементов в образцах 300-1, 300-2, 301-5 после лазерной обработки. Элементный состав прекурсорного покрытия следующий: 300-1 (95Ni-Cr); 300-2 (97Ni-Cr); 301-5 (95Ni-Al).

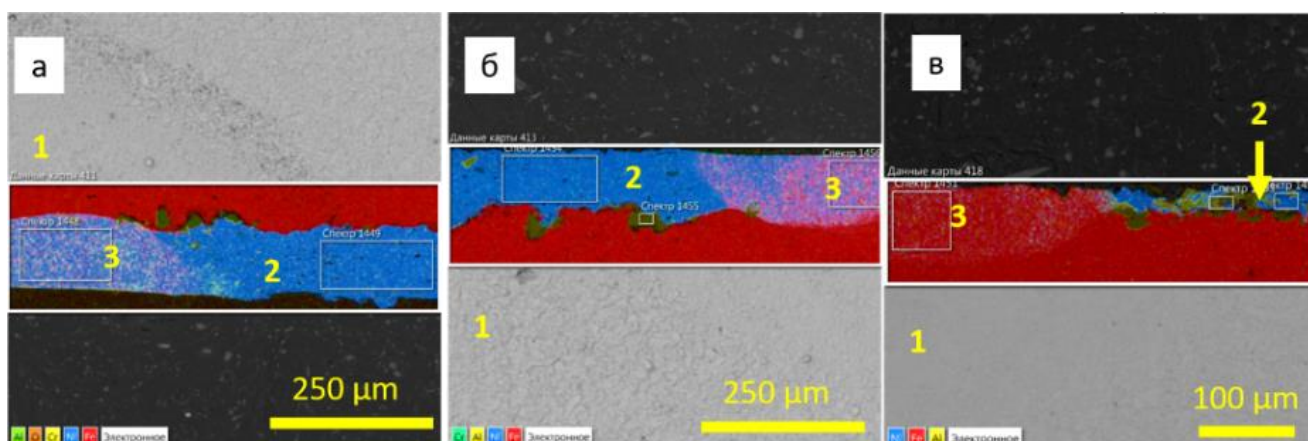


Рисунок 4.24 – Распределение Ni, Cr, Al, Fe в образцах: а – 300-1; б – 300-2; 301-5: 1 – подложка, 2 – прекурсорное покрытие, 3 – легированный слой

Видно, что в результате лазерного воздействия произошло взаимодействие и совместное оплавление с перемешиванием прекурсорного покрытия (1) и подложки (2). В результате образовался легированный слой (3). В легированном слое отсутствует градиент по составу, т.е. произошло полное перемешивание компонентов. На рисунках 4.25 и 4.26 представлены гистограммы с результатами анализа элементного состава в образцах после лазерной обработки, а также толщины.

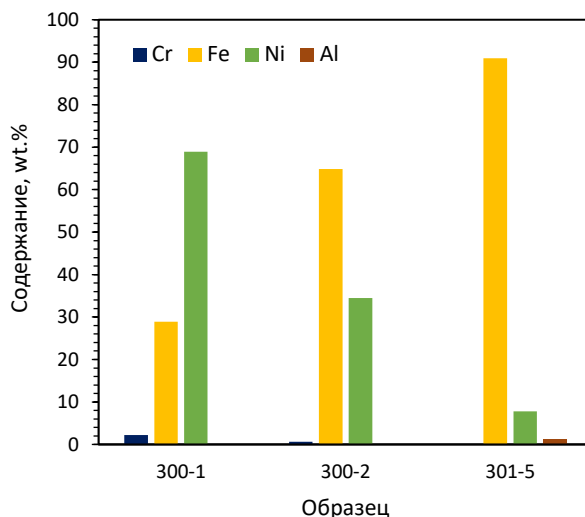


Рисунок 4.25 – Содержание элементов в образцах после лазерной обработки

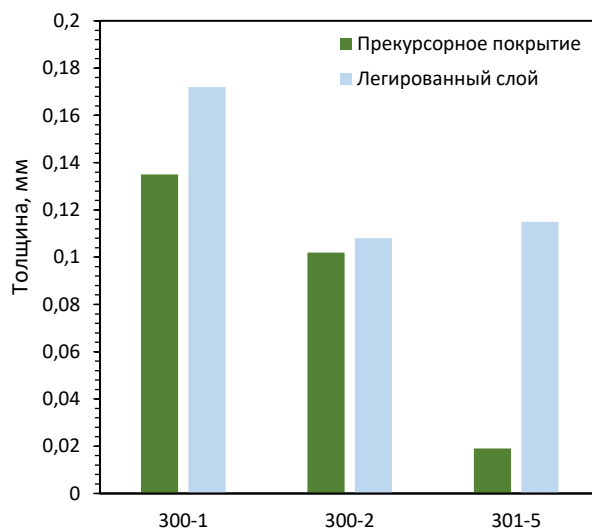


Рисунок 4.26 – Толщина прекурсорного покрытия и легированного слоя

В образце 301-5 (рисунок 4.27) размер зоны термического влияния (ЗТВ) составляет около 250 мкм, микроструктура покрытия представляет собой мелкоигльчатый мартенсит. В структуре присутствует аустенит, что подтверждается результатами рентгеноструктурного фазового анализа, рисунок 4.30. Также наблюдаются участки с элементами дендритной структуры, что может свидетельствовать об

образовании интерметаллида Ni_3Fe . Покрытие преимущественно без дефектов, наблюдаются единичные одиночные поры размером около $1,0 \div 1,5$ мкм. Микротвердость составляет 330 HV.

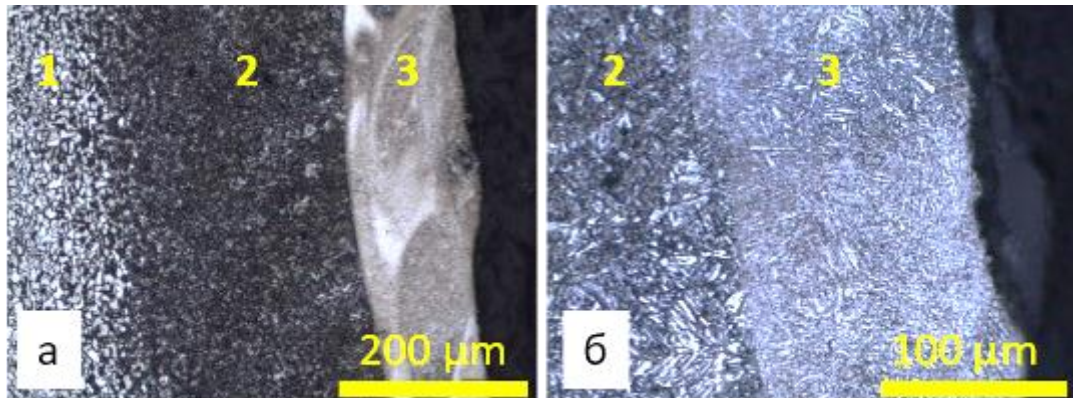


Рисунок 4.27 – Металлография образца 301-5: а – общий вид; б – легированный слой и ЗТВ. 1 – основной металл, б – ЗТВ, 3 – легированный слой

В образцах 300-1 и 300-2 размер ЗТВ составляет $\sim 0,5$ мм и $\sim 0,35$ мм соответственно, микроструктура покрытия аустенитная с кристаллитами, вытянутыми в направлении градиента температур (рисунок 4.28). Помимо этого, скорее всего в областях наложения треков лазера, наблюдаются участки повышенной травимости с дендритной структурой. Покрытие образцов – преимущественно без дефектов, наблюдаются единичные одиночные поры размером около $2 \div 3$ мкм.

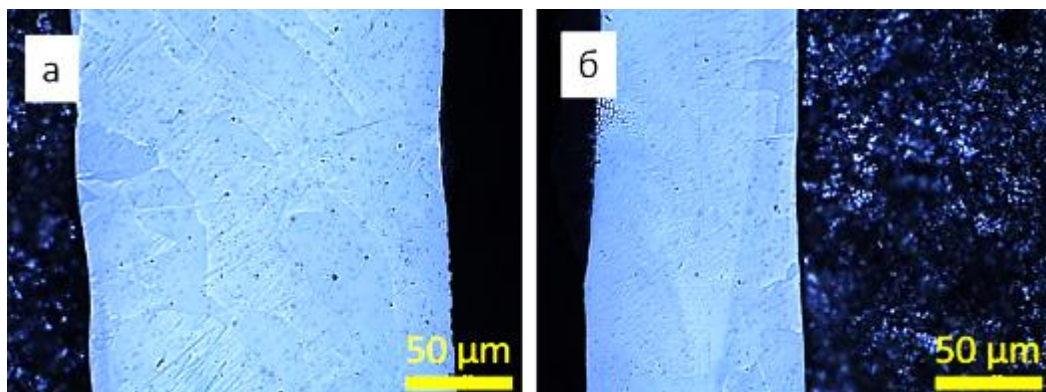


Рисунок 4.28 – Металлография образцов: а – 300-1; б – 300-2

Следует отметить тот факт, что с уменьшением толщины легированного слоя снижается толщина ЗТВ.

На рисунке 4.29 представлены результаты измерения толщины ЗТВ, прекурсорного покрытия, легированного слоя от состава прекурсорного покрытия.

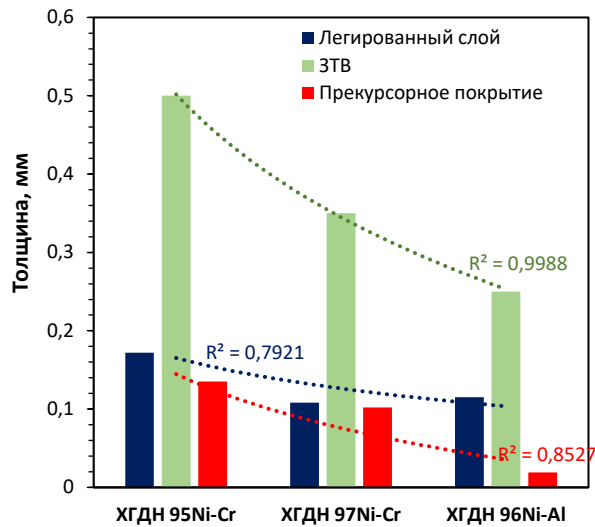


Рисунок 4.29 – Толщина от состава прекурсорного покрытия

Снижение толщины прекурсорного слоя из никеля незначительно влияет на толщину легированного слоя, однако толщина ЗТВ снижается примерно на четверть.

Рентгенографические исследования проводились с поверхности образцов с легированным слоем. Для этого был удален тонкий слой, который содержит в себе разнообразные окислы. На рисунке 4.30 представлена рентгенограмма.

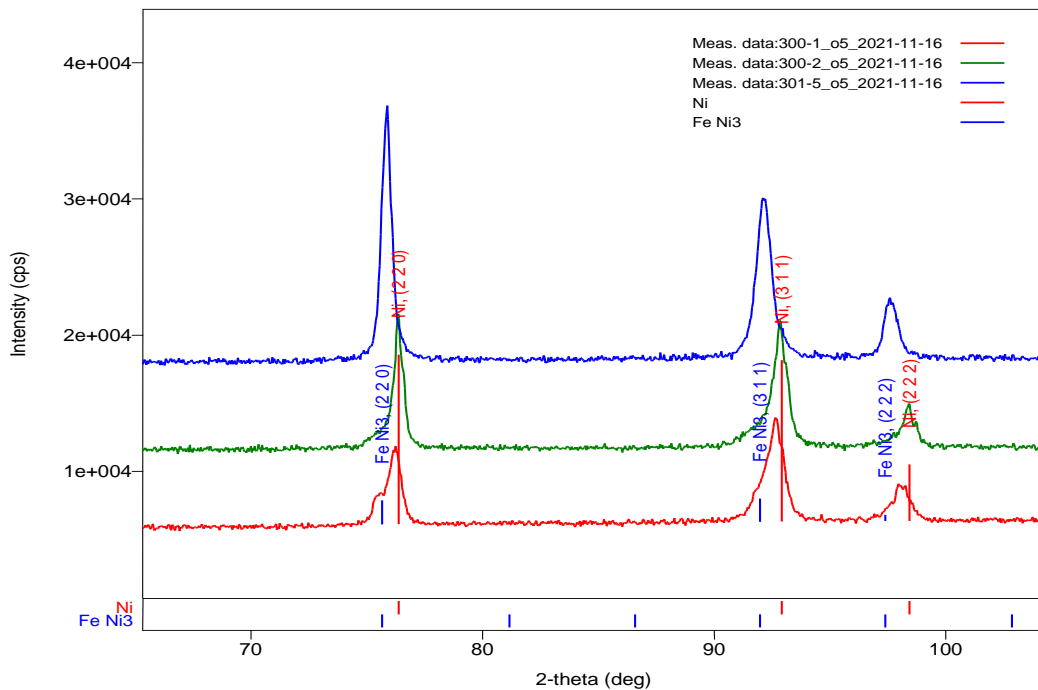


Рисунок 4.30 – Рентгенограмма образцов

В образцах 300-1 и 300-2 обнаружено две ГЦК кристаллические решетки, в образце 301-5 – одна, с соответствующими параметрами, представленными в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Параметры решетки в полученных образцах

Образец	a, Å
300-1	3,56
300-2	3,56
301-5	

Основываясь на химическом составе образцов и данных параметров решеток (таблица 4.18) можно предполагать, что в образцах 300-1 и 300-2 присутствует фаза на основе никеля и фаза с промежуточным составом (Fe, Ni) с параметром решетки 3,56 (3,598) Å, где часть атомов Ni замещена Fe.

Таблица 4.18 – Параметры решеток различных фаз (справочное)

Фаза	Формула	Кристаллическая система	Пространственная группа	Параметр решетки, Å
Аустенит	Fe	Кубическая	Fm-3m(225)	3,660
Таенит	(Fe, Ni)			3,598
Никель	Ni			3,524
Железо никель	FeNi ₃	Кубическая	Pm-3m(221)	3,552

В образце 301-5 зафиксирована одна ГЦК решетка, предположительно принадлежащая фазе с промежуточным составом (Fe, Ni).

В качестве искомой фазы с промежуточным составом может выступать FeNi₃ с примитивной решеткой и параметром 3,55 Å, при этом дополнительных малоинтенсивных пиков, отличающих примитивную решетку от ГЦК, не обнаружено.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 На поверхность низкоуглеродистой стали методом холодного напыления нанесено двухкомпонентное прекурсорное покрытие из монометаллических порошков, содержащее Ni-Cr и Ni-Al. Установлено, что введение в гетерофазный поток с порошком Ni-Cr повышенного количества никеля, а в поток с порошком Ni-Al повышенного количества алюминия сопровождается нестабильным ростом покрытия.

2 Микроструктура легированного слоя состава Fe-Ni-Al представляет собой мелкоигльчатый мартенсит с участками дендритной структуры с образованием интерметаллида Ni₃Fe, что обуславливает повышение микротвердости слоя до 330 HV.

Толщина зоны термического влияния составляет от 250 мкм до 500 мкм в зависимости от исходной толщины прекурсорного покрытия и его состава.

3 В результате лазерной обработки прекурсорного покрытия Ni-Cr в легированном слое обнаружены две ГЦК кристаллические решетки, в образце Ni-Al – одна с соответствующими параметрами. Наличие двух кристаллических решеток с параметрами 3,56 (таенит Fe, Ni) и 3,53 (Ni) связано с высоким содержанием никеля – свыше 30%, который может присутствовать в свободном виде.

4.4.2 Поверхностное легирование конструкционной низколегированной стали никелем с применением оптоволоконного лазера

Конструкционная низколегированная кремнемарганцовистая сталь 09Г2С используется для изготовления элементов и деталей сварных конструкций, работающих под давлением в интервале температур от минус 70°C до 425°C. Из стали 09Г2С изготавливается практически вся линейка металлопродукции, а именно балка стальная двутавровая, лист стальной горячекатаный, трубы полоса, круг. Широкое применение сталь 09Г2С получила благодаря своим механическим, химическим и физическим свойствам, таким как хорошая свариваемость, достаточно высокая прочность. Сталь 09Г2С является достаточно распространенной. Она является недорогой и широко используется в нефтехимической промышленности в качестве трубной стали. Широкая распространенность данной стали позволяет выбрать ее в качестве исследуемой.

В качестве исходного порошкового материала использован порошок никеля с добавлением корунда фракции ~ 20 мкм, который является технологической добавкой для обеспечения стабильности процесса нанесения покрытия.

В качестве лазера для обработки поверхности был использован комплекс Factory.

В исследовании [277] на подложки было нанесено прекурсорное покрытие толщиной ~ 31, 50, 80 мкм. Покрытие равномерное, сквозные поры отсутствуют.

Обработка поверхности подложки с прекурсорным покрытием проводилась при мощности лазера 180 Вт в воздушной среде. Режимы обработки представлены в таблице 4.19.

Таблица 4.19 – Параметры лазерной обработки покрытия

Режим обработки	Исследуемая область	Толщина прекурсорного покрытия, μm	Шаг между треками лазера, μm	Количество слоев обработки
1	1	31	200	2
	2	31	200	2
2	3	80	200	2
	4	80	200	2
3	5	50	100	3
4	6	50	100	2

При обработке были использованы различные режимы: скорость сканирования, шаг сканирования, количество слоев обработки (повторного сканирования лазером одной и той же области). Исследование различных режимов позволяет получить более широкие представления о влиянии режимов в процессе лазерной обработки.

На рисунке 4.31 представлены образцы с прекурсорным покрытием и после лазерной обработки. Отмеченные зоны 1–6 — это зоны, в которых производилось исследование покрытия.

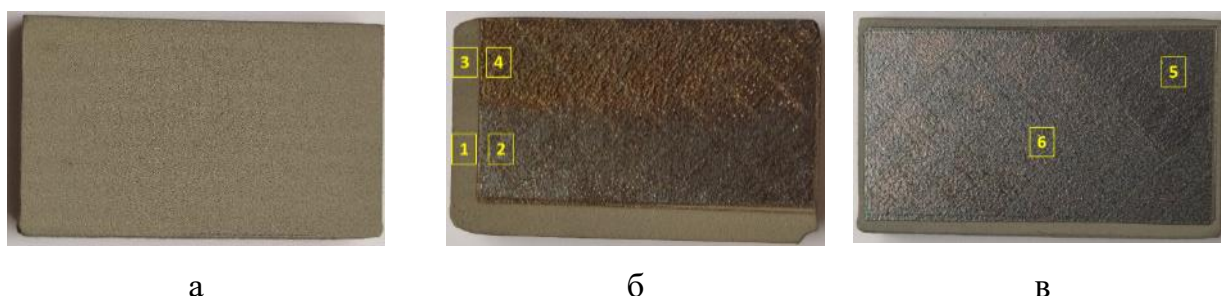


Рисунок 4.31 – Внешний вид образцов с покрытием: а – поверхность прекурсорного покрытия (после ХГДН); б и в – после лазерной обработки. Зоны 1–6 – исследуемые участки

Исследование химического состава, фазового состава производилось с поверхности образца, а также на поперечном шлифе (в зонах 1–6, отмеченных на рисунке 4.31). При этом поверхность была исследована непосредственно после лазерной обработки, а также после удаления тонкого поверхностного слоя, содержащего оксидные модификации. Анализ структуры в поперечном сечении показывает глубину проплавления, а также равномерность химического состава по толщине покрытия.

Поверхность покрытия представляет собой равномерно распределенные продольные возвышенности и впадины, которые являются результатом воздействия лазерного излучения. Следует отметить, что шаг возвышенностей соответствует шагу сканирования. Также на поверхности имеются хаотично распределенные каплеобразные скопления оксида алюминия. На рисунке 4.32 представлены результаты определения элементного состава поверхности после ХГДН и после лазерной обработки (зоны 1 и 2).

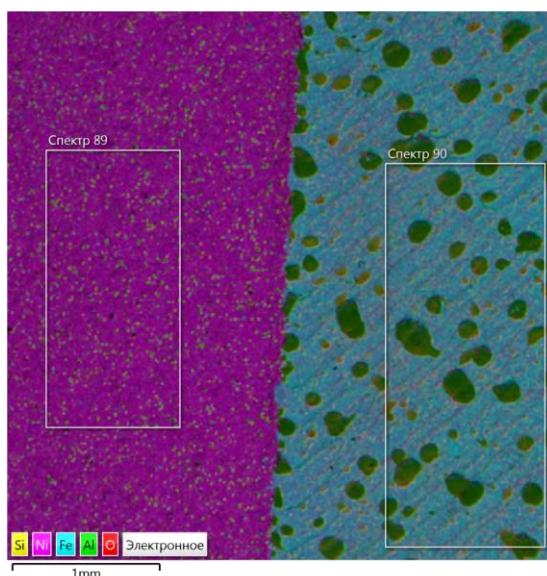


Рисунок 4.32 – РСМА поверхности. Слева прекурсорное покрытие после ХГДН, справа после лазерной обработки

Из результатов видно, что в процессе лазерной обработки химический состав поверхности изменился. Вероятно, это является следствием перемешивания в тонком слое расплава прекурсорного покрытия никеля и материала подложки железа. После обработки увеличилось содержание кислорода и алюминия на поверхности. Это позволяет идентифицировать скопление оксидов на поверхности как результат расплавления корунда из порошка и последующей агломерации в виде капель при охлаждении после воздействия лазера, о чем свидетельствует значительное увеличение их размера с 20 мкм до 300 мкм. Также следует отметить то, что при уменьшении шага сканирования с 200 мкм (зона 2 и 4) до 100 мкм (зона 5 и 6) и дополнительного повторного сканирования поверхности с 2 шагов (зона 6) до 3 шагов (зона 5) содержание кислорода в поверхности снижается, что может свидетельствовать об испарении оксида алюминия при лазерном воздействии. Это реализуется за счет более длительного воздействия лазерного излучения, а следовательно увеличения удельной энергии воздействия, которое

реализуется за счет уменьшения шага сканирования и повторного сканирования поверхности.

Для исследования химического и фазового состава поверхности был удален поверхностный оксидный слой толщиной около 5–10 мкм. Результаты химического анализа показали значительное снижение содержания алюминия и кислорода в составе покрытия, что свидетельствует об отсутствии оксидов в покрытии, рисунок 4.33.

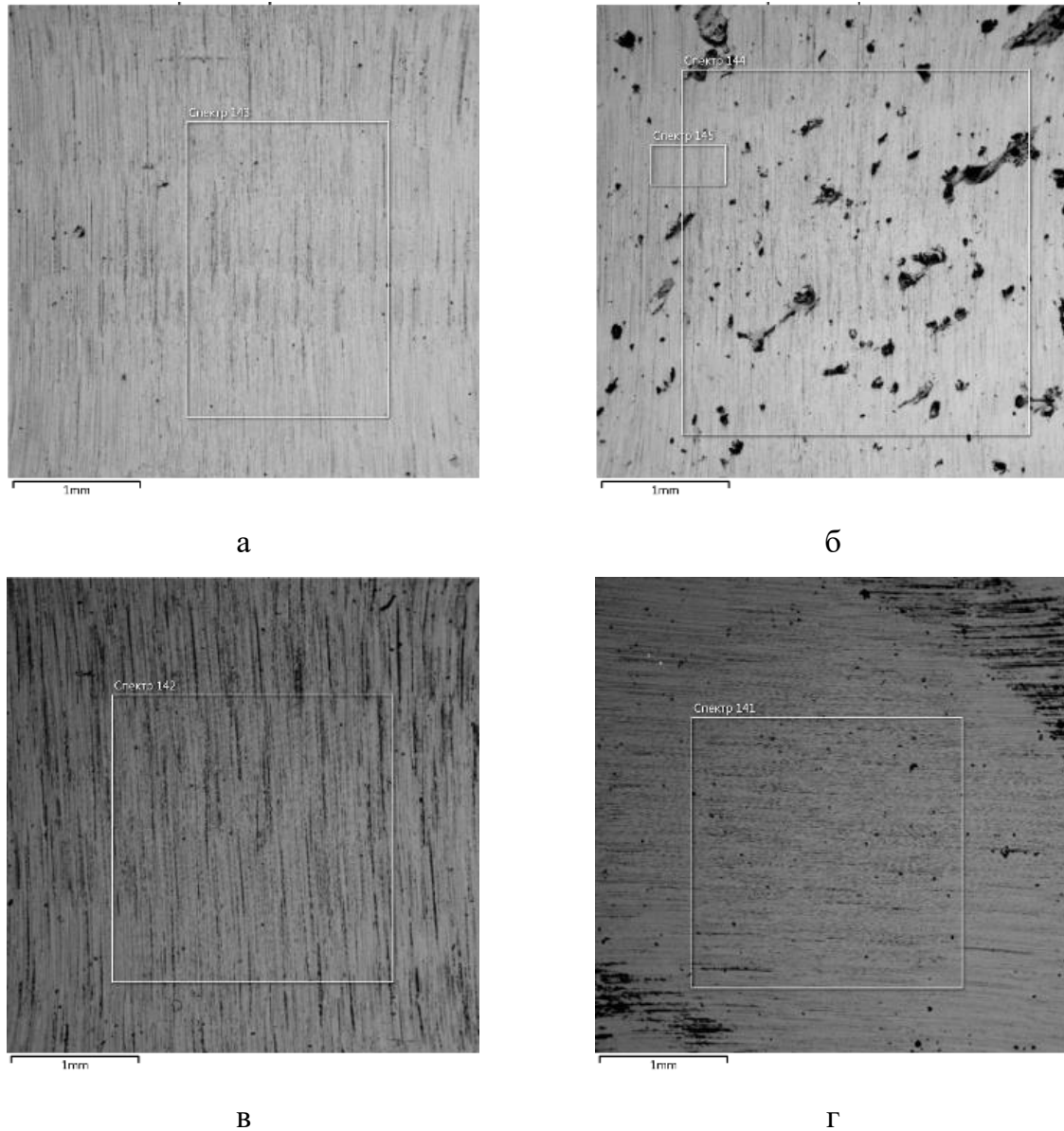


Рисунок 4.33 – Поверхности после лазерной обработки, и удаления оксидного слоя в виде капель

В таблице 4.20 представлены результаты химического анализа поверхности непосредственно после лазерной обработки, а в таблица 4.21 после удаления оксидного слоя.

Таблица 4.20 – Химический состав поверхности образцов после ХГДН и после лазерной обработки, для отмеченных выше зон

Элемент	Мас. %					
	1	2	3	4	5	6
Al	5,85	6,71	6,02	11,97	3,6	4,98
Fe	1,16	49,97	1,36	18,1	63,3	59,56
Ni	86,84	15,35	85,92	43,03	13,2	13,03
O	5,56	24,06	5,98	24,61	17,3	19,26
Si, Mn	–					

Таблица 4.21 – Химический состав поверхности после лазерной обработки и удаления оксидного слоя

Элемент	Мас. %			
	2	4	5	6
Al	0,25	0,35	0,22	0,18
Fe	71,59	27,1	79	78,2
Ni	24,75	70,1	17,6	17,8
O	2,05	1,94	1,96	2,57
Si, Mn	–			

Данный факт также подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа, рисунок 4.34. Результаты анализа показывают наличие в покрытии двух основных фаз, а именно фазы α -Fe и интерметаллида Fe_3Ni_2 . Фазы чистого никеля в покрытии не обнаружено. Это свидетельствует о полном его превращении в интерметаллид никель-железо.

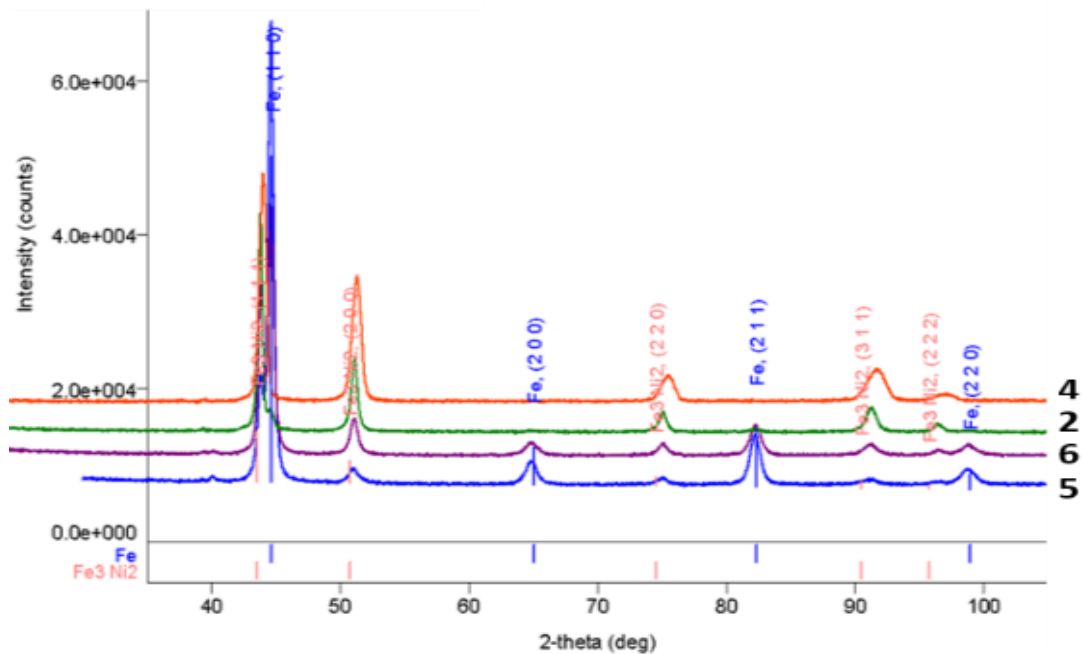


Рисунок 4.34 – Результаты рентгеноструктурного анализа для исследуемых зон 2, 4, 5, 6

В исследуемой зоне 5 содержание интерметаллида наименьшее. Наибольшее содержание интерметаллида наблюдается в зоне 4, где была наибольшая толщина прекурсорного покрытия. При этом следует отметить, что при увеличении удельной энергии при лазерной обработке снижается содержание интерметаллидной фазы. Это можно объяснить более продолжительным воздействием высоких температур и как следствие более медленным охлаждением. При медленном охлаждении происходит образование равновесных структур.

Методом оптической микроскопии была определена толщина слоя после ХГДН и лазерной обработки, результаты представлены на рисунке 4.35. На рисунке 4.36 показана карта элементов прекурсорного покрытия и результат его обработки лазером. Снимок сделан таким образом, что анализируются сразу две области, до и после лазерной обработки. Структура прекурсорного покрытия позволяет идентифицировать отдельные частицы порошка, из которого было получено покрытие, а именно частицы никеля и корунда. Структура покрытия после лазерной обработки отличается изменением состава, большей толщиной и равномерностью, а также отсутствием корунда. Граница с подложкой легко идентифицируется.

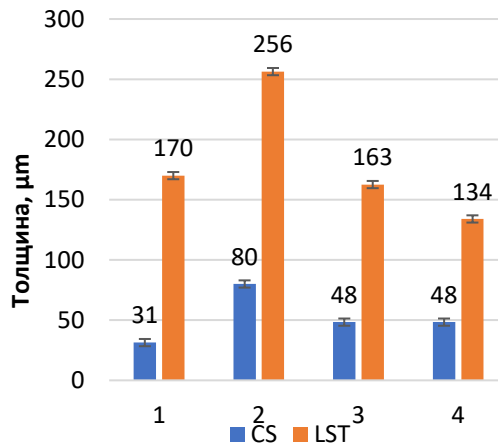


Рисунок 4.35 – Толщина синтезированного слоя в зависимости от режимов лазерной обработки

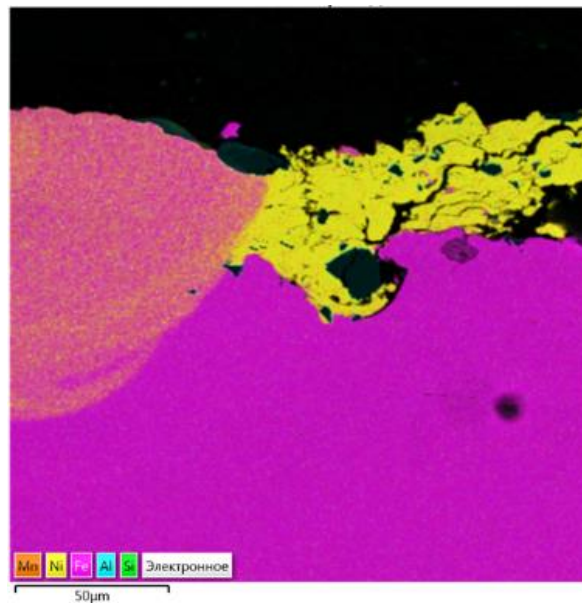


Рисунок 4.36 – РСМА поперечного шлифа зоны 1. Правая часть – прекурсорное покрытие после ХГДН, левая – после лазерной обработки

Для исследования равномерности распределения химического состава по толщине покрытия производился анализ в нескольких сечениях от поверхности к подложке. На рисунке 4.37 представлены карты распределения элементов в исследуемых зонах 2, 4, 5, 6. Для более наглядного представления равномерности состава достаточно проследить содержание одного из основных элементов, например, Fe. Результаты распределения Fe по сечению покрытия представлены на рисунке 4.38.

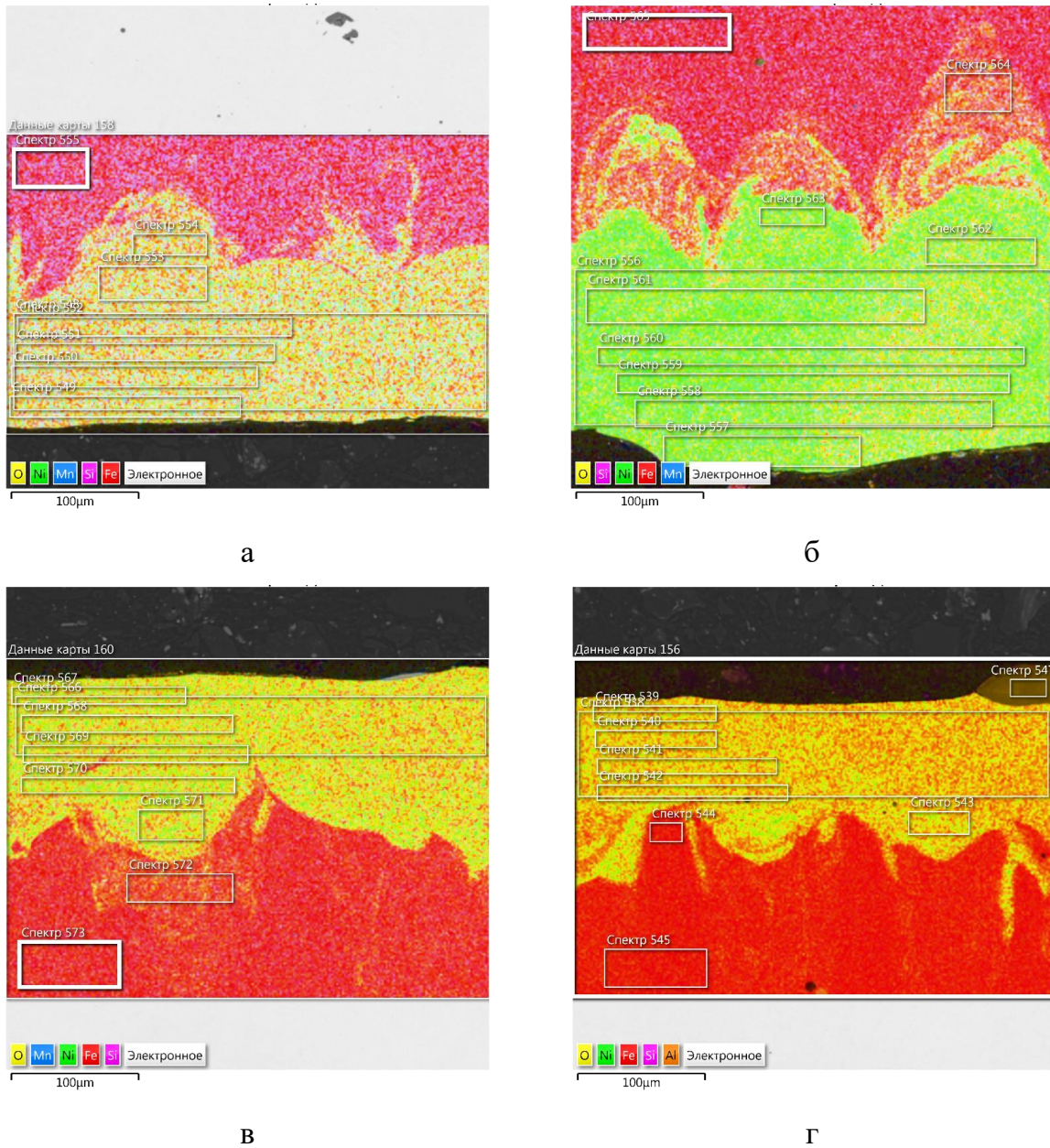


Рисунок 4.37 – РСМА поперечного шлифа: а, б, в, г – исследуемые зоны 2, 4, 5, 6 соответственно

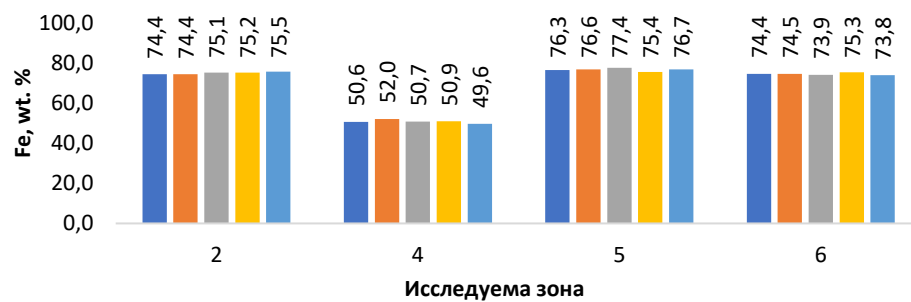


Рисунок 4.38 – Распределение содержания Fe по толщине покрытия от верхней части к подложке

В результате лазерной обработки получено равномерное покрытие, в котором не наблюдается градиента состава. Следовательно, продолжительности нахождения поверхностного слоя в расплавленном состоянии достаточно для перемешивания. Содержащийся внутри прекурсорного покрытия корунд после обработки не идентифицируется. Во время образования жидкого расплава корунд поднимается на поверхность ванны расплава, собираясь в агломераты. Это можно отследить на рисунке 4.37 г, а именно наблюдается ярко выраженная возвышенность на поверхности с четкой границей, химический состав соответствует корунду. Это подтверждает результаты моделирования, которые указывали на то, что в системе железо-никель-корунд корунд не образует никаких соединений, раздел 2.8, рисунок 2.50 б.

Определение микротвердости проводилось методом инструментального индентирования при нагрузке 3 г, рисунок 4.39– 4.42 и таблица 4.22. Данный метод позволяет производить оценку твердости при низких значениях нагрузки в относительно тонких слоях [17]. Значения результатов измерений и их распределение представлены непосредственно только для покрытия. Значения для границы и в зоне термического влияния не указываются.

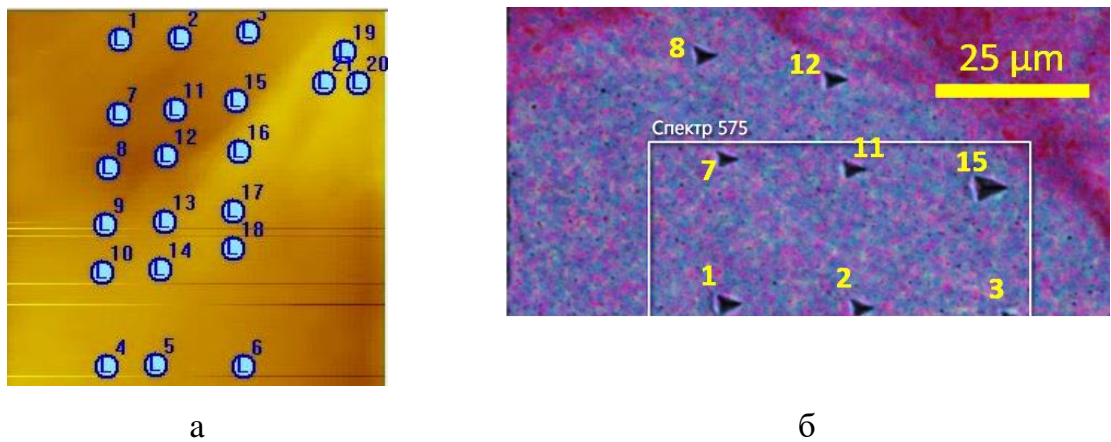
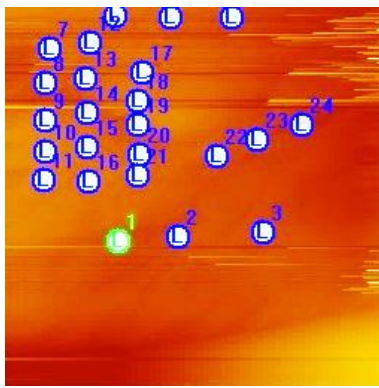
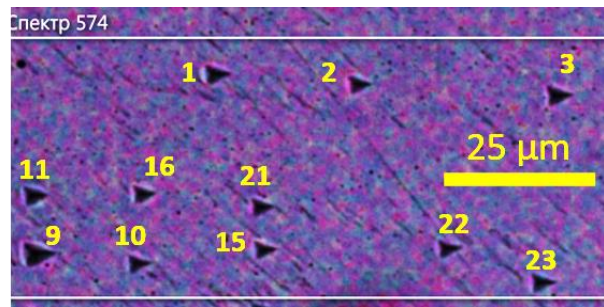


Рисунок 4.39 – Определение микротвердости зоны 2 методом инструментального индентирования при нагрузке 3 г: а – схема расстановка индентов; б – результаты РСМА после индентирования

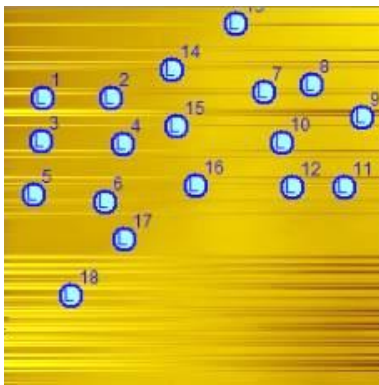


а

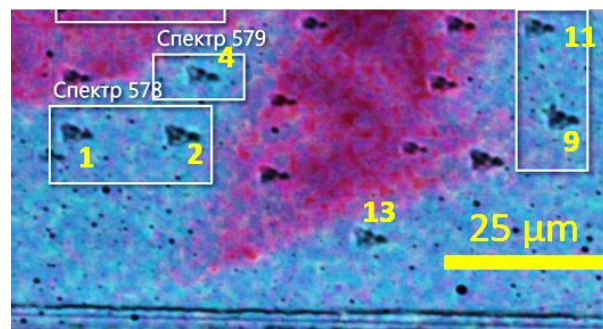


б

Рисунок 4.40 – Определение микротвердости зоны 6 методом инструментального индентирования при нагрузке 3 г: а – схема расстановка индентов; б – результаты РСМА после индентирования

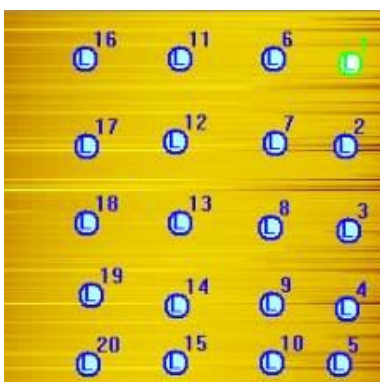


а

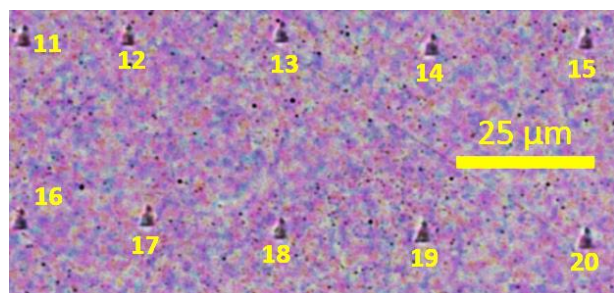


б

Рисунок 4.41 – Определение микротвердости зоны 4 методом инструментального индентирования при нагрузке 3 г: а – схема расстановка индентов; б – результаты РСМА после индентирования



а



б

Рисунок 4.42 – Определение микротвердости зоны 5 методом инструментального индентирования при нагрузке 3 г: а – схема расстановка индентов; б – результаты РСМА после индентирования

Таблица 4.22 – Значения микротвердости, полученные методом инструментального индентирования при нагрузке 3 г

Исследуемая область													Среднее
2	Indent №	1	2	3	7	8	11	12	15	-	-	-	
	H (GPa)	3,85	4,27	3,43	4,73	4,24	3,46	4,27	2,43	-	-	-	3,84
6	Indent №	1	2	3	9	10	11	15	16	21	22	23	-
	H (GPa)	3,54	4,04	3,16	3,85	3,08	3,96	4,17	2,59	3,95	4,11	3,98	3,68
4	Indent №	1	2	4	9	11	13	-	-	-	-	-	-
	H (GPa)	3,35	3,48	4,43	4,21	4,55	4,66	-	-	-	-	-	4,11
5	Indent №	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	-	-
	H (GPa)	5,98	5,83	5,67	6,19	6	6,09	5,81	6,07	6,2	5,77	-	5,96
Подложка вблизи границы	H (GPa)												4,15
Подложка	H (GPa)												3,73

Представленные результаты показывают, что наибольшей твердостью обладает покрытие, в котором наблюдается наибольшее количество фазы α -Fe. Твердость покрытия, содержащего наибольшее количество никеля в своем составе в виде фазы Fe_3Ni_2 , обладает меньшей микротвердостью. Кроме того, отмечено увеличение микротвердости в зоне термического влияния, что согласуется с результатами применения поверхностной лазерной закалки.

На рисунке 4.43 представлено содержание никеля и толщина слоя в различных зонах.

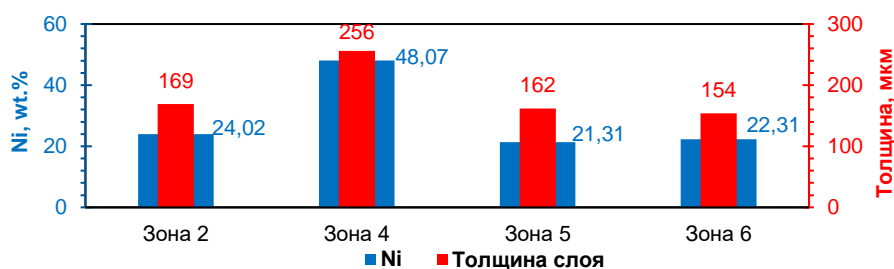


Рисунок 4.43 – Содержание Ni и толщина слоя

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 Применение лазерной обработки предварительно нанесенного прекурсорного слоя позволяет получать на поверхности подложки тонкий легирующий слой с управляемым химическим составом. Для увеличения содержания никеля в легированном

слое необходимо либо снизить мощность лазера, либо увеличить толщину прекурсорного никелевого слоя.

2 Содержащийся корунд в составе прекурсорного покрытия после ЛО выделяется на поверхности покрытия в виде агломератов размером около 300 мкм, при этом внутри покрытия корунд не остается.

3 Увеличение выдержки покрытия при высоких температурах, которая может достигаться при многократной обработке одного и того же участка, снижает количество интерметаллидной фазы в его составе. При этом повышается микротвердость.

4 Применение лазерной обработки обеспечивает увеличение твердости не только покрытия, но и зоны термического влияния.

4.4.3 Поверхностное легирование конструкционной низколегированной стали никелем с применением диодного лазера

Для сравнения результатов обработки с применением различных лазеров представлено исследование покрытия, полученного с применением диодного лазера, параметры которого позволяют в широком диапазоне изменять мощность и конфигурацию пятна. Данный тип лазера более перспективный для проведения работ по обработке больших площадей.

В качестве исходного порошкового материала использован порошок никеля с добавлением корунда. В качестве подложки использовались листы из стали марки 09Г2С. Размер подложек составлял 100×50×6 мм.

На подложку из стали 09Г2С было нанесено прекурсорное покрытие из никеля различной толщины. На поперечном шлифе была измерена толщина и профиль. Средняя толщина составила 70 мкм и 140 мкм, рисунок 4.44.

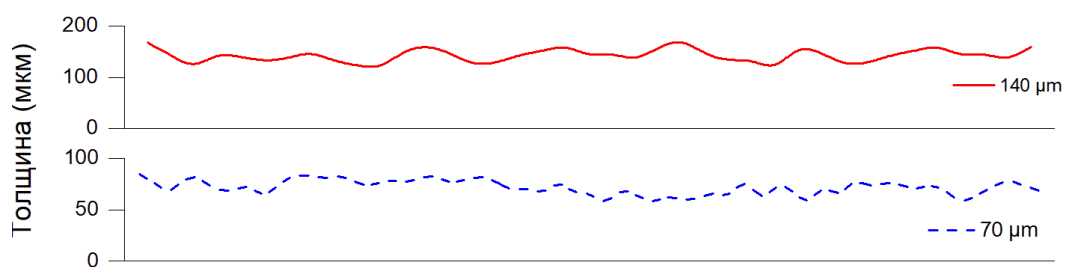


Рисунок 4.44 – Характерное распределение толщины прекурсорного покрытия из никеля. Верхний – толщина ПП 140 мкм; нижний – толщина ПП 70 мкм

Было выполнено несколько режимов обработки с различной скоростью перемещения лазерного луча. Для обработки лазером были выбраны скорости от 7.5 мм/с до 25 мм/с шаг 2,5. Ширина области обработки составляла около 7 мм. Для снижения воздействия кислорода подавался аргон. В таблице 4.23 представлены параметры обработки образцов. После обработки лазером были изготовлены шлифы в направлении, перпендикулярном к вектору скорости лазера.

Таблица 4.23 – Параметры получения покрытий

Толщина прекурсорного покрытия, μm	№	Скорость лазера, мм/с	Толщина прекурсорного покрытия, μm	№	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 поверхности прекурсорного покрытия полная мощность лазера составляла 1680 Вт, было использовано 12 точечных источников максимальная облученность $1,034 \times 10^4$ Вт/см². Источники расположены в два ряда по 6 шт. в каждом. Данная конфигурация диодов в лазере PLD-6 позволяет задавать различные мощности для каждого в отдельности. Это позволило получить распределение мощности, при котором на краях мощность выше, чем в середине, что показано на рисунке 2.9. Это требуется для компенсации потерь тепла при рассеивании. По краям луча отвод тепла более интенсивный, чем в середине. Об этом свидетельствуют результаты исследования поперечного шлифа (рисунки 4.45 и 4.46).

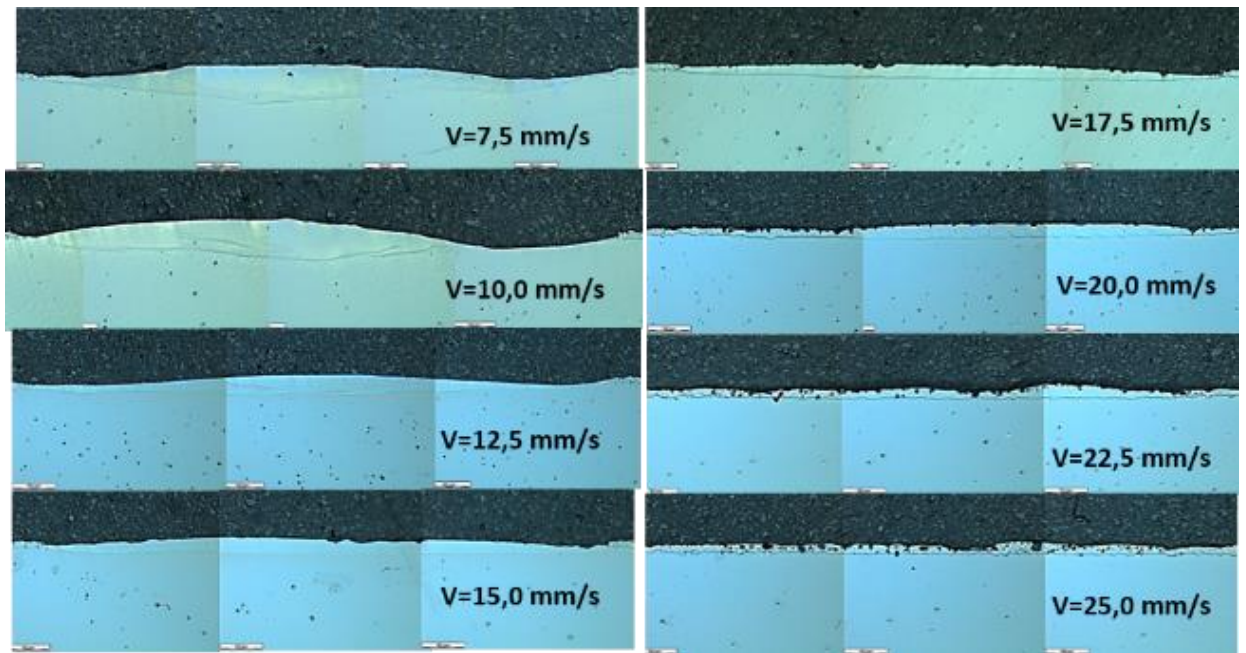


Рисунок 4.45 – Поперечный шлиф покрытия после обработки лазером при различных скоростях, толщина прекурсорного покрытия 70 μm

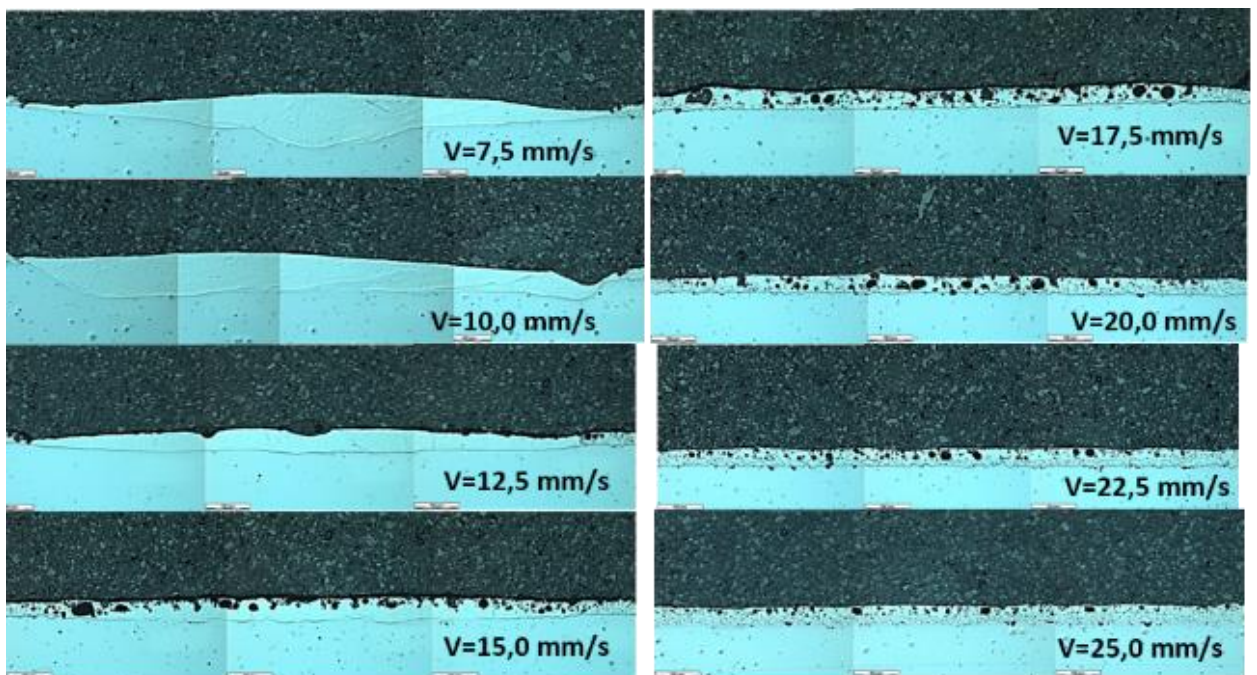


Рисунок 4.46 – Поперечный шлиф покрытия после обработки лазером при различных скоростях, толщина прекурсорного покрытия 140 μm

Из полученных снимков видно, что поверхность покрытия неравномерная. Поэтому было выполнено измерение толщины покрытия, которое образовалось в результате лазерной обработки, рисунок 4.47.

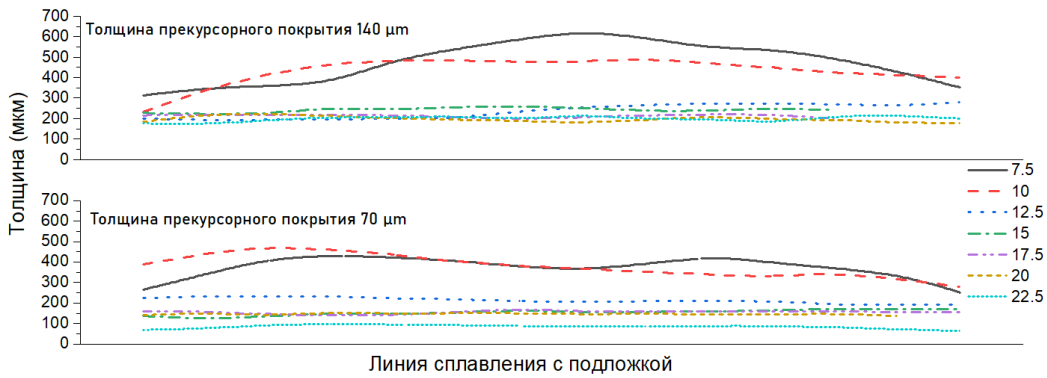


Рисунок 4.47 – Характерное изменение толщины модифицированного слоя после

Ярко выраженный пик при скоростях 7,5 мм/с и 10,0 мм/с свидетельствуют о том, что вложенная энергия распространилась во внутреннюю часть подложки. Произошло более глубокое проплавление, которое характерно для воздействия оптоволоконным лазером с гауссовым распределением мощности. На рисунке 4.46 видно, что покрытие не только заглублено в подложку, а также наблюдается незначительное возвышение от края дорожки к ее центру. Это вызвано более длительным временем пребывания металла в жидком состоянии. Данные режимы обработки позволяют получать толщину обработанного слоя более 500 мкм.

Для определения степени легирования стали никелем было проведено исследование химического состава. Для этого был использован метод РСМА. Результаты анализа демонстрируют распределение основных компонентов (никеля и железа), а также позволяют определить их соотношения (рисунок 4.48). Из представленных снимков видно, что в результате воздействия лазерного луча происходит практически равномерное распределение никеля, т.е. градиент по химическому составу отсутствует.

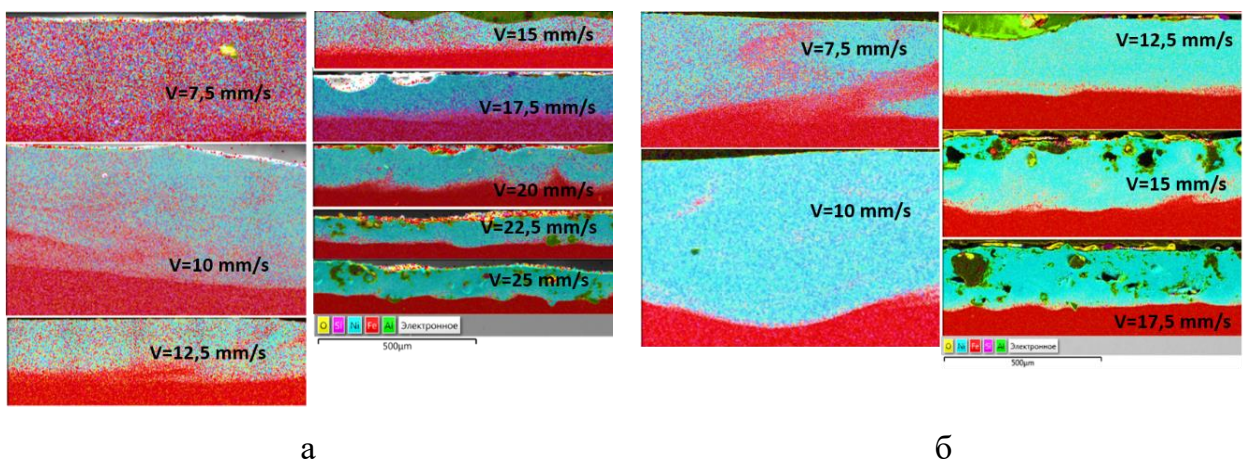


Рисунок 4.48 – Результаты РСМА. Толщина прекурсорного покрытия:
а – 70 μm, б – 140 μm

При достижении определенной скорости сканирования лазером наступает момент, когда глубина ванны расплава не достигает подложки. Для толщины прекурсорного покрытия 70 μm эти скорости перемещения лазера составляют 22,5 мм/с и 25 мм/с, а для толщины прекурсорного покрытия 140 μm – свыше 15 мм/с. Это связано с недостаточной удельной мощностью для обеспечения переплавления прекурсорного покрытия и подложки. В таких случаях покрытие будет обладать химическим составом, аналогичным прекурсорному покрытию. Однако фазовый состав может отличаться в результате термического воздействия лазера. Кроме того, стоит отметить, что при более медленных скоростях корунд расплавляется и поднимается на поверхность и образует агломераты. В составе покрытия корунд отсутствует, его следы заметны лишь на поверхности. Удалить корунд с поверхности покрытия возможно механически. С увеличением скорости лазера наличие корунда вблизи границы с подложкой увеличивается, это свидетельствует о том, что корунд не успевает подняться на поверхность.

На рисунке 4.49 а представлены зависимости содержания никеля от скорости перемещения лазера.

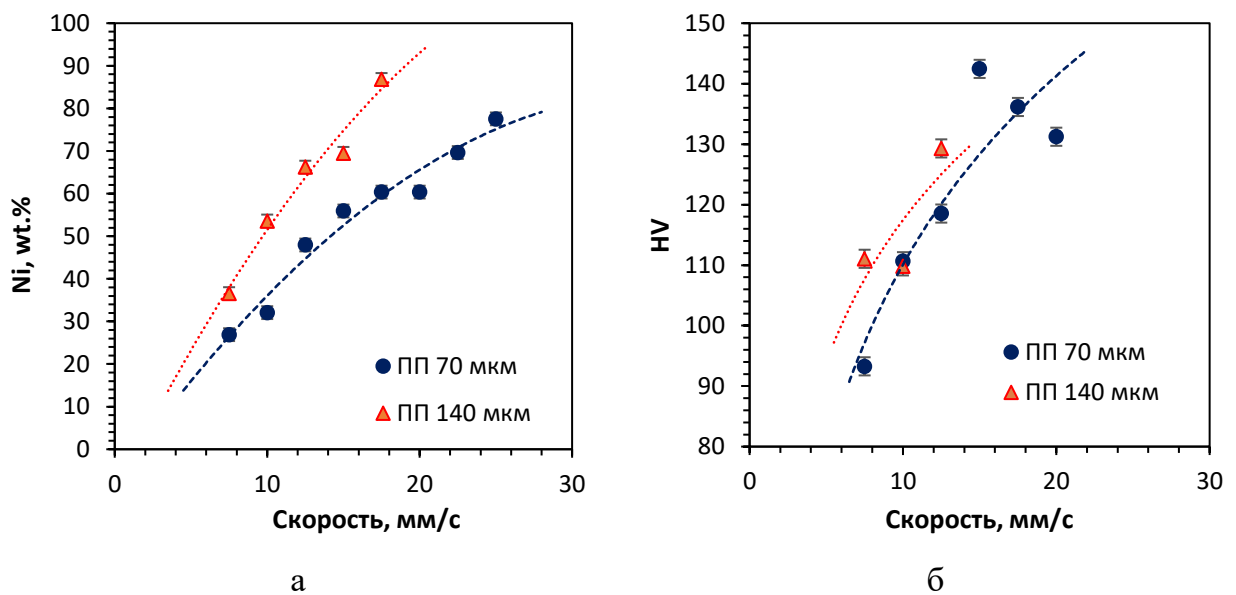


Рисунок 4.49 – Содержание никеля в покрытии в зависимости от скорости сканирования лазером (а), микротвердость покрытий (б)

Данный график указывает на увеличение содержания легирующего никеля с увеличением скорости перемещения лазера вследствие уменьшения глубины проплавления. Как было указано выше, начиная с определенных скоростей не происходит оплавления подложки, это можно проследить по виду границы между подложкой и

покрытием. Обнаруженное в составе таких покрытий наличие железа может быть объяснено диффузионным процессом.

Увеличение скорости обработки лазером (уменьшение удельного энергозатрат) приводит к тому, что проплавления до подложки не происходит, поэтому такие случаи рассматриваться не будут.

По результатам рентгеноструктурного анализа следует отметить, что Fe может быть представлено как с ОЦК, так и с ГЦК кристаллической решеткой (аустенит), кроме того, с этой же решеткой в образце может присутствовать никель и некоторые промежуточные варианты интерметаллидов, представленные в таблице 4.24, например, Fe_3Ni_2 или $Fe_{0,64}Ni_{0,36}$, отличающиеся лишь значением параметра кристаллической решетки.

Таблица 4.24 – Кристаллографические характеристики присутствующих фаз по данным картотеки PDF-2

Фаза	Формула	Кристаллическая система	Параметр решетки, Å
Железо	Fe	Кубическая	2,866
Аустенит	Fe	Кубическая	3,660
Железо никель	Fe_3Ni_2		3,598
Железо никель	$Fe_{0,64}Ni_{0,36}$		3,592
Никель	Ni		3,524
Алюминий никель	AlNi		Кубическая
Вюстит	FeO	Кубическая	4,307
Магнетит	Fe_3O_4	Кубическая	8,320
Оксид алюминия и железа	$AlFe_2O_4$		8,273
Треворит	$NiFe_2O_4$		8,339
Оксид никеля и магния	$NiMn_2O_4$		8,400
Корунд	Al_2O_3	Тригональная	4,76, 4,76, 13

В случае, когда γ -Fe и никель присутствуют вместе, наблюдается отчетливое разделение рефлексов, но если присутствуют промежуточные фазы, то разделение не будет таким очевидным. Если присутствует только одна фаза с ГЦК решеткой, однозначно сказать о ее фазовом составе не представляется возможным в силу присутствия двух факторов неопределенности: неизвестный состав соединения и

неровная поверхность образца, тоже приводящая к смещению пиков. Следует иметь в виду, что если на графиках приведена конкретная фаза (Fe или Fe-Ni), то это означает, что в этом образце может присутствовать один из вариантов, приведенных в таблице.

В образцах 217-1, 217-2 основная фаза – с ГЦК решеткой, также присутствует Fe (ОЦК) и Ni, о чем свидетельствует уширение в районе рефлекса (200) (в таблице 4.25 отмечены +/-), а также оксид Fe₃O₄. В образцах 217-3, 217-4, 217-7 основной является фаза с ГЦК решеткой с возможным присутствием следов Ni в основаниях пиков (рисунок 4.50).

Таблица 4.25 – Результаты структурно-фазового анализа

№	Fe-Ni (ГЦК)	Fe (ОЦК)	Ni (ГЦК)	Fe ₃ O ₄	FeO	Al ₂ O ₃	AlNi
217-1	+	+	+/-	+			
217-2	+	+	+/-	+			
217-3	+		+/-	+			
217-4	+		+/-	+	+/-		
217-7	+		+/-	+	+/-		
217-8	+		+	-	+/-	+	
218-1	+	+	+/-	+	+/-		+/-
218-2	+	+	+/-	+	+/-		+/-
218-3	+		+	+	+/-	+	+/-

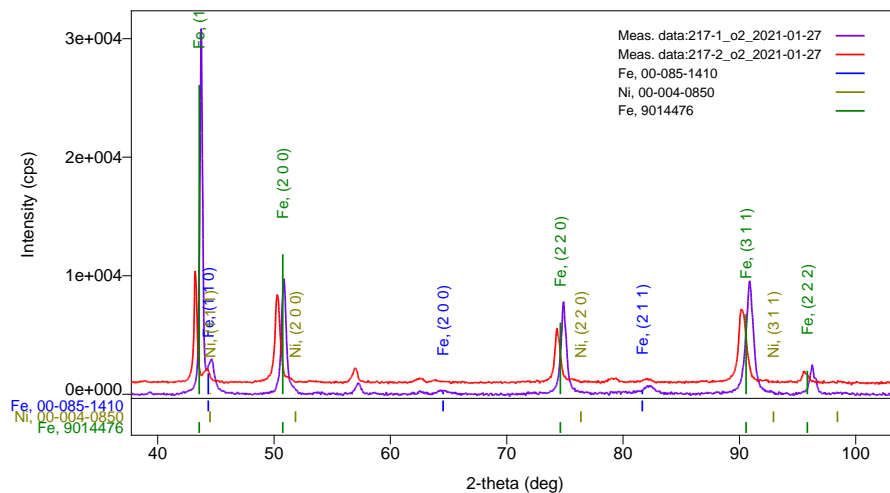


Рисунок 4.50 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов с толщиной прекурсорного покрытия 70 мкм

В образцах 218-1, 218-2, 218-3 основной является фаза с ГЦК кристаллической решеткой, рисунок 4.51. В образцах 218-1, 218-2 присутствуют следы Ni в основаниях пиков (в таблице 4.25 отмечены +/-), а также ОЦК Fe. В образце 218-3 выявлено достаточно явное разделение пиков ГЦК решетки на два. Также в образцах присутствуют Fe_3O_4 и, возможно, интерметаллид AlNi и оксид железа FeO (рисунок 4.51).

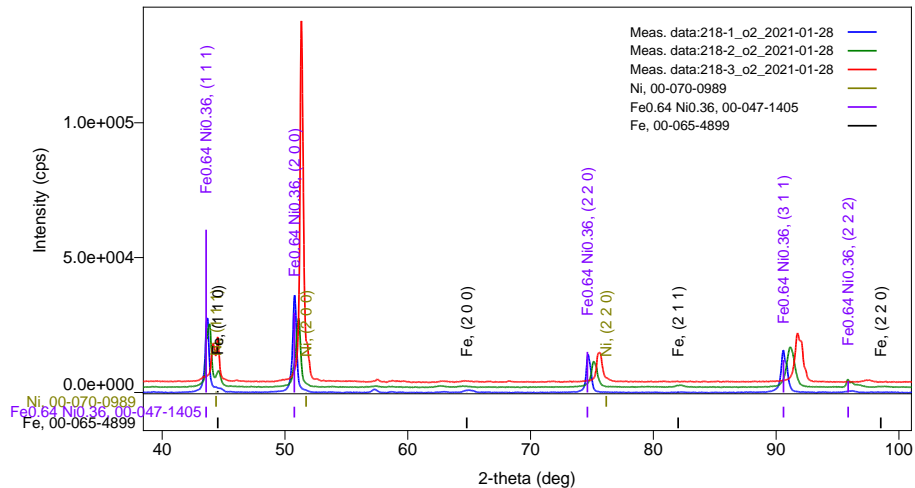


Рисунок 4.51 – Результаты РФА образцов с толщиной прекурсорного покрытия 140 μm

На рисунке 4.49 б представлены результаты исследование микротвердости образцов. С увеличением скорости лазера, а, следовательно, при увеличении содержания никеля, микротвердость увеличивается вне зависимости от толщины прекурсорного покрытия. Также это может быть связано с более высокими скоростями охлаждения, то есть происходит локальная закалка поверхности.

На рисунке 4.52 представлено распределение структурных составляющих в зависимости от содержания никеля в слое.

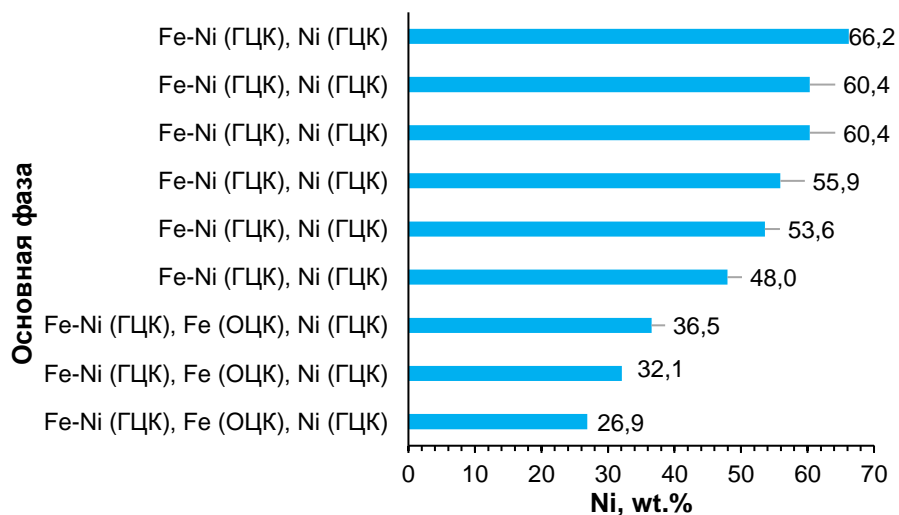


Рисунок 4.52 – Фазовый состав легированного слоя в зависимости от содержания никеля

Наличие интерметаллида AlNi обуславливается восстановлением корунда в присутствии никеля в тех образцах, в которых был толще прекурсорный слой никеля. Остальной корунд поднимается на поверхность ванны расплава, как было отмечено выше.

4.4.3.1 Применение компьютерной томографии для оценки внутренней структуры покрытия

Для определения наличия внутренних дефектов в легированном слое были проведены исследования с применением компьютерной томографии. Для этого был вырезан образец с легированным слоем размером $8 \times 8 \times 8$ мм. Был исследован образец 217-2 в котором произошло достаточно равномерное перемешивание компонентов. Пример исследуемой области у подложки приведен на рисунке 4.53.

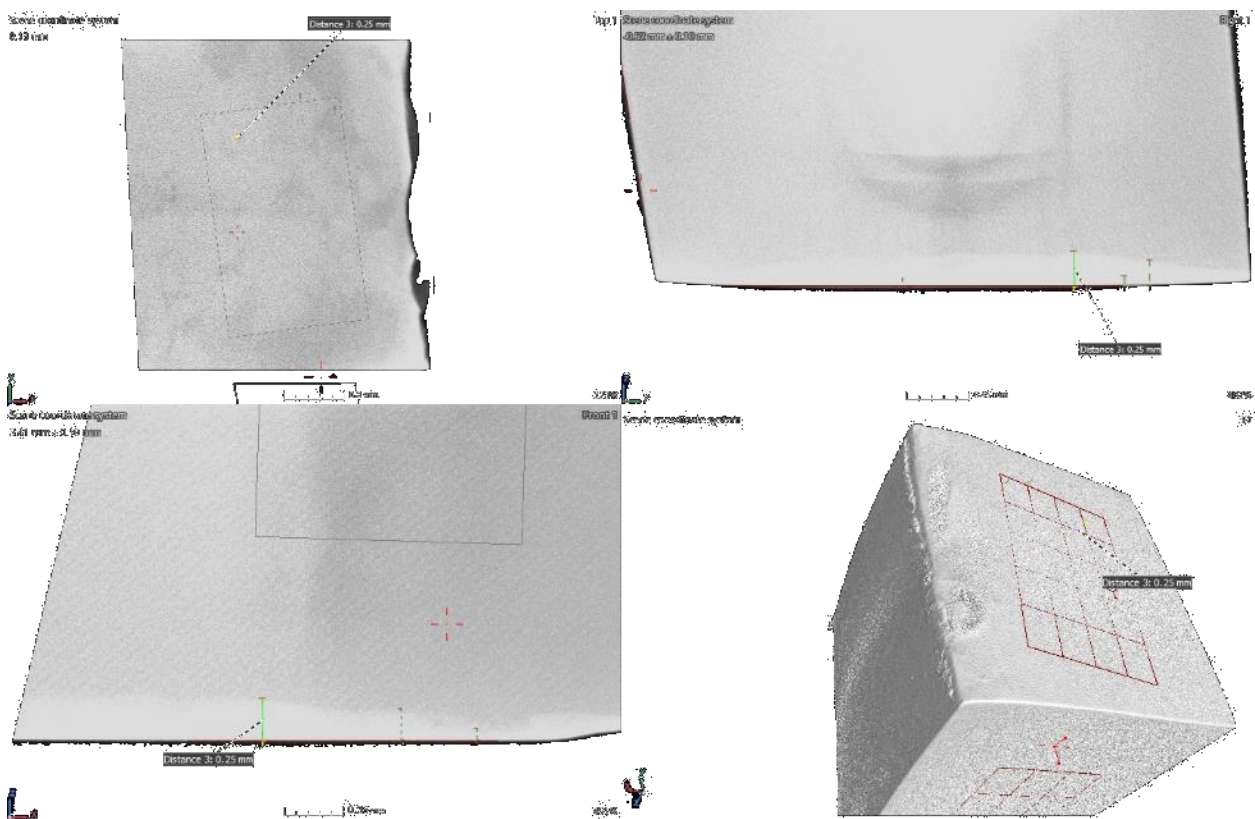


Рисунок 4.53 – Исследование внутренней структуры с применением компьютерной томографии

Последовательное сканирование не выявило наличия пор или трещин.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 Применение для обработки прекурсорного покрытия диодного лазера с адресным управлением и индивидуальной доставкой лазерного излучения по оптоволоконному жгуту в зону обработки позволяет обеспечить равномерное распределение легирующего компонента в области обработки. При этом возможно

полностью исключить наличие «пика» проплавления, что обеспечит более стабильный состав и микротвердость. В результате лазерной обработки при расплавлении подложки наблюдается равномерное распределение никеля в составе покрытия, градиент химического состава отсутствует.

2 При увеличении скорости сканирования от 7,5 мм/с до 20 мм/с снижается глубина проплавления и, следовательно, повышается содержание легирующего никеля. При дальнейшем увеличении скорости глубина ванны расплава не достигает подложки и не происходит взаимного перемешивания компонентов покрытия и подложки, легирования не происходит.

3 С увеличением скорости перемещения лазера по поверхности возрастает содержания никеля в легированном слое до 80%. Это сопровождается увеличением микротвердости от 90 HV до 140 HV.

4 В образцах 217-8 и 218-3 присутствует две ГЦК фазы Fe-Ni и Ni, а также корунд. Во всех остальных образцах основная фаза – ГЦК Fe-Ni и Ni в следах.

5 ОЦК Fe присутствует в образцах 217-1, 217-2, 218-1, 218-2. Это образцы с наименьшим содержанием никеля.

6 Fe_3O_4 обнаружен во всех образцах кроме 217-8.

7 Следы FeO обнаружены в образцах 217-4, 217-7, 217-8 и 218-1, 218-2, 218-3.

8 При обработке оптоволоконным лазером с более локальным воздействием в системе железо-никель образуется интерметаллид, в отличие от обработки с применением диодного лазера с большей площадью обработки. Это связано с локальностью воздействия и более высокими скоростями нагрева и охлаждения.

4.4.4 Поверхностное легирование конструкционной низколегированной стали алюминием с применением оптоволоконного лазера

В качестве исходного порошкового материала использован порошок алюминия марки А20-01. Частицы порошка алюминия представляют собой частицы сферической формы. В качестве подложки использовались листы из стали марки 09Г2С. Размер подложек составлял 7×8×6 мм.

На подложку из стали 09Г2С было нанесено прекурсорное покрытие различной толщины: 20, 40, 80 и 180 мкм. Было изготовлено по 5 образцов для каждой толщины

прекурсорного покрытия. Для обработки лазером при различных скоростях 4 образца, а пятый как контрольный образец для исследования прекурсорного покрытия.

Толщина прекурсорного покрытия на образцах была измерена на поперечном шлифе, результаты представлены на рисунке 4.54.

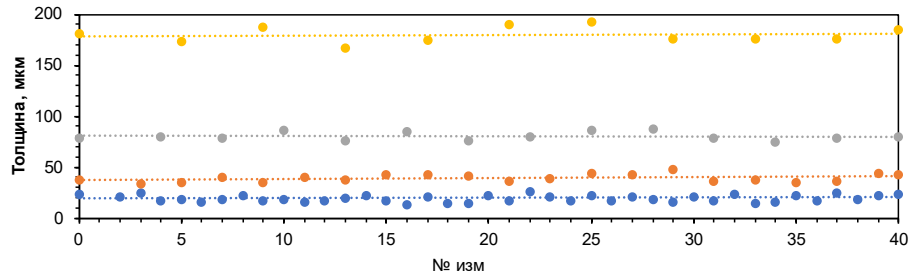


Рисунок 4.54 – Толщина прекурсорного покрытия

Из этих результатов видно, что профиль поверхности прекурсорного покрытия алюминия не является равномерным. Это связано с тем, что при нанесении покрытие повторяет профиль подложки. Поверхность подложки перед нанесением покрытия методом холодного напыления подвергается абразивной обработке, что обеспечивает высокую адгезионную прочность. Кроме того, покрытие формируется из порошков фракцией 26–56 мкм, что также имеет значение. При переносе порошков на подложку плавления порошков не происходит, а реализуется только их пластическая деформация. Поэтому, учитывая высокую шероховатость подложки, а также наличие на поверхности деформированных частиц порошка, профиль поверхности имеет определенный разброс по толщине, изображения образцов показаны на рисунке 4.55.

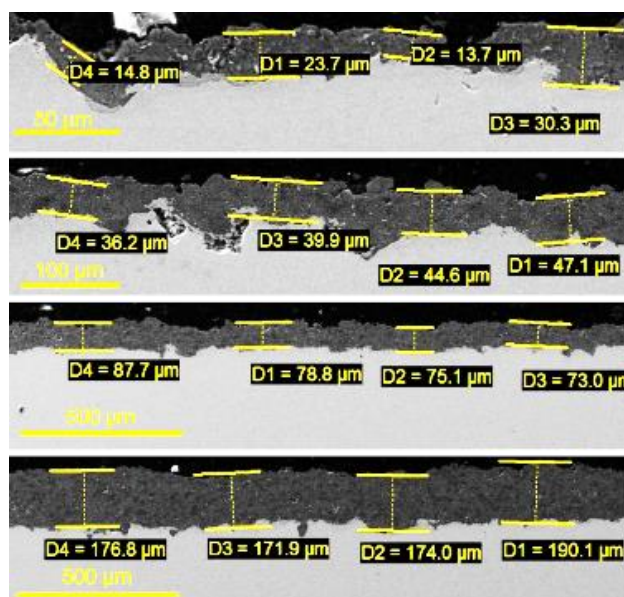


Рисунок 4.55 – Поперечный шлиф прекурсорного покрытия различной толщины.
D1, D2, D3, D4 – толщина слоя

Из представленного на рисунке видно, что тонкое покрытие имеет больший относительный разброс по толщине. Это не должно оказывать значительного влияния на химический состав после лазерной обработки, т.к. ожидаемая глубина ванны расплава и диаметр луча превосходит толщину прекурсорного слоя. Воздействие лазера обеспечивает сглаживание поверхности, кроме того, в ванне расплава происходит полное перемешивание компонентов [277, 278].

Обработка поверхности подложки с прекурсорным покрытием проводилась по схеме, показанной на рисунке 2.10. Мощность лазера составляла 180 Вт, шаг сканирования составлял 75 мкм, диаметр пятна лазера 100 мкм (таблица 4.26).

Таблица 4.26 – Параметры лазерной обработки

Образец №	Толщина ПП Н (μm)	Скорость сканирования V (мм/с)	Удельная энергия лазера E (Дж/м ³)
PC20V100 ³	20	100	2,293
PC40V100	40	100	2,293
PC80V100	80	100	2,293
PC180V100	180	100	2,293
PC20V200	20	200	1,146
PC40V200	40	200	1,146
PC80V200	80	200	1,146
PC180V200	180	200	1,146
PC20V400	20	400	0,573
PC40V400	40	400	0,573
PC80V400	80	400	0,573
PC180V400	180	400	0,573
PC20V800	20	800	0,287
PC40V800	40	800	0,287
PC80V800	80	800	0,287
PC180V800	180	800	0,287

Таким образом, для исключения присутствия не обработанных участков треки накладывались друг на друга. Обработка проводилась при обдувке аргоном.

³ PC – толщина ПП (мкм), V – скорость сканирования. PC20V100 – толщина 20, скорость 100

Обработка каждого отдельного образца происходила таким образом, чтоб луч лазера обязательно покидал его поверхность, то есть выходил за пределы образца, и направление сканирования осуществлялось в одном направлении. Таким образом, было обеспечено максимально равномерное воздействие на образец по всей поверхности, т.е. на периферии и в центре.

Для проведения сравнительной оценки режимов лазерной обработки была введена величина E_L , представляющая собой отношение мощности лазера к площади пятна и скорости сканирования (21).

$$E_L = \frac{P}{S \cdot V} \quad (21)$$

Где E_L – удельная энергия лазера; S – площадь пятна лазера; V – скорость сканирования

На рисунке 4.56 представлены образцы после обработки лазером. Внешний вид образцов после лазерной обработки свидетельствует о различном термическом воздействии на образцы в результате различных скоростей сканирования. При более медленной скорости нагрев образцов был выше, о чем свидетельствуют следы побежалости на поверхности образцов.



Рисунок 4.56 – Внешний вид образцов после лазерной обработки:
а – скорость сканирования 100 мм/с; б – скорость сканирования 800 мм/с

После получения образцов было проведено исследование состава поверхности образцов. На рисунке 4.57 представлены результаты EDS анализа. На рисунке 4.57 а показана карта распределения элементов на поверхности непосредственно после лазерной обработки. Из рисунка видно направление треков. Вдоль треков формируются протяженные области с повышенным содержанием оксидов. Кроме оксидов на поверхности содержится большее количество кремния и марганца, чем в подложке.

Повышенное содержание легких элементов связано с их перераспределением в ванне расплава, кроме того, они не образовали соединений с железом и сконцентрировались на поверхности [277].

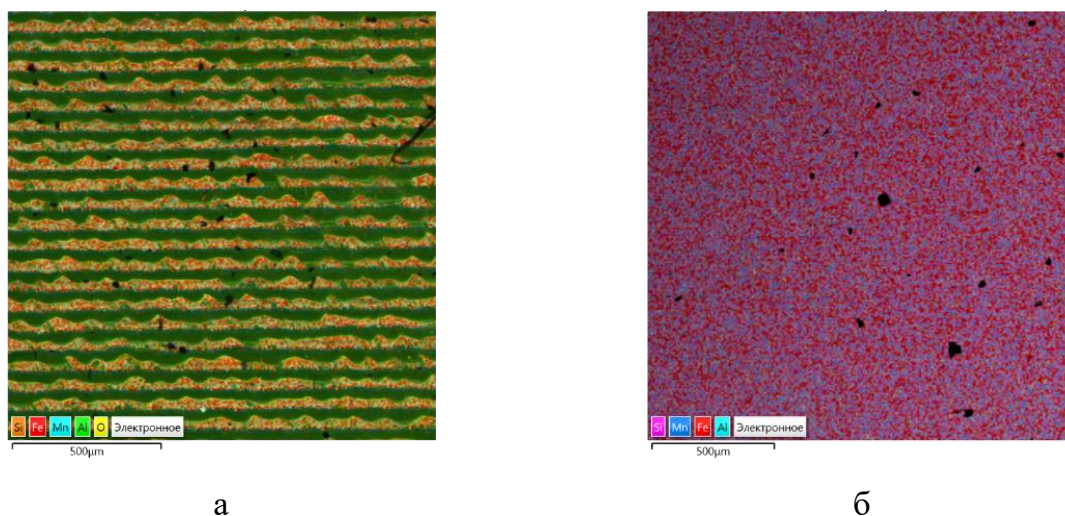


Рисунок 4.57 – Результаты EDS анализа поверхности легированного слоя после лазерной обработки, образец PC20V100. а – до удаления окисного слоя; б – после удаления окисного слоя

После снятия тонкого слоя около 10 мкм все продукты окисления удаляются и следы окислов в виде параллельных треков не прослеживаются, рисунок 4.57 б. Результаты химического состава поверхности представлены в таблице 4.27.

Таблица 4.27 – Химический состав поверхности легированного слоя после лазерной обработки

Элемент	До удаления окисного слоя	После удаления окисного слоя
	мас. %	
O	33,38	-
Al	31,26	5,01
Mn	3,60	1,18
Fe	31,30	93,01
Si	0,39	0,80
Ca	0,07	-
Итого	100,00	100,00

Для более детального анализа распределения элементов на поверхности после лазерной обработки рассмотрим образцы PC20V100 и PC20V800, полученные при скорости сканирования 100 мм/с и 800 мм/с и толщиной прекурсорного покрытия 20 мкм.

Результаты EDS анализа представлены в виде карты распределения элементов (рисунок 4.58) и численных значений (таблица 4.28).

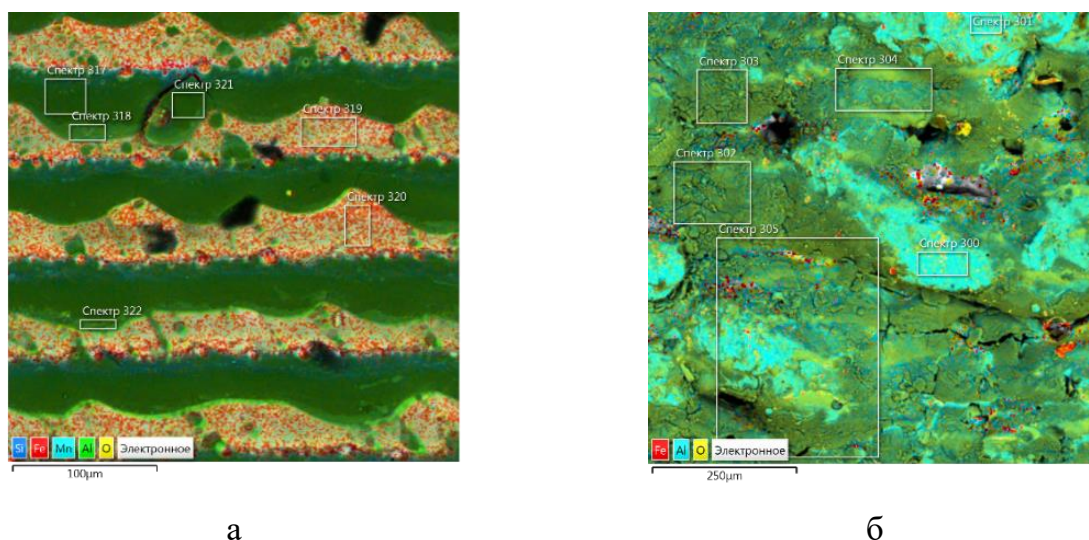


Рисунок 4.58 – Результаты EDS анализа поверхности и отдельных участков легированного слоя после лазерной обработки: а – образец PC20V100; б – PC20V800

Из карты распределения элементов видно, что при меньшей скорости сканирования произошло легирование подложки алюминием, а при высокой скорости сканирования легирования не произошло. Об этом также свидетельствуют результаты из таблицы 4.28.

Таблица 4.28 – Химический состав поверхности легированного слоя после лазерной обработки

Эл.	Спектр	Область исследования											
		317	318	319	320	321	322	Спектр	300	301	302	303	304
O	31,71	45,04	49,01	18,97	17,14	50,11	52,46	38,65	15,89	16,02	43,57	44,48	39,47
Al	29,59	46,95	32,89	10,81	10,76	44	38,21	59,48	79,75	81,02	55,21	53,11	58,78
Fe	34,62	5,37	12,03	65,9	68,7	3,97	1,96	1,87	4,35	2,96			1,15
Mn	3,48	2,65	6,08	3,48	2,75	1,92	7,37	100					
Si	0,41	-	-	0,83	0,65	-	-						
Sum	100	100	100	100	100	100	100						

Результаты элементного состава с поверхности для всех исследуемых образцов приведены на рисунке 4.59.

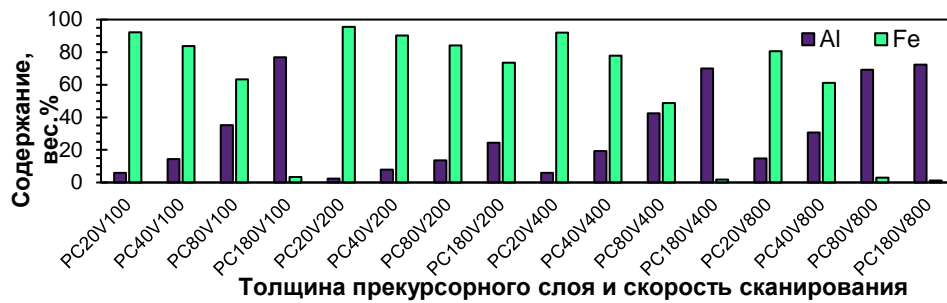


Рисунок 4.59 – Результаты распределения алюминия и железа в легированном слое

При увеличении скорости сканирования удельная энергия лазера снижается, следовательно, глубина ванны расплава уменьшается. Это сопровождается возрастанием содержания легирующего компонента. Однако необходимо учитывать, что при увеличении толщины прекурсорного покрытия наступит момент, когда ванна расплава не будет достигать основного металла. В таком случае процесс легирования не будет реализован. Поэтому варьирование толщиной прекурсорного слоя и удельной энергией лазера обеспечивает возможность формирования требуемого химического состава при заданной толщине.

Определение структуры легированных слоев проводилось методом рентгеноструктурного фазового анализа. Зондой исследования являлась поверхность образцов, которая была отчищена от поверхностных оксидов, рисунок 4.57 в. На каждом образце был определен элементный состав методом РСМА.

Результаты исследования показали, что в образцах PC20V100, PC20V200, PC40V200, PC20V400, PC180V400 присутствует только ОЦК Fe, рисунок 4.60.

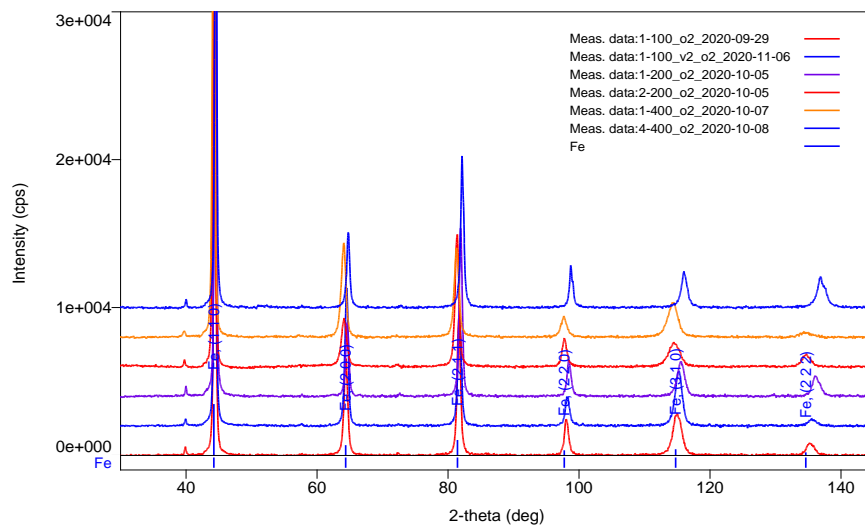


Рисунок 4.60 – Результаты XRD образцов PC20V100, PC20V200, PC40V200, PC20V400, PC180V400

В образцах PC40V100, PC20V400, PC80V100, PC80V200 обнаружена примитивная решетка, принадлежащая AlFe, рисунок 4.61. Форма некоторых рефлексов указывает на отражение от двух решеток, второй из которых может быть Fe. При этом следует заметить, что AlFe имеет примитивную решетку с независимым пиком (100) ($2\theta=30,82^\circ$), а α -Fe – объемно-центрированную, все рефлексы которой расположены достаточно близко или могут полностью повторять (в зависимости от легирования) рефлексы от примитивной решетки.

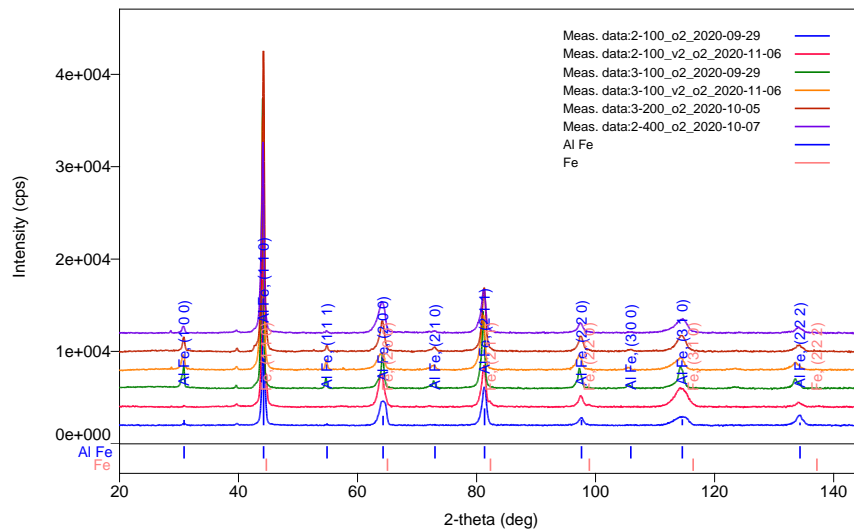


Рисунок 4.61 – Результаты XRD образцов PC40V100, PC80V100, PC80V200, PC40V400

В образце PC180V100 основные фазы: Al и Al_2O_3 (корунд); также, возможно, присутствует $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ с моноклинной кристаллической решеткой, рисунок 4.62.

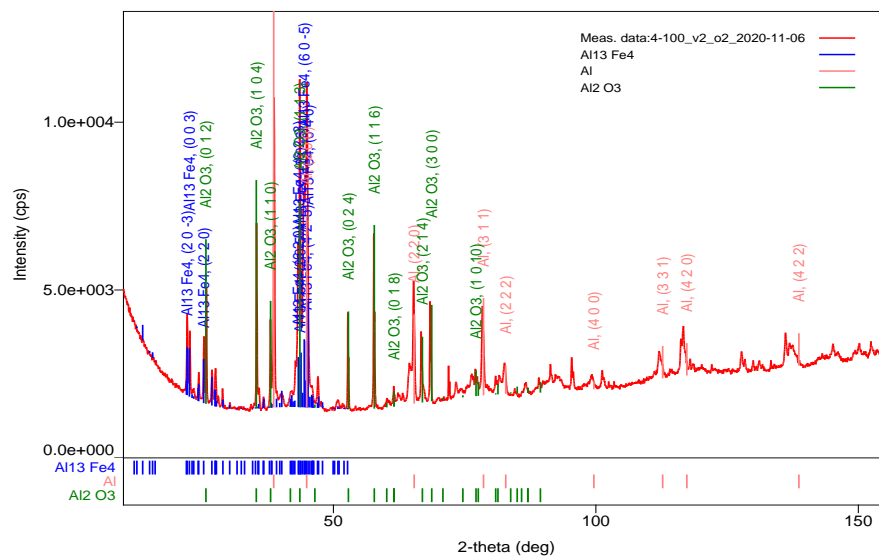


Рисунок 4.62 – Результаты XRD образцов PC180V100

В образцах PC20V800, PC40V800, PC80V400, PC180V200, присутствуют две основные фазы Fe и AlFe (рисунок 4.63), кроме того: в образце PC40V800 присутствуют Al и Al₂O₃ (корунд); в образце PC80V400 присутствует небольшое количество Al₂O₃ (корунда); в образце PC180V200 возможно присутствует Al₅Fe₂ с орторомбической кристаллической решеткой.

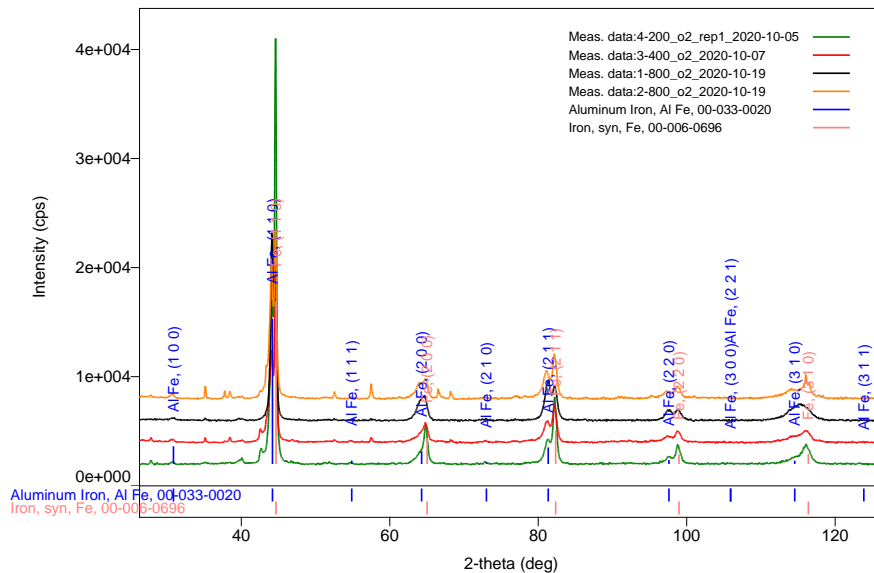


Рисунок 4.63 – Результаты XRD образцов PC180V200, PC80V400, PC20V800, PC40V800

В образцах PC80V800 и PC180V800 присутствуют Al и Al₂O₃ (корунд), рисунок 4.64.

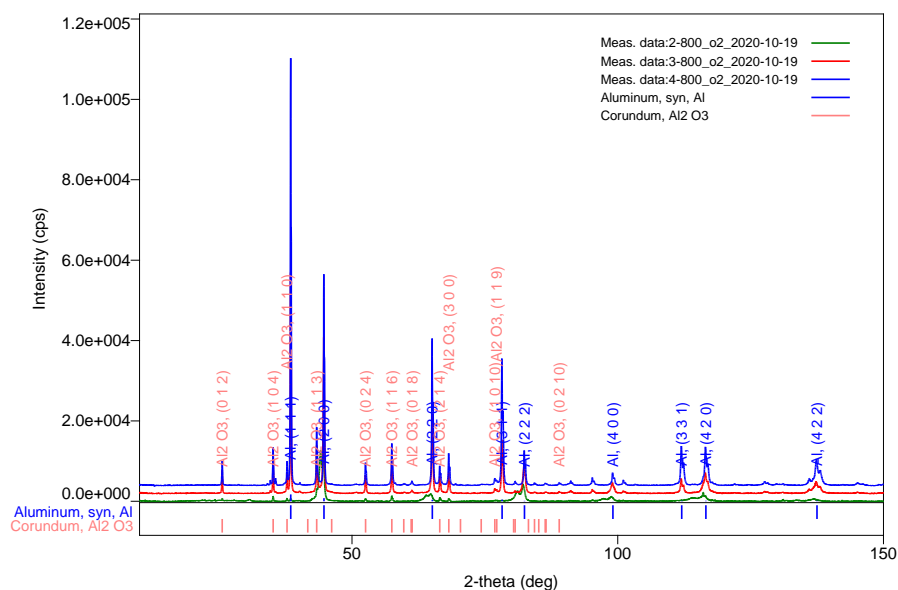


Рисунок 4.64 – Результаты XRD образцов PC40V800, PC80V800, PC180V800

Наличие фаз чистого алюминия и корунда связано с не полным проплавлением до подложки. Наличие интерметаллида $Al_{13}Fe_4$ и Al_5Fe_2 также свидетельствует о малом проплавлении подложки.

На поперечном шлифе образцов производились исследования глубины проплавления, распределения химического состава и микротвердости.

Было установлено, что при некоторых режимах обработки не происходит полного перемешивания компонентов прекурсорного покрытия и подложки. Это связано с низкой удельной энергией лазера, которая вкладывается в обрабатываемую поверхность в единицу времени.

Результаты показывают, что протяженные области с повышенным содержанием оксидов образуются на поверхности, что более детально видно из поперечного шлифа (рисунок 4.65 а, спектр 269).

На рисунке 4.65 а–в представлены примеры образцов в которых произошло полное переплавление прекурсорного покрытия и подложки, а на рисунке 4.65 г не произошло полного переплавления с подложкой.

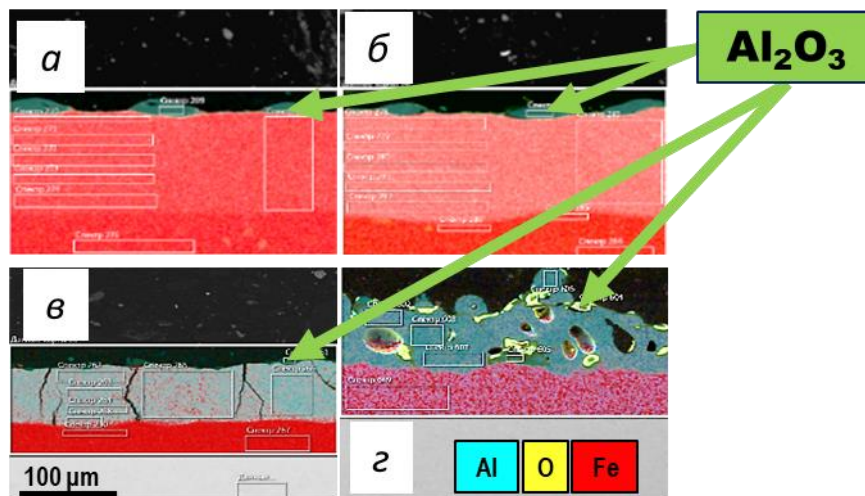


Рисунок 4.65 – Карта распределения элементов в покрытии при скорости сканирования 100 мм/с. Толщина прекурсорного слоя: а – 20 μm ; б – 40 μm ; в – 80 μm ; г – 180 μm

Из представленных результатов видно, что с увеличением толщины прекурсорного слоя алюминия увеличивается содержание алюминия в легированном слое. Однако при толщине прекурсорного слоя 180 μm формируемый легированный слой имеет не равномерный состав с многочисленными порами, содержание алюминия составляет 67,8%. Равномерного сплавления с подложкой не произошло, что подтверждает результатами анализа поверхности (рисунок 4.58 б). Кроме того, следует отметить, что

при содержании алюминия 26 % в покрытии наблюдаются многочисленные трещины от поверхности до подложки. Структура такого покрытия представляет собой интерметаллид AlFe (рисунок 4.61). Это подтверждает предположение, сделанное в разделе 4.3.1, о том, что чем выше разница температур плавления между ПП и основой, тем меньше должна быть разница между толщиной ПП и глубиной ванны расплава.

На образцах, которые были обработаны при скорости сканирования 800 мм/с, не удалось получить качественный легированный слой, так как не произошло переплавления прекурсорного слоя с подложкой, как и в образце PC200V400 (рисунок 4.66). Полученные после лазерной обработки модифицированные слои можно разделить на три основные структуры – это твердый раствор ОЦК железа, интерметаллид AlFe и покрытие с неполным проплавлением. По сути, его нельзя считать легированным слоем.

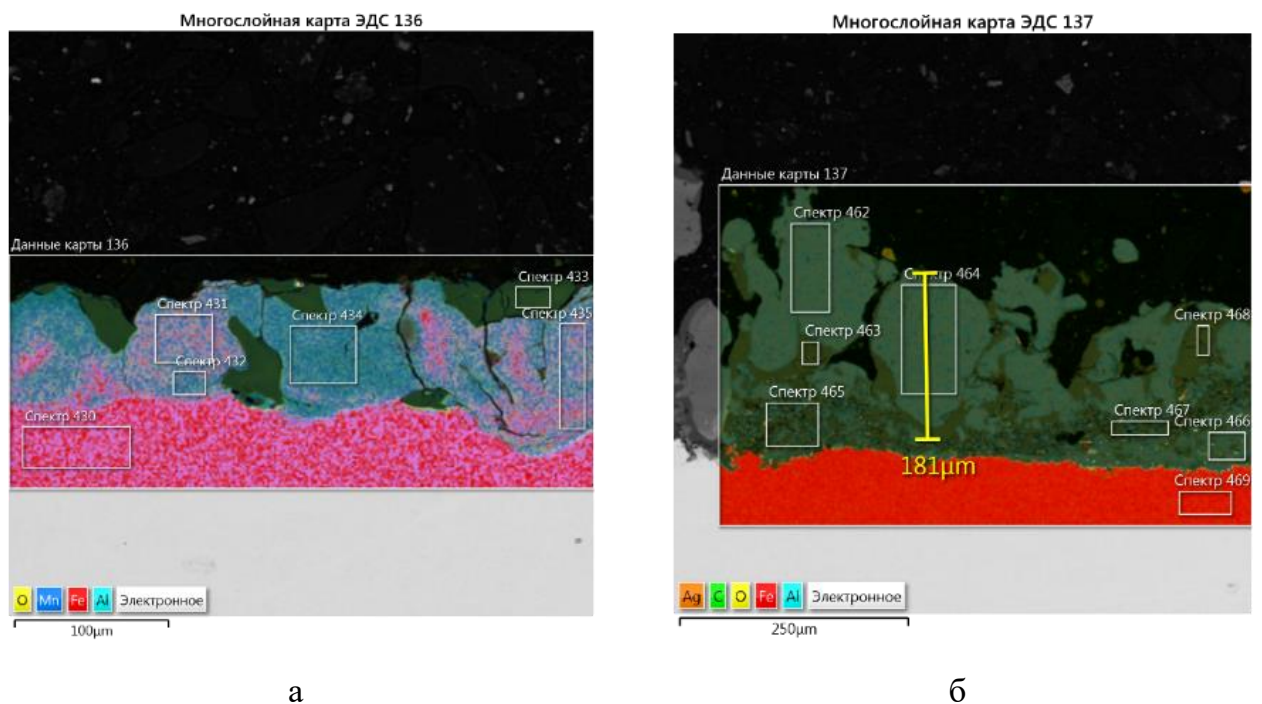
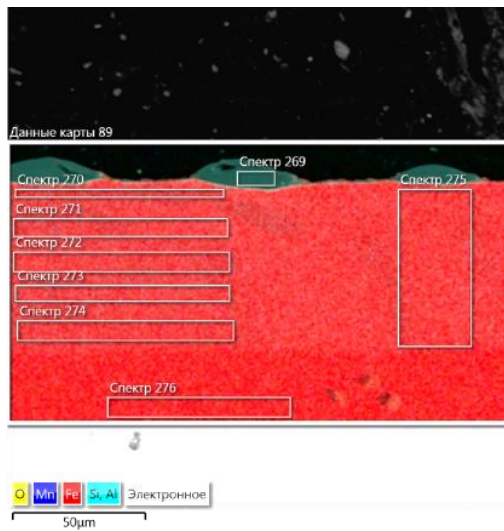
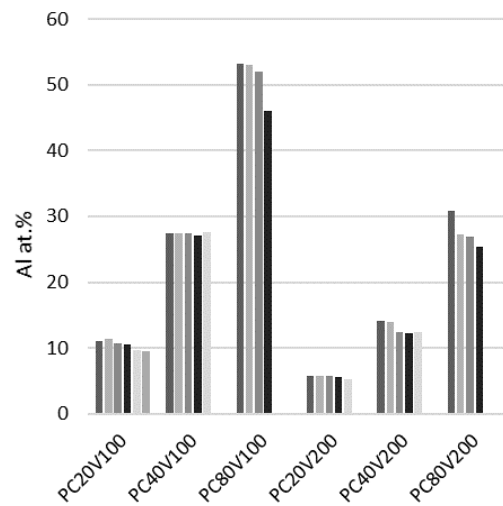


Рисунок 4.66 – Карта элементов образцов с неполным проплавлением. а – PC80V400; б – PC200V400

Результаты исследования градиента состава на поперечном шлифе представлены на рисунке 4.67. Из результатов видно, что градиент по химическому составу практически отсутствует. Незначительные отклонения связаны с тем, что граница между легированным слоем и подложкой неравномерная и в область исследования попадает часть подложки. Яркий пример можно наблюдать на рисунке 4.66 а. Наибольшие отклонения характерны для тех образцов, где зафиксировано больше алюминия. Из рисунка 4.67 можно наблюдать отсутствие ярко выраженного градиента по составу.



а



б

Рисунок 4.67 – Градиент состава: а – карта поверхности образца PC20V100; б – распределение алюминия по сечению образца (слева направо от поверхности к подложке)

На рисунке 4.68 представлено распределение структуры легированного слоя в зависимости от содержания алюминия.

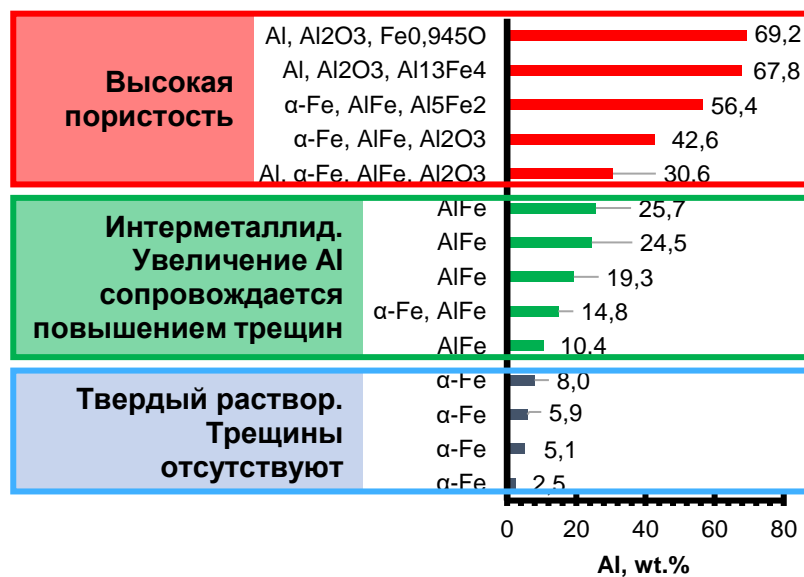


Рисунок 4.68 – Изменение структуры легированного слоя в зависимости от содержания алюминия

Видно, что при содержании алюминия менее 10% структура представляет собой α-Fe, а при увеличении содержания алюминия свыше 10% в слое формируется интерметаллидная структура AlFe. Дальнейшее повышение содержания алюминия свыше 30% также характеризуется наличием интерметаллидов, но кроме того данные слои не

сформировали достаточно равномерное перемешивание и кроме интерметаллида содержат следы чистого алюминия и оксиды.

Наличие интерметаллидного слоя также характеризуется повышенной микротвердостью, что отражено на рисунке 4.69. Наибольшая твердость соответствует содержанию алюминия около 20–30%.

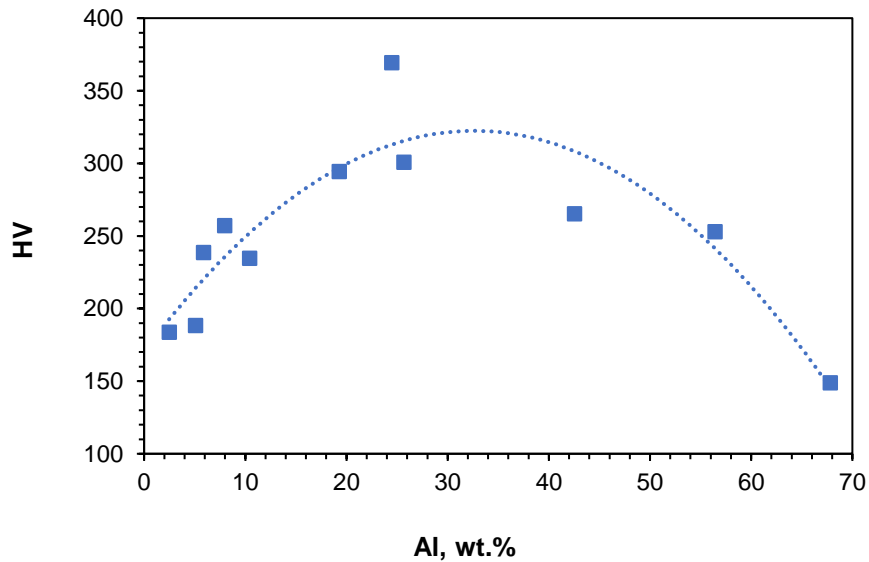


Рисунок 4.69 – Изменение микротвердости в зависимости от содержания алюминия

Обобщенные результаты содержания алюминия в легированном слое от толщины прекурсорного покрытия подтверждают предположение о том, что диаметр луча должен превосходить толщину прекурсорного покрытия, что представлено на рисунке 4.70.

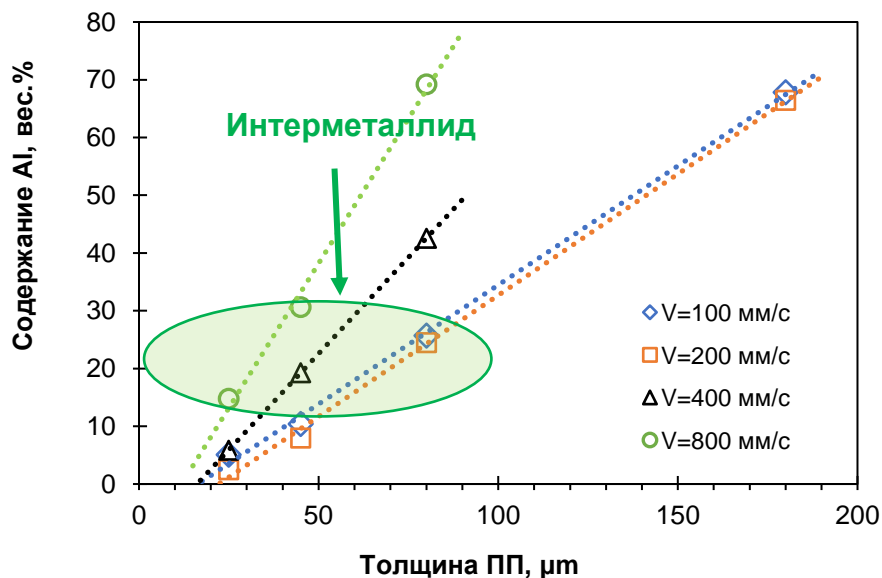


Рисунок 4.70 – Зависимость содержания алюминия в легированном слое от толщины прекурсорного покрытия

Кроме того, из анализа результатов прослеживается взаимосвязь между толщиной прекурсорного покрытия, диаметром пятна лазера и глубиной проплавления. Так как для обеспечения процесса легирования поверхности необходимо обеспечить переплавление прекурсорного покрытия с подложкой – значит глубина ванны расплава должна превышать толщину прекурсорного покрытия. Для формирования ванны расплава, исключая кинжальное проплавление необходимо не допустить того, чтобы ее глубина превосходила диаметр. Таким образом толщина прекурсорного слоя не должна превышать диаметр пятна лазера.

4.4.4.1 Сравнение с результатами моделирования нагрева

Для данной системы «прекурсорное покрытие – подложка» было выполнено моделирование процесса воздействия лазера [279], приведенное в Главе 2. На основании моделирования процесса ЛО были сформированы представления по выбору режимов для проведения эксперимента.

Были получены Al покрытия методом ХГДН с последующей лазерной обработкой на стальных подложках. В результате исследования установлена зависимость размера зоны перемешивания расплава от режима сканирования (различные скорости сканирования и глубина покрытия), результаты представлены в разделе 2.7.

На рисунке 4.71 представлены данные по сравнению ванны расплава из расчетной модели с данными эксперимента для толщины прекурсорного слоя 20 мкм, 40 мкм, 80 мкм и 180 мкм и скоростью сканирования 100 мм/с.

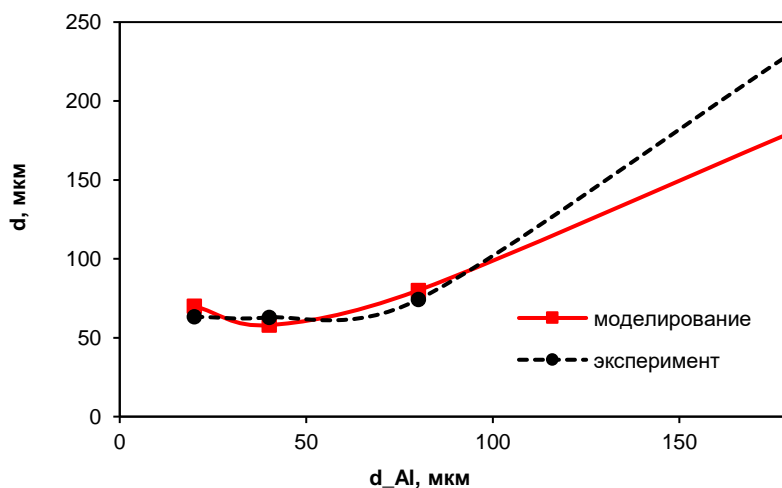


Рисунок 4.71 – Сравнение глубины ванны расплава, полученной в результате моделирования и экспериментального исследования для скорости сканирования 100 мм/с

Из приведенного графика видно совпадение результатов. Однако данная модель не смогла дать достаточно близкие результаты для больших толщин прекурсорного покрытия. Это связано с тем, что температуры плавления подложки и прекурсорного покрытия значительно отличаются. Покрытие алюминия начинает плавиться значительно раньше, чем железо, а данная модель не учитывала взаимодействия жидких компонентов и не учитывала движение жидкости, которое имеет важное значение.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 Кроме оксидов, на поверхности содержится большее количество кремния и марганца, чем в подложке. Повышенное содержание легких элементов связано с их перераспределением в ванне расплава, наиболее активным является взаимодействие алюминия с железом, а остальные компоненты из-за более легкого веса поднимаются на поверхность ванны расплава, взаимодействуют с кислородом и кристаллизуются.

2 Для формирования ванны расплава, исключая кинжальное проплавление необходимо не допустить того, чтобы ее глубина превосходила диаметр. Таким образом толщина прекурсорного слоя не должна превышать диаметр пятна лазера.

3 Установлена зависимость структурных в системе Fe-Al от содержания алюминия. При содержании алюминия до 8 ат.% структура α -Fe, при дальнейшем увеличении содержания алюминия до 30 ат.% структура состоит из интерметаллида FeAl. Дальнейшее увеличение содержания алюминия сопровождается многочисленными порами и трещинами, что не позволяет создать равномерный слой.

4 Используемая модель расчета позволяет проводить расчеты для систем с близкими температурами плавления. При расчете систем с различными температурами плавления ПП и основы необходимо, чтобы толщина ПП была не менее, чем в два раза меньше глубины ванны расплава.

4.4.5 Поверхностное легирование конструкционной низколегированной стали алюминием с применением диодного лазера

В качестве исходного порошкового материала использован порошок алюминия марки А20-01. В качестве подложки использовались листы из стали марки 09Г2С. Размер подложек составлял 100×50×6 мм. Область ЛО представляет собой единичные треки (рисунок 4.72).



Рисунок 4.72 – Общий вид образца

На подложку из стали 09Г2С было нанесено прекурсорное покрытие из алюминия в двух вариантах толщин. В исследованных образцах толщина прекурсорного слоя образцов серии 215 составляет 40 мкм, а серии 216 составляет 80 мкм. В прекурсорном слое также наблюдаются включения в виде корунда. По мере проплавления, количество дефектов уменьшается, и в самой наплавке дефекты в виде пор и трещин преимущественно отсутствуют (в отдельных случаях наблюдаются поры на поверхности наплавленного слоя). Поверхность сцепления прекурсорного слоя с основным металлом неровная, наблюдаются небольшие дефекты протяженностью ~10–20 мкм. Пример типичного участка прекурсорного слоя представлен на рисунке 4.73.

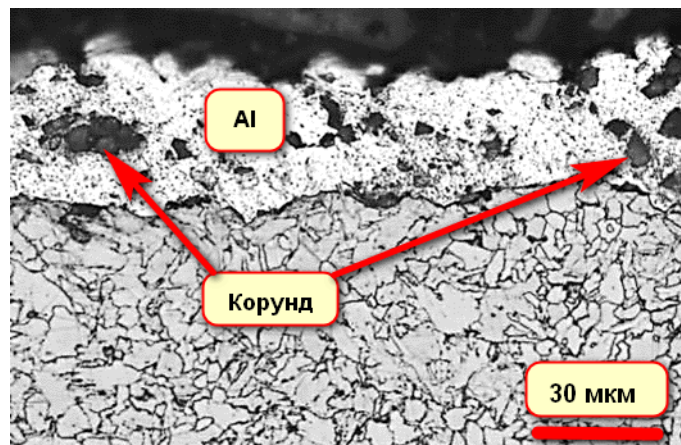


Рисунок 4.73 – Структура прекурсорного слоя

Было выполнено несколько режимов обработки с различной скоростью перемещения лазерного луча. Для обработки лазером были выбраны скорости от 5,0 мм/с до 20,0 мм/с, шаг 2,5 мм. Ширина области обработки составляла около 7 мм. Для снижения воздействия кислорода в область обработки поверхности лазером подавался аргон. В таблице 4.29 представлены параметры обработки образцов. После обработки

лазером были изготовлены шлифы в направлении, перпендикулярном к вектору скорости лазера.

Таблица 4.29 – Режимы обработки лазером

№ образца	Мощность, Вт	Скорость, мм/с
215/216-1	1680	7,5
215/216-2	1680	10
215/216-3	1680	12,5
215/216-4	1680	15
215/216-5	1680	5
215/216-6	1950	12,5
215/216-7	1950	15
215/216-8	1950	17,5
215/216-9	1950	20

При обработке поверхности прекурсорного покрытия полная мощность лазера составляла 1680 Вт. По краям луча отвод тепла более интенсивный, чем в середине. Об этом свидетельствуют результаты исследования поперечного шлифа (рисунок 4.74)

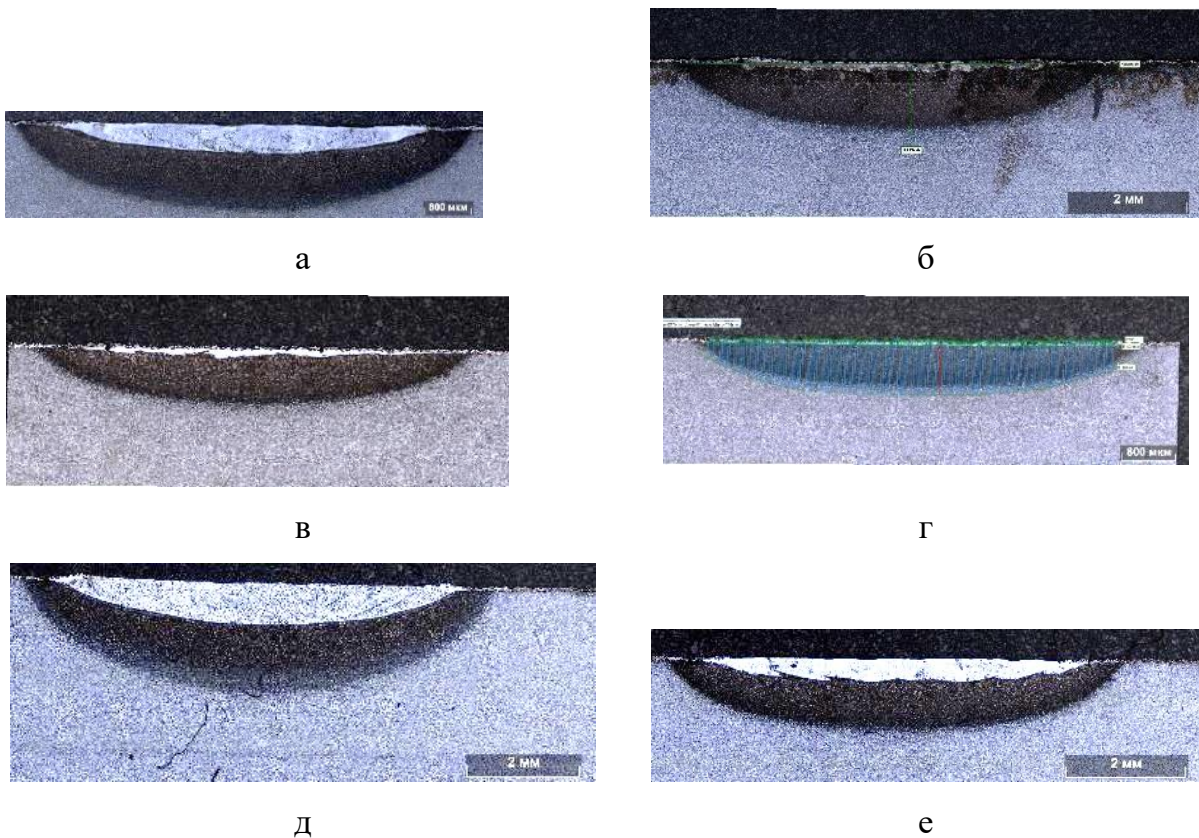


Рисунок 4.74 – Профили единичного трека при использовании диодного лазера:
а – 215-1; б – 215-2; в – 215-3; г – 215-4; д – 215-5; е – 215-6

На рисунках 4.75–4.83 представлены структуры синтезированного слоя после лазерной обработки, которые позволяют сравнить влияние на них толщины прекурсорного покрытия.



а

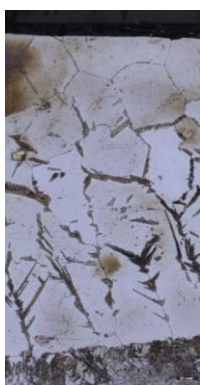


б

Рисунок 4.75 – Сравнение структур слоев, полученных при одинаковой скорости сканирования лазером. Образцы 215-5 (а), 216-5 (б)

215-5. Форма наплавки линзообразная, линия сплавления довольно ровная, структура зеренная (описано ранее).

216-5. Зеренная структура наплавки (наблюдаются как равноосные зерна, так и вытянутые перпендикулярно ЛС), наблюдаются игольчатые структурные составляющие, как внутри зерен, так и по границам. Граница ЛС ровная, поверхность наплавки также ровная, форма наплавки – линзообразная.



а

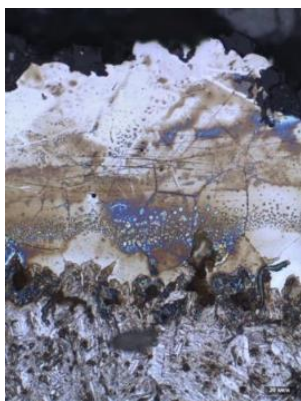


б

Рисунок 4.76 – Сравнение структур слоев, полученных при одинаковой скорости сканирования лазером. Образцы 215-1 (а), 216-1 (б)

215-1. Структура наплавленного слоя зеренная, зерна как равноосные, так и вытянутые в направлении кристаллизации (перпендикулярно линии сплавления). В зависимости от режима обработки в образцах наблюдается небольшое количество игольчатых структурных составляющих.

216-1. Форма наплавки «линзообразная», линия сплавления довольно ровная, структура зеренная, на ЛС со стороны наплавки «слоя» нет. Дефектов в наплавке не наблюдается.



а

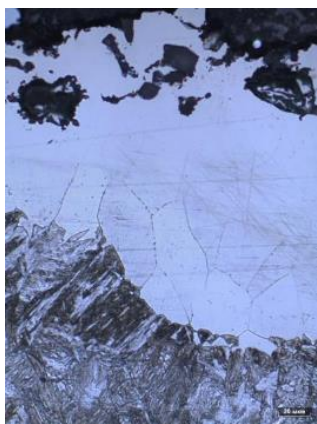


б

Рисунок 4.77 – Сравнение структур слоев, полученных при одинаковой скорости сканирования лазером. Образцы 215-2 (а), 216-2 (б)

215-2. Линия сплавления (ЛС) волнообразная, поверхность наплавки неровная, наблюдаются дефекты в наплавке. Зеренная структура наплавки (наблюдаются как равноосные зерна, так и вытянутые перпендикулярно ЛС).

216-2. ЛС неровная, структура наплавки зеренная (наблюдаются как равноосные зерна, так и вытянутые перпендикулярно ЛС).



а



б

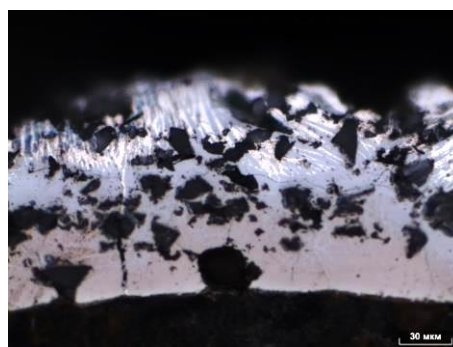
Рисунок 4.78 – Сравнение структур слоев, полученных при одинаковой скорости сканирования лазером. Образцы 215-3 (а), 216-3 (б)

215-3. Линия сплавления (ЛС) неровная, волнообразная. Зеренная структура наплавки (наблюдаются как равноосные зерна, так и вытянутые перпендикулярно ЛС). На поверхности наплавки наблюдаются множественные дефекты в виде пор. Структура наплавки неравномерная по толщине, предположительно это свидетельствует о неравномерном химическом составе и проплавлении (зеренная структура наблюдается вблизи ЛС, у поверхности наплавки структура не вытравилась).

216-3. Наплавка дефектная, состоит из слоев (3 слоя), в верхнем можно выделить серые иглы – интерметаллиды. Наблюдаются множественные дефекты (поры, трещины). Изменения в толщине и структуре относительно прекурсорного слоя незначительные. ЛС очень неровная, присутствуют сквозные поры и трещины.



а

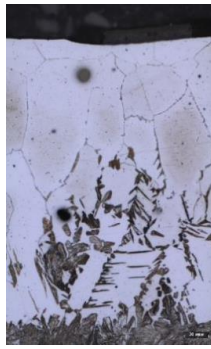


б

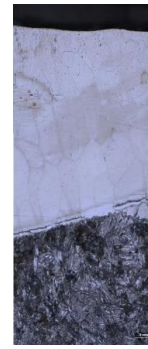
Рисунок 4.79 – Сравнение структур слоев, полученных при одинаковой скорости сканирования лазером. Образцы 215-4 (а), 216-4 (б)

215-4. Наплавка дефектная, состоит из слоев (2–3 слоя). Наблюдаются множественные дефекты (поры, трещины). Изменения в толщине и структуре относительно прекурсорного слоя незначительные. ЛС очень неровная, присутствуют сквозные поры и трещины.

216-4. Изменения в толщине и структуре относительно прекурсорного слоя незначительные, множественные дефекты в наплавке (поры, сквозные трещины). Наплавка состоит из 3-х слоев, в верхнем можно выделить серые иглы – интерметаллиды. Линия сплавления неровная.



а

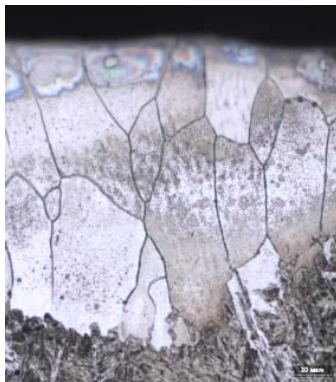


б

Рисунок 4.80 – Сравнение структур слоев, полученных при одинаковой скорости сканирования лазером. Образцы 215-6 (а), 216-6 (б)

215-6. Волнообразная форма линии сплавления, четко различимы 6 волн, структура зеренная, присутствуют как равноосные зерна, так и вытянутые перпендикулярно ЛС, наблюдаются небольшое количество игольчатых структурных составляющих (Видманштеттова структура). Поверхность наплавки неровная.

216-6. Наплавка достаточно равномерная, ЛС неровная, видны «волны», дефектов практически нет. Между наплавкой и ЗТВ, от ЛС вглубь наплавки наблюдается слой (10-15 мкм). Зеренная структура наплавки (наблюдаются как равноосные зерна, так и вытянутые перпендикулярно ЛС).



а



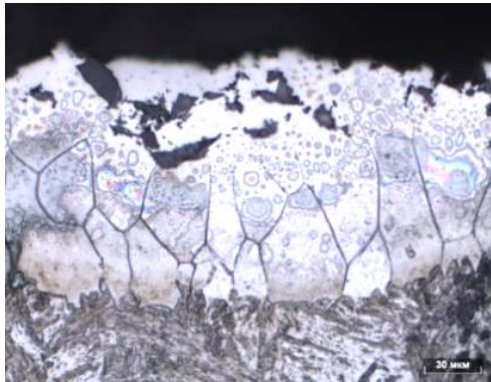
б

Рисунок 4.81 – Сравнение структур слоев, полученных при одинаковой скорости сканирования лазером. Образцы 215-7 (а), 216-7 (б)

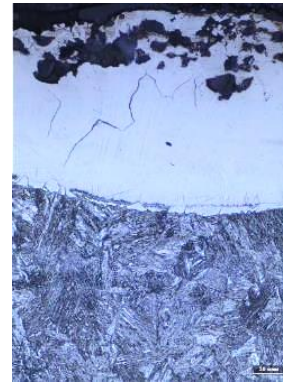
215-7. Зеренная структура наплавки (наблюдаются как равноосные зерна, так и вытянутые перпендикулярно ЛС), ЛС неровная, множественные дефекты в наплавке.

216-7. Зеренная структура наплавки (наблюдаются как равноосные зерна, так и вытянутые перпендикулярно ЛС), линия сплавления неровная, поверхность наплавки

также неровная, наблюдаются дефекты. Между наплавкой и ЗТВ, от ЛС вглубь наплавки наблюдается слой (10–15 мкм).



а

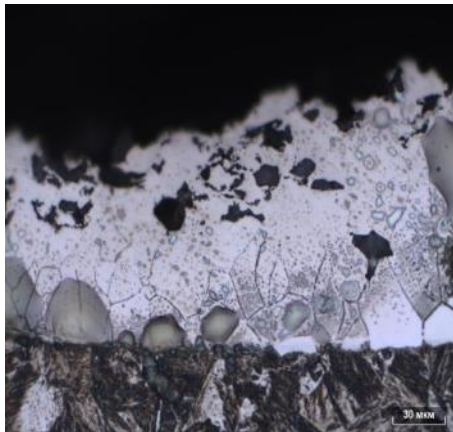


б

Рисунок 4.82 – Сравнение структур слоев, полученных при одинаковой скорости сканирования лазером. Образцы 215-8 (а), 216-8 (б)

215-8. Зеренная структура наплавки (наблюдаются как равноосные зерна, так и вытянутые перпендикулярно ЛС), ЛС неровная, множественные дефекты в наплавке.

216-8. Линия сплавления неровная, наблюдаются множественные дефекты на поверхности наплавки. В самой наплавке также наблюдаются трещины, идущие по границам зерен. Зеренная структура наплавки (наблюдаются как равноосные зерна, так и вытянутые перпендикулярно ЛС). Около ЛС со стороны наплавки наблюдается слой.



а



б

Рисунок 4.83 – Сравнение структур слоев, полученных при одинаковой скорости сканирования лазером. Образцы 215-9 (а), 216-9 (б)

215-9. Зеренная структура наплавки (наблюдаются как равноосные зерна, так и вытянутые перпендикулярно ЛС), ЛС неровная, множественные дефекты в наплавке.

216-9. По сечению наплавки предположительно неравномерный химический состав, визуально можно выделить три слоя (их толщина: 80–85 мкм, 25–30 мкм, 25–30 мкм, от поверхности к ЛС), множественные дефекты в наплавке (поры, трещины). Поверхность ЛС достаточно ровная («волны» сильно не выделяются). На поверхности «верхнего» слоя в наплавке наблюдаются игольчатые элементы структуры серого цвета (интерметаллиды).

В образцах, полученных при мощности лазера 1680 Вт и скоростях обработки 12,5 мм/с и 15,0 мм/с, а также мощности 1950 Вт и скорости 17,5 мм/с и 20,0 мм/с наблюдается в поверхностном слое остаточный корунд. Это свидетельствует о том, что при данном режиме не происходит полного переплавления прекурсорного покрытия и подложки. Данный режим не подходит для обработки.

Из всех исследованных режимов можно рекомендовать для получения интерметаллидных покрытий следующие режимы: мощность лазера 1680 Вт при скоростях обработки 5,0 мм/с и 7,5 мм/с; мощность 1950 Вт при скорости 12,5 мм/с.

Зона термического влияния (ЗТВ) во всех образцах типичная для сталей подобного класса, можно выделить участки крупноигольчатой структуры (зону перегрева), участок полной перекристаллизации; участок частичной перекристаллизации; зону повышенной травимости по границам зерен (отпуска), рисунок 4.84.



Рисунок 4.84 – Микроструктура ЗТВ

На рисунке 4.85 представлены зависимости толщины интерметаллидного слоя и ЗТВ от скорости сканирования лазера.

Из полученных зависимостей следует, что с увеличением толщины прекурсорного покрытия из алюминия увеличивается толщина интерметаллидного слоя, но при этом толщина ЗТВ снижается и с увеличением скорости обработки разница увеличивается. Снижение толщины ЗТВ является результатом того, что прекурсорное покрытие алюминия обладает более высокой теплопроводностью и эффективнее отводит тепло в сторону поверхности.

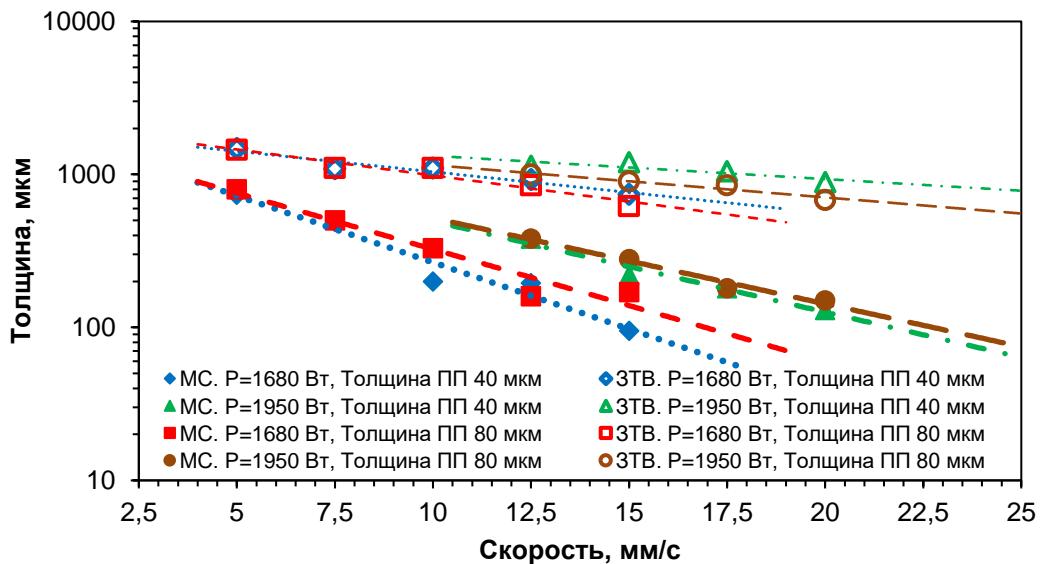


Рисунок 4.85 – Сравнение толщины интерметаллидного слоя и ЗТВ от режима обработки и толщины ПП (МС – модифицированный слой)

Наличие в верхней области модифицированного слоя исходного корунда свидетельствует о том, что температура в ванне расплава не превысила температуру плавления корунда. Данная картина прослеживается в образцах с более высокой скоростью перемещения лазера.

Анализ элементного состава показал, что содержание алюминия в интерметаллидном слое изменяется по экспоненциальному закону, рисунок 4.86.

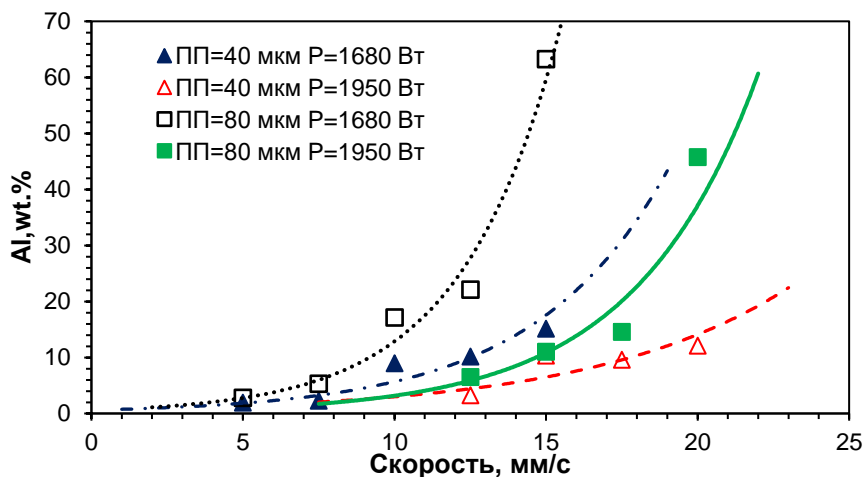


Рисунок 4.86 – Содержание алюминия в интерметаллидном слое в зависимости от режима лазерной обработки

Заключение по разделу

1 С увеличением содержания алюминия в интерметаллидном слое наблюдаются трещины, что объясняется высокой хрупкостью при комнатной температуре

2 После ЛО на поверхности собирается корунд и располагается по границам трека лазера. В интерметаллидном слое корунд отсутствует, если было обеспечено оплавление подложки более чем на толщину ПП алюминия.

3 Кроме корунда на поверхности наблюдается повышенное содержание кремния и марганца, которые входят в состав стали. Данные элементы не образуют соединений ни с алюминием, ни с железом, а в силу меньшей плотности, при нахождении в жидком состоянии, перераспределяются на поверхности ванны расплава.

4 Увеличение содержания Al в слое сопровождается наличием различных фаз. Это связано с тем, что мощности лазера недостаточно для обеспечения формирования ванны расплава глубиной больше, чем толщина прекурсорного покрытия.

5 Подтверждается предположение, что для формирования равномерного слоя ширина ванны расплава должна быть больше или равна глубине и при этом превосходить толщину прекурсорного покрытия.

6 С увеличением толщины прекурсорного покрытия увеличивается толщина интерметаллидного слоя, но при этом толщина ЗТВ снижается. Это связано с более высокой теплопроводностью алюминия.

7 Изменение скорости обработки лазером, а также толщина синтезируемого интерметаллидного слоя не оказывает значительного влияния на глубину ЗТВ.

8 Наличие трещин при содержании Al 12% и выше объясняется хрупкостью интерметаллида при комнатной температуре. Поэтому для повышения стойкости к жидкометаллической свинцовой коррозии целесообразнее использовать подход «самоадаптирующегося» покрытия с синтезом интерметаллида из твердой фазы

4.5 Поверхностное легирование титана никелем и алюминием с применением лазерной обработки

Титан, как конструкционный материал, обладает множеством преимуществ поэтому является незаменимым во многих областях техники. Однако есть и недостатки, он активно окисляется при повышенных температурах и неудовлетворительные трибологические характеристики. Поэтому поверхность титана достаточно часто приходится защищать. Обычно применяют различные способы оксидирования

поверхности, но толщина таких покрытий обычно не превышает десятков микрон и имеет большое количество сквозных пор.

В работе [280] предлагается решение задачи по созданию износостойкого слоя на поверхности бандажных полок. Бандажное сочленение подвержено высоким нагрузкам, а также перемещениям, которые действуют циклически. Учитывая низкие трибологические свойства титана, а также высокие нагрузки в бандажном замке, поверхность бандажных полок из титана без защитного покрытия постоянно подвержена процессу схватывания (микросварки и разрушению) и разрыву.

Предлагаемый в работе способ создания интерметаллидного покрытия на титане обеспечит защиту и повысит трибологические характеристики. Повышение стойкости к высокотемпературному окислению обеспечит интерметаллид титан – алюминий, а повышение трибологических характеристик обеспечит интерметаллид никель – титан.

4.5.1 Исследование интерметаллидного слоя, полученного с применением диодного лазера

На титановый сплав ВТ6 нанесено прекурсорное покрытие толщиной ~ 40, 60 мкм. Покрытие равномерное, сквозные поры отсутствуют (рисунок 4.87).

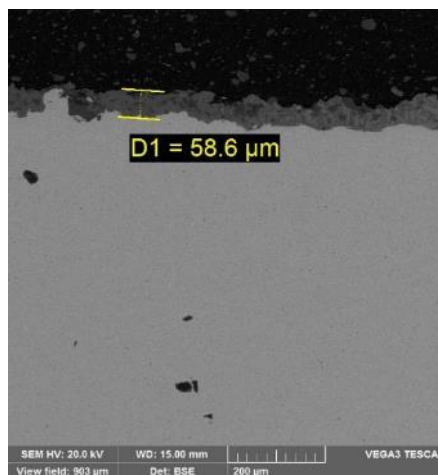


Рисунок 4.87 – Прекурсорное покрытие

При лазерной обработке были использованы различные изменяемые режимы: скорость сканирования, мощность лазера. Скорость лазера от 10 мм/с до 15 мм/с (рисунок 4.88, таблица 4.30). Ширина области обработки составляла около 7 мм. В область обработки поверхности лазером подавался аргон. После обработки лазером были

изготовлены шлифы области в направлении, перпендикулярном к направлению трека лазера.

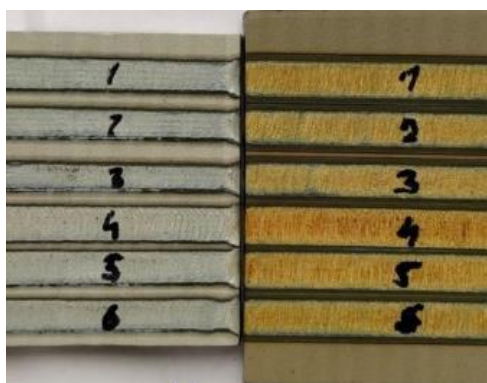


Рисунок 4.88 – Поверхность образца с треками лазера. Справа прекурсорное покрытие никеля, слева прекурсорное покрытие алюминия

Таблица 4.30 – Режимы лазерной обработки на диодном лазере

№	Прекурсорный слой	Мощность, Вт	Скорость лазера, мм/с
219-1	Монослой Ni	1680	10
219-2		1680	12,5
219-3		1680	15
219-4		1950	10
219-5		1950	12,5
219-6		1950	15
220-1	Монослой Al	1680	10
220-2		1680	12,5
220-3		1680	15
220-4		1950	10
220-5		1950	12,5
220-6		1950	15

Для исследования зависимости химического состава от режимов лазерной обработки были построены графики распределения содержания Al и Ni от режима лазерной обработки (рисунки 4.89 и 4.90).

Из результатов видно, что в процессе лазерной обработки химический состав поверхности изменился. Это является следствием перемешивания в тонком слое ванны

расплава прекурсорного покрытия алюминия и никеля и материала подложки. После обработки увеличилось содержание алюминия на поверхности. Также наблюдается снижение содержания Al и Ni в центре трека, что свидетельствует о равномерном распределении алюминия в ванне расплава и уменьшении глубины ванны на периферии.

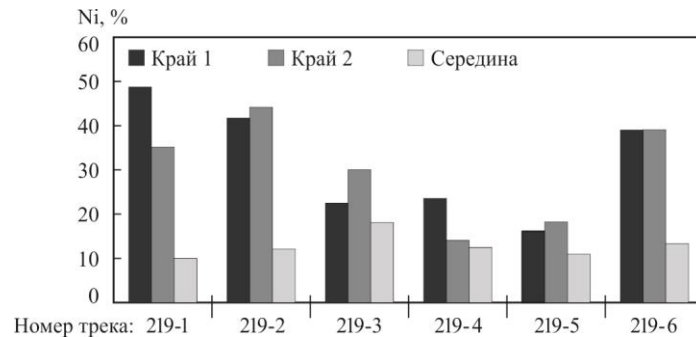


Рисунок 4.89 – Распределение содержания Ni по ширине ванны расплава

Наибольшее содержание никеля, в свою очередь, наблюдается при мощности лазера 1680 Вт и скорости сканирования 15 мм/с. В то же время при скорости сканирования 10 мм/с содержание никеля увеличивается, что свидетельствует о меньшей глубине проплавления.

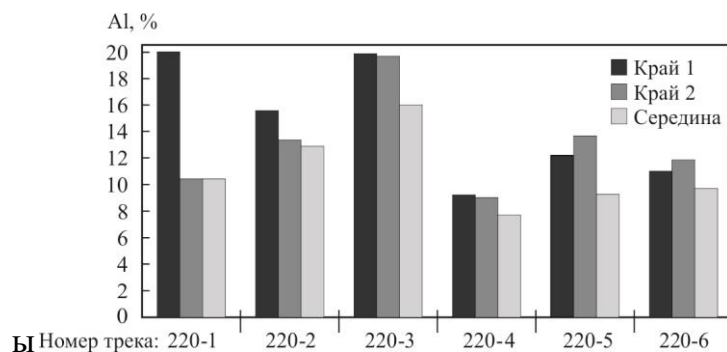


Рисунок 4.90 – Распределение содержания Al по ширине ванны расплава

Толщина синтезированного интерметаллидного слоя никелида титана выше, чем у алюминида титана, что связано с более низкой температурой плавления алюминия.

Результаты определения элементного состава и рентгеноструктурно состава свидетельствуют о том, что присутствуют две фазы интерметаллидов NiTi и NiTi₂.

Для исследования микротвердости были проведены измерения методом инструментального индентирования при нагрузке 20 г (рисунок 4.91).

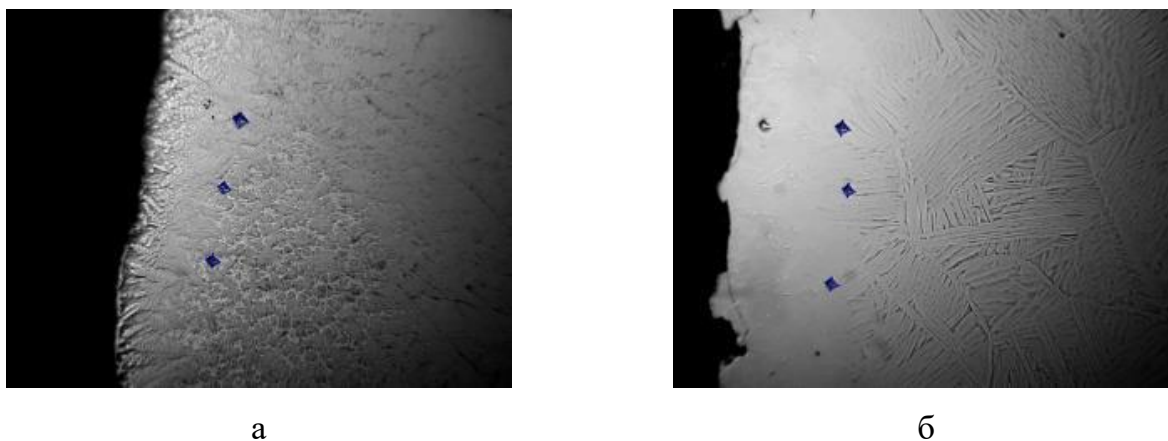


Рисунок 4.91 – Схема расстановки индентов. Образцы 219 (а), 220 (б)

На основании полученных данных было построено распределение значений микротвердости в зависимости от режимов лазерной обработки (рисунок 4.92).

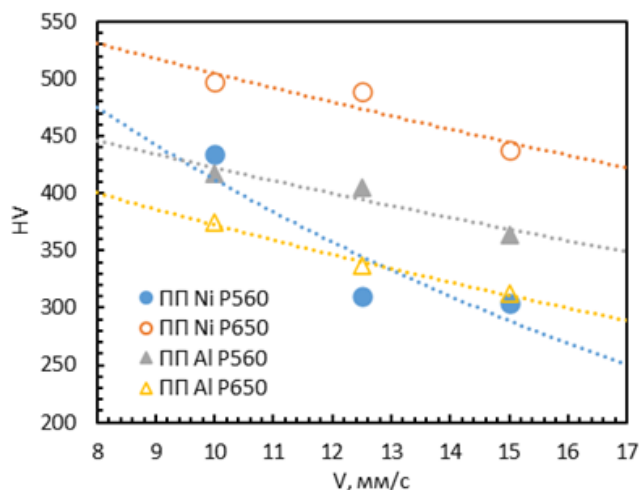


Рисунок 4.92 – Микротвердость интерметаллидного слоя систем Ni-Ti и Al-Ti

Из рисунка 4.92 видно, что для покрытий системы Ni-Ti, полученных при мощности лазера 1680 Вт, при увеличении скорости лазера микротвердость уменьшается.

4.5.2 Исследование интерметаллидного слоя на поверхности титана с применением оптоволоконного лазера

В работе [281] было представлено получение интерметаллидного слоя Ti-Ni на поверхности ВТ6. На титановый сплав ВТ6 нанесено прекурсорное покрытие на основе никеля толщиной 40 мкм. Мощность лазера составила 400 Вт, скорость сканирования

60 мм/с. Покрытие равномерное, сквозные поры отсутствуют (рисунок 4.93, таблица 4.31), толщина интерметаллидного слоя составляет 150 мкм.

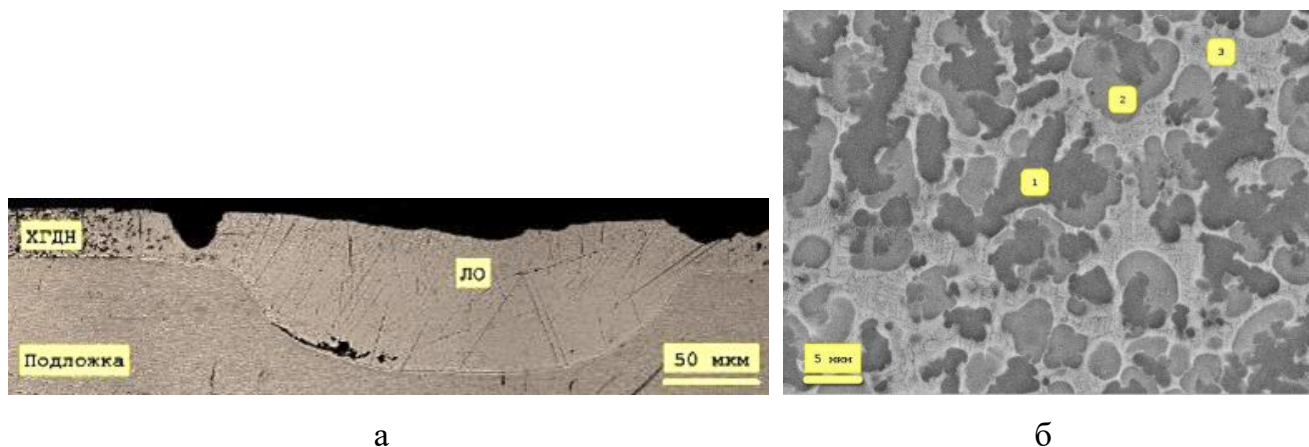


Рисунок 4.93 – Синтезированный интерметаллидный слой Ni-Ti: а – единственный трек лазера, б – структура слоя. 1, 2, 3 – области измерения состава

Таблица 4.31 – Состав интерметаллидного слоя после обработки оптоволоконным лазером

Элемент	Мас. %			
	1	2	3	общее
Ti	91,97	77,52	62,21	78,92
Ni	3,25	9,87	30,16	13,09

Результаты определения элементного состава и рентгеноструктурного состава свидетельствуют о том, что присутствуют две фазы интерметаллидов NiTi и NiTi₂.

Микротвердость составляет 610HV. Это превосходит микротвердость, полученную в интерметаллидном слое при обработке диодным лазером. Это скорее всего является результатом более высоких скоростей нагрева и охлаждения из-за более локального воздействия.

4.6 Выводы по Главе 4

1. Сравнительный анализ способов синтеза интерметаллидного слоя (из твердой или жидкой фазы), способа формирования прекурсорного покрытия показали, что:
 - 1.1. 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 коррозионностойкого интерметаллидного слоя FeAl заданной толщины по принципу самоадаптации осуществляется путем подбора толщины прекурсорного покрытия;
- 1.2. 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 570 HV при содержании никеля 29%;
 - 1.3. 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;
 - 1.4. 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;
 - 1.5. 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;

- 1.6. 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.
2. 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.
3. 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:
 - 3.1. 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;
 - 3.2. 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;
 - 3.3. 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.
4. 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.

ГЛАВА 5

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО И МНОГОСЛОЙНОГО ПРЕКУРСОРНОГО ПОКРЫТИЯ

С целью повышения твердости поверхности титана свыше 700 HV, как требуется для бандажных полок, были проведены работы по созданию композиционных покрытий, в которых в качестве матрицы выступает интерметаллид, а в качестве армирующего компонента высокотвердые керамические частицы. При этом стоит учитывать то, что в результате термической обработки с помощью лазера или традиционной обработки в печи возможны протекания химических реакций между материалом матрицы и армирующим компонентом. Поэтому в качестве армирующего компонента были выбраны как те, которые вступают в реакцию с титаном (SiC, B₄C), так и те, которые вступают менее активно (TiN, WC) и не вступают вообще (ZrO₂, Al₂O₃). Таким образом, в составе *2D-материала* и *3D-материала* возможно получить армирование различной дисперсности. В одном случае дисперсия упрочняющего компонента будет соответствовать той, которая была у исходного порошка, а во втором она будет мельче и, кроме того, ее форма будет отличаться от исходного порошка. Это связано с тем, что при синтезе нового материала из жидкой фазы (при лазерной обработке) из ванны расплава будут кристаллизоваться новые соединения. Очагами кристаллизации будут в данном случае углеродные соединения, а в силу высокой скорости охлаждения рост их будет ограничен. При образовании новых соединений из твердой фазы они будут формироваться по границам дисперсных частиц.

5.1 Создание и исследование композиционных покрытий системы интерметаллид-керамика

В разделе отражены способы упрочнения интерметаллидного слоя Ti-Ni, базирующиеся на установленных особенностях взаимодействия высокотвердых

керамических компонентов TiN, WC, B₄C, SiC, вводимых в состав монометаллического никелевого прекурсорного покрытия, с титаном в ванне расплава при лазерной обработке.

5.1.1 Исследование интерметаллидного слоя Ti-Ni, армированного WC на поверхности титана

Для нанесения методом ХГДН на поверхность титана была подготовлена механическая смесь порошка никеля и карбида вольфрама. В работе [282] были частично представлены результаты исследования.

Обработка лазером производилась при мощности от 800 Вт до 1000 Вт, диаметр пятна составлял от 0,8 мм до 1,2 мм, скорость сканирования от 10 мм/с до 30 мм/с. Результаты исследования элементного состава показали, что при лазерной обработке произошло равномерное распределение элементов в объеме интерметаллидного слоя, рисунок 5.1.

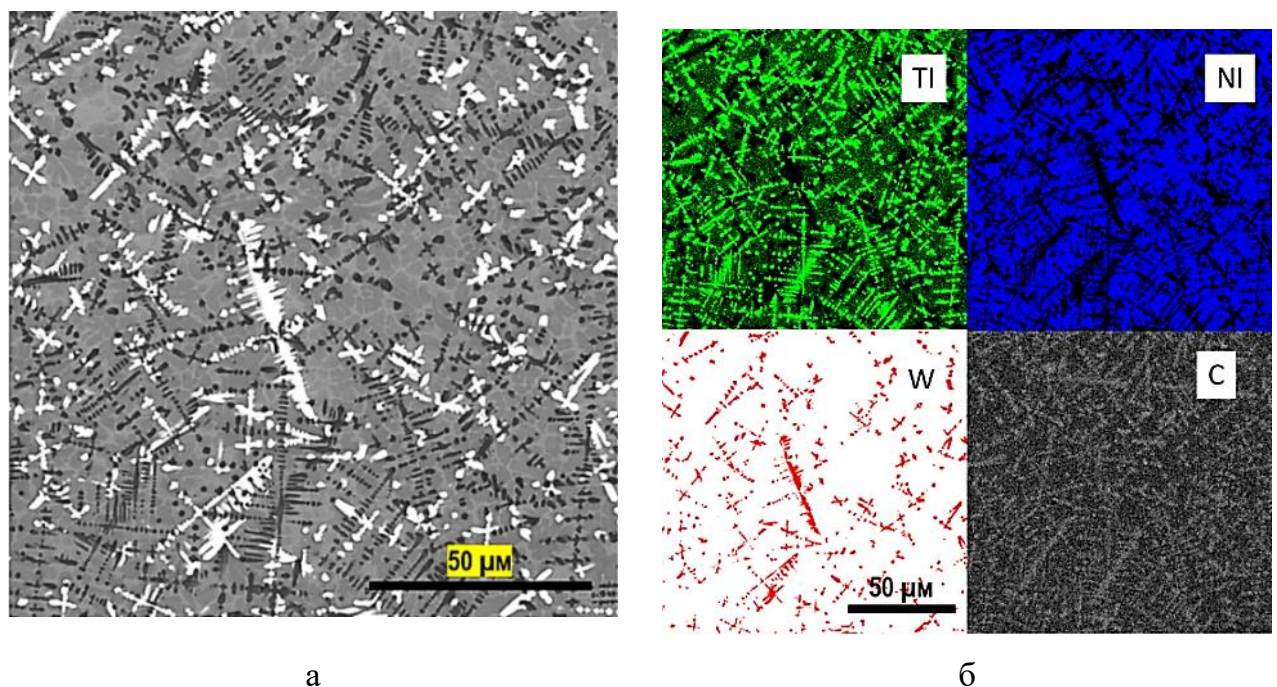
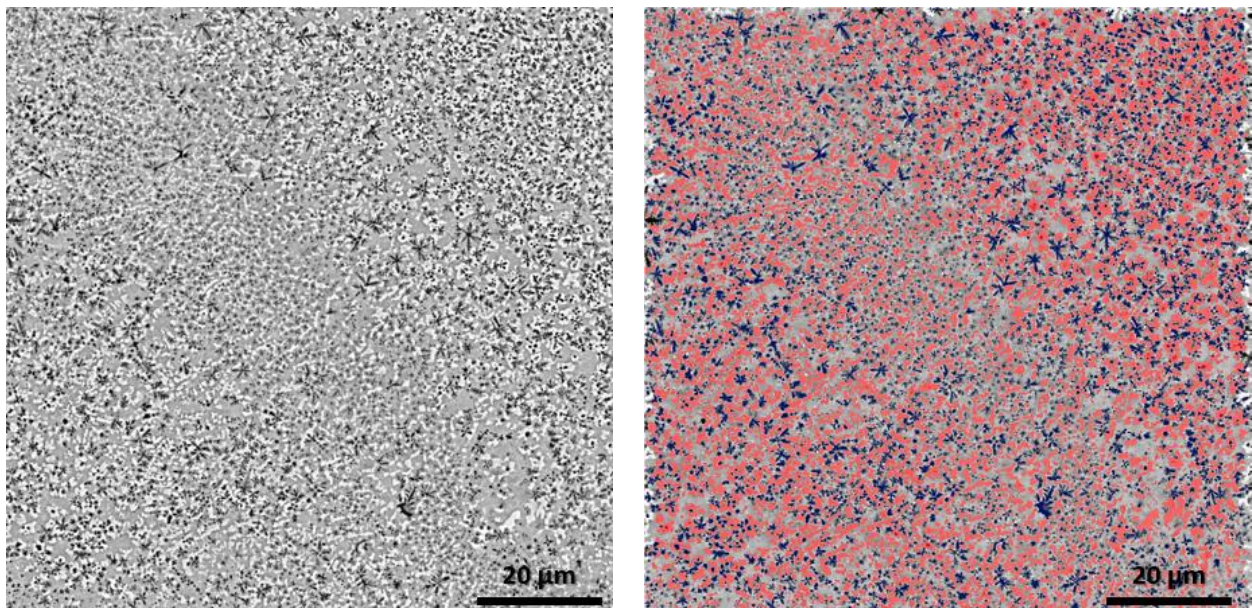


Рисунок 5.1 – Поперечный шлиф интерметаллидного слоя с матрицей на основе Ni-Ti: а – внешний вид, б – карта элементов

Данная структура во многом схожа со структурой, которая характерна для титановых сплавов, а именно, наличие дендритов в виде листка папоротника (хорошо прослеживаются на карте элементов, рисунок 5.1 б). Ввиду достаточно мелкого их размера идентифицировать их точный элементный состав не представляется возможным.

При оценке SE изображения также видна сетка, которая охватывает основные интерметаллидные зерна и, по всей видимости, соответствует повышенному содержанию никеля.

Карта распределения элементов показывает распределение вольфрама в виде точечных и продольных агломератов, при этом углерод преимущественно распределен в области повышенного содержания титана. Скорее всего, в этой области образовался карбид титана. Не разложившийся карбид вольфрама в виде мелких дисперсных частиц распределен в матрице. Для оценки размера зерен и их распределения были дополнительно протравлены шлифы, рисунок 5.2.



а

б

Рисунок 5.2 – Структура покрытия: а – вид без обработки, б – обработанный вид (синие – темные Ti_2Ni , красные – светлые Ni_3Ti).

Синим цветом отмечены темные частицы, которые соответствуют интерметаллиду Ti_2Ni , имеющему ажурную структуру из четырех координированных атомов (Space Group: $Fd-3m(227)$). Красным цветом обозначены светлые частицы, которые соответствуют Ni_3Ti , имеющего гексагональную (двухслойная) плотнейшую упаковку (Space Group: $P63/mmc(194)$). Остальное пространство занимает интерметаллид $NiTi$ с простой кубической упаковкой. Распределение фаз в размерном и в процентном соотношении представлены на рисунке 5.3. Содержание темных частиц (синие) – 8,0 %. Общая длина границы темных участков 12 838 мкм. Содержание светлых частиц составляет (красные) – 24,6 %. Общая длина границы светлых участков 11 955 мкм.

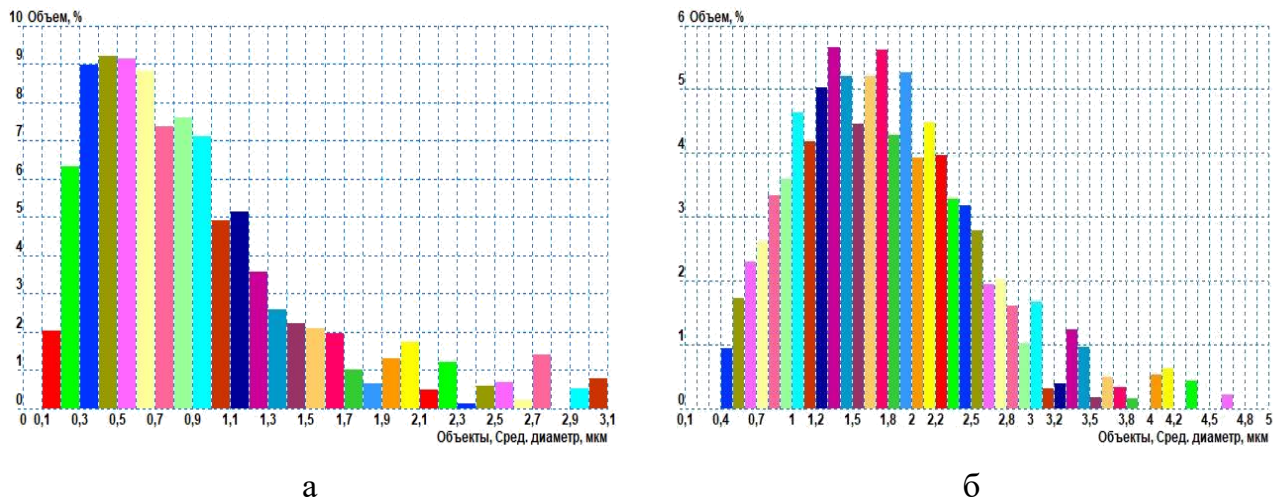


Рисунок 5.3 – Объемное содержание фаз в зависимости от их среднего диаметра:
а – Ti_2Ni , б – Ni_3Ti

Длины границ темных и светлых участков практически одинаковые несмотря на то, что их объемное количество отличается в три раза. На рисунке 5.4 представлена схема расстановки индентов и элементного состава, которая позволяет характеризовать распределение твердости в каждой отдельной фракции.

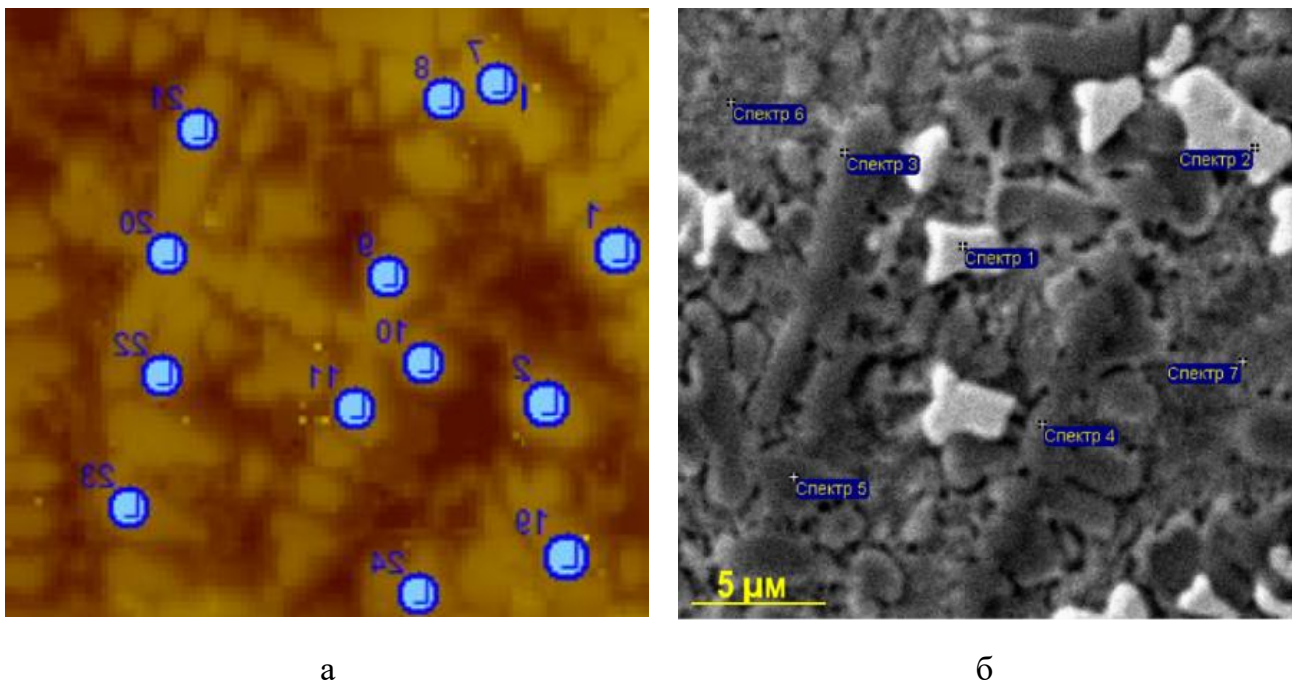


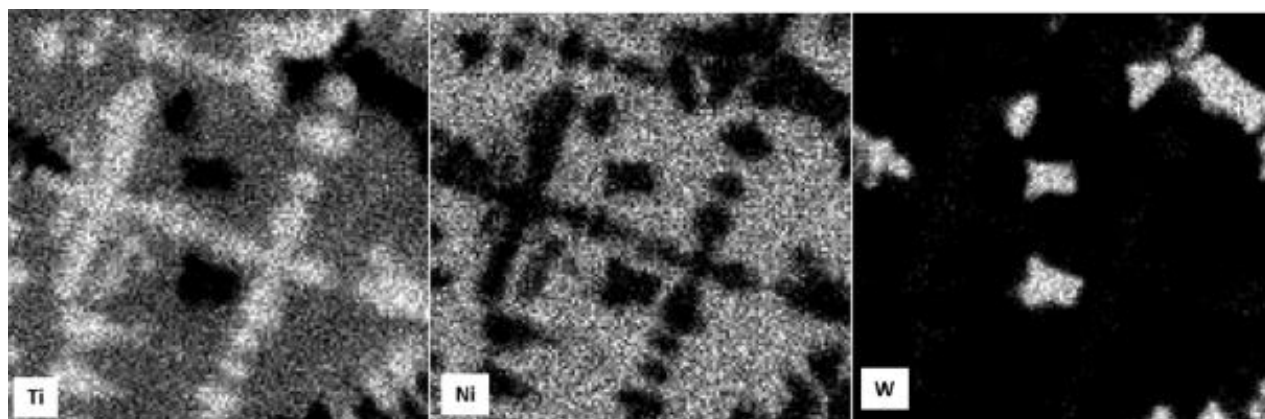
Рисунок 5.4 – Область поперечного шлифа при исследовании микротвердости: а – схема расстановки индентов, б – схема определения элементного состава

В таблице 5.1 представлены результаты измерений, взятые в отдельных точках, которые далее идентифицированы по элементному составу.

Таблица 5.1 – Значения микротвердости интерметаллидного слоя Ti-Ni-WC

№	Нагрузка (mN)	Микротвердость (GPa)	Спектр		
			Ti	Ni	W
1	4,78	2,92	2,11	4,65	93,23
2	4,98	7,81	1,54	3,92	94,54
7	4,83	3,34	35,17	61,90	2,92
8	5,01	8,32	-	-	-
9	4,97	8,16	66,73	14,89	18,38
10	4,99	7,58	66,73	14,89	18,38
11	5,02	8,29	66,73	14,89	18,38
19	4,15	2,11	35,17	61,90	2,92
20	4,99	8,42	65,16	16,44	18,40
21	5,00	8,07	65,16	16,44	18,40
22	5,03	7,14	65,16	16,44	18,40
23	5,02	8,74	72,91	7,67	19,42
24	5,00	8,07	-	-	-

Из полученных результатов можно установить, что наибольшей твердостью обладает интерметаллидная матрица, которая занимает наибольший объем материала рисунок 5.5.



а

б

в

Рисунок 5.5 – Карта элементов композиционного слоя системы Ni-Ti-WC.

а – светлая область – Ti_2Ni , микротвердость $7\div 8,5$ ГПа;б – светлая область – Ni_3Ti , микротвердость $3,5\div 5$ ГПа;в – светлая область – max W, микротвердость $2\div 3$ ГПа

Наименьшей твердостью обладают области с повышенным содержанием вольфрама. По всей видимости, в данной области сосредоточен также и карбид вольфрама, который не прореагировал с титаном. Учитывая то, что вольфрам не образовал связей с остальной интерметаллидной матрицей, его распределение представляет собой вытянутые агломераты. Это может быть связано с тем, что при лазерной обработке карбид вольфрама не расплавился, а частично разложился в присутствии титана на вольфрам и карбид титана. Оставшийся карбид вольфрама распределился в матрице. Агломерированный вольфрам при кристаллизации матрицы распределился по границам зерен.

Результаты измерения микротвердости по Виккерсу при нагрузке 25 г характеризуют интегральную твердость. Из правой части рисунка 5.6 видно попадание индента в область с повышенным содержанием вольфрама и соответственно снижение твердости.

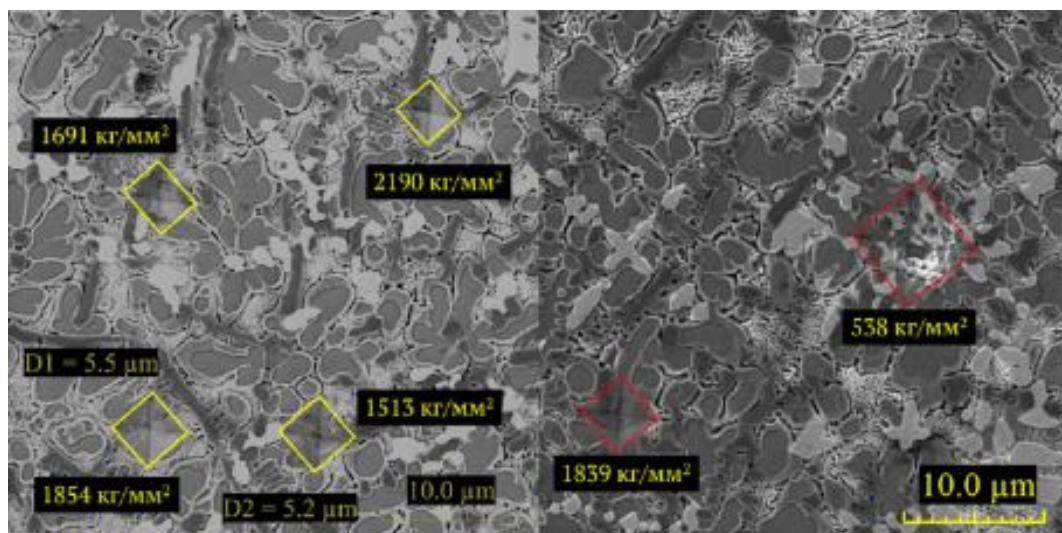


Рисунок 5.6 – Следы отпечатков пирамиды при нагрузке 25 г

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 Интерметаллидная матрица состоит из двух интерметаллидов: Ti_2Ni и Ni_3Ti . Наибольшую твердость до 8,5 ГПа имеет область с интерметаллидом Ti_2Ni , в которой скорее всего дополнительно содержится карбид титана, который образовался при разложении карбида вольфрама и обладает наибольшей твердостью. Область, содержащая интерметаллид Ni_3Ti , обладает меньшей твердостью – до 5 ГПа.

2 Введение карбида вольфрама в интерметаллидный слой $Ti-Ni$ сопровождается его частичным разложением на W и C . Углерод взаимодействует с титаном, образуя TiC .

3 Вольфрам не образовал связей с остальной интерметаллидной матрицей, а его распределение представляет собой вытянутые агломераты.

4 Таким образом в составе композиционного слоя содержится две керамические фазы TiC и WC, что обеспечивает увеличение микротвердости в два раза до 1200HV.

5.1.2 Исследование интерметаллидного слоя Ti-Ni, армированного TiN, на поверхности титана

Для нанесения методом холодного напыления на поверхность титана была подготовлена механическая смесь порошка никеля и карбида вольфрама, которая обрабатывалась в смесителе в течение 30 мин.

Обработка лазером производилась при мощности от 800 Вт до 1000 Вт, диаметр пятна составлял от 0,8 мм до 1,2 мм, скорость сканирования от 10 мм/с до 30 мм/с. Результаты элементного состава показали, что в результате лазерной обработки произошло равномерное распределение элементов в объеме интерметаллидного слоя, рисунок 5.7.

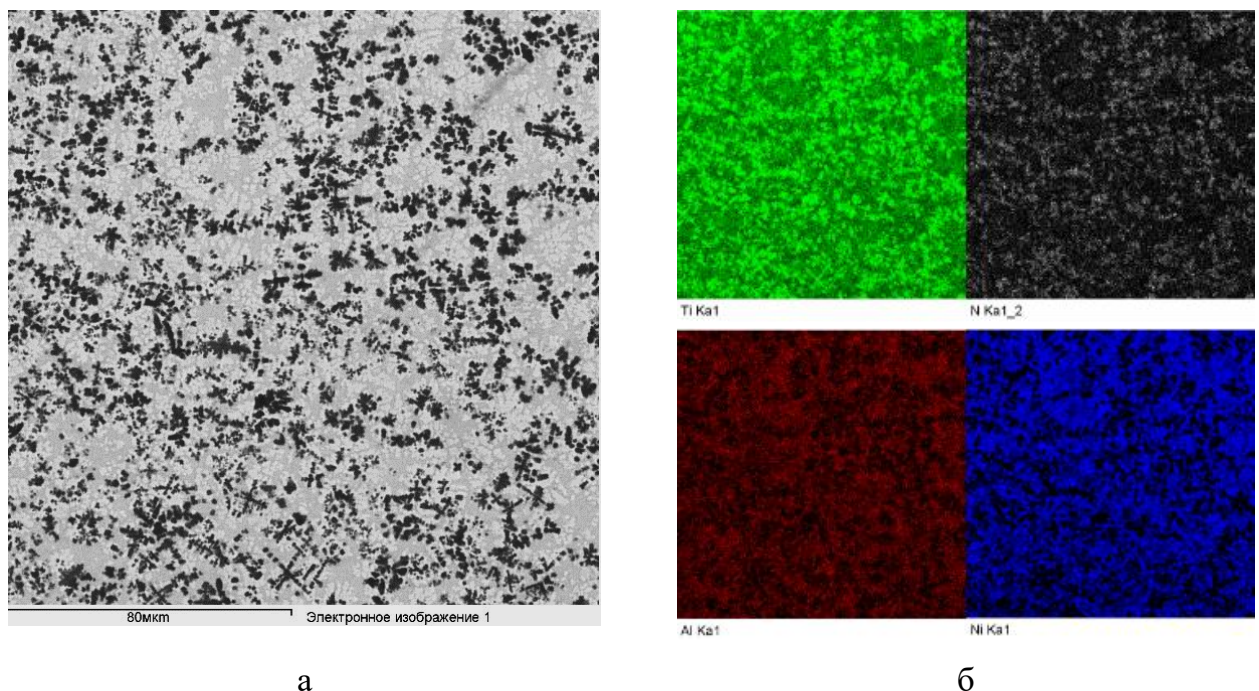


Рисунок 5.7 – Поперечный шлиф интерметаллидного слоя с матрицей на основе Ni-Ti и TiN: а – внешний вид, б – карта элементов

На рисунке 5.8 представлена увеличенная область исследования, из которой видно, что частицы нитрида титана подобно частицам карбида вольфрама образуют некие

агломераты. В отличие от частиц карбида вольфрама, которые распределяются по границам зерен, нитрид титана располагается преимущественно по углам зерен.

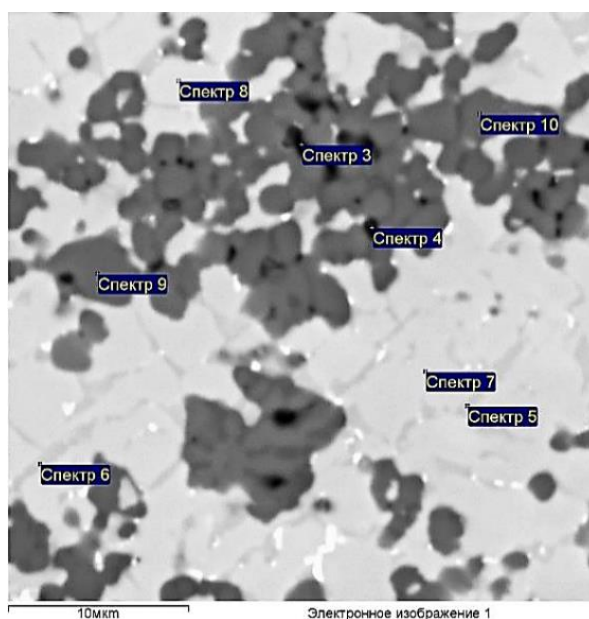


Рисунок 5.8 – Область поперечного шлифа. Схема расстановки индента при определении элементного состава

Следует также отметить невысокую степень смачиваемости частиц нитрида титана матричным материалом.

В таблице 5.2 представлены значения элементного состава в соответствующих точках.

Таблица 5.2 – Результаты элементного состава интерметаллидного слоя, армированного нитридом титана

Спектр	N	O	Al	Si	Ti	Ni	Итог
Спектр 3		39,55		6,16	51,87	2,41	100
Спектр 4	1,83	27,86	0,18	3,73	63,03	3,37	100
Спектр 5			3,04		29,79	67,17	100
Спектр 6			2,67		29,32	68,00	100
Спектр 7			0,36		21,77	77,87	100
Спектр 8			0,37		22,05	77,58	100
Спектр 9	19,45				78,77	1,78	100
Спектр 10	19,37				77,67	2,96	100

Результаты РФА показали наличие двух интерметаллидов «никель – титан», где основная фаза – NiTi, и Ni₃Ti в меньшем количестве. Также регистрируется наличие следов двойного оксида никеля и титана и фаза TiN, рисунок 5.9.

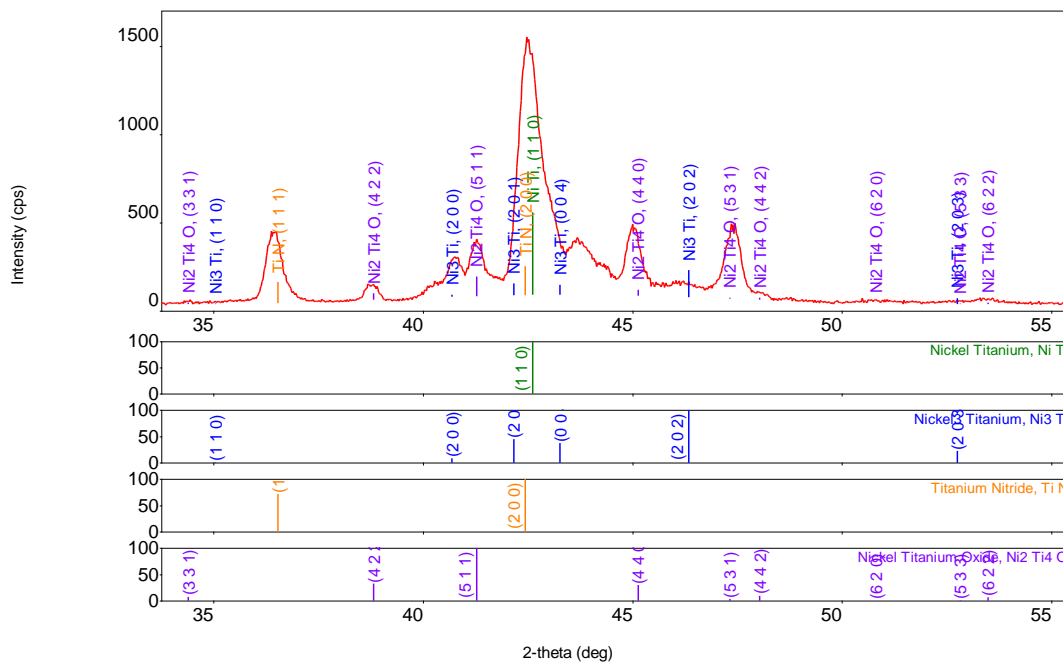


Рисунок 5.9 – Результаты РФА интерметаллидного слоя

Сопоставляя с результатами моделирования (рисунок 2.42), можно предположить, что температура при обработке не достигла 2700°C, т.к. нитрид титана по-прежнему содержится в интерметаллидном слое.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 В отличие от карбида вольфрама, который частично распадается на вольфрам, распределенный по границам зерен, и распределяется в матрице, нитрид титана располагается преимущественно по углам зерен.

2 Таким образом, при использовании в качестве армирующего компонента частиц, которые при лазерном воздействии не образуют при взаимодействии с матрицей 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. Агломерация частиц может негативно сказываться на механических свойствах материала.

3 Введение TiN в интерметаллидный слой Ti-Ni обеспечивает увеличение твердости в полтора раза.

5.1.3 Исследование интерметаллидного слоя Ti-Ni, армированного SiC и B₄C на поверхности титана

Частицы карбида кремния и карбида бора в прекурсорном покрытии при лазерной обработке претерпевают разложение с образованием фазы карбида и борида титана.

На подложке из VT6 было сформировано ПП Ni-SiC толщиной 50 мкм и 100 мкм и ПП Ni-B₄C толщиной 50 мкм и 130 мкм. Далее была проведена обработка на оптоволоконном лазере при мощности 200 Вт и скорости сканирования 200 мм/с.

Результаты энергодисперсионного анализа показали, что состав равномерный, рисунок 5.10 и 5.11. Содержание элементов представлены на рисунке 5.12. Толщина интерметаллидного слоя более 300 мкм.

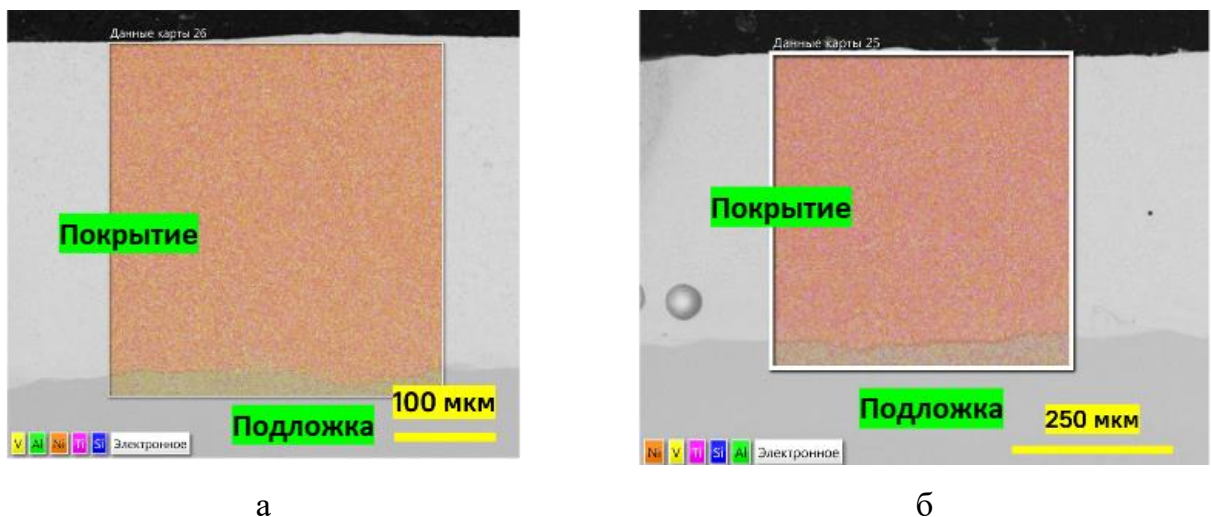


Рисунок 5.10 – Результаты энергодисперсионного анализа образцов после лазерной обработки с прекурсорным покрытием Ni-SiC: а – толщина 50 мкм; б – толщина 100 мкм

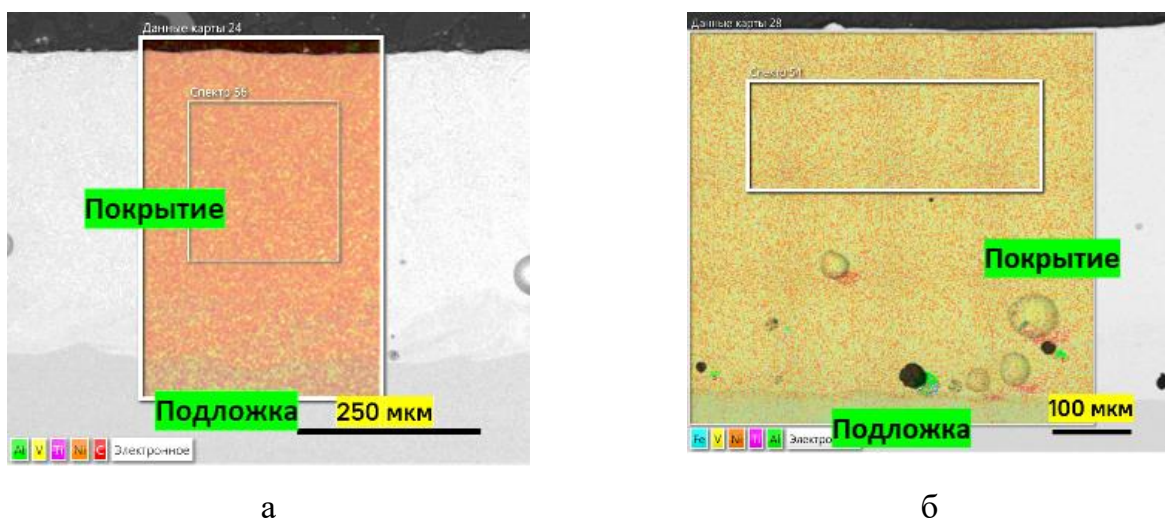


Рисунок 5.11 – Результаты РСМА образцов после лазерной обработки с прекурсорным покрытием Ni-B₄C: а – толщина 50 мкм; б – толщина 130 мкм

По результатам рентгеноструктурного анализа было установлено, что во всех образцах присутствуют фазы Ti_2Ni , $TiNi$, TiC . Соединения с бором идентифицированы не были. В образцах с более низким содержанием никеля остается чистый титан. Кроме того, наблюдается две его модификации – α и β .

Микротвердость образцов (рисунок 5.12) уступает микротвердости при армировании карбидом вольфрама и нитридом титана, это связано с тем, что введение в состав прекурсорного покрытия легких керамических фаз представляется более сложной задачей чем тяжелых, поэтому их удельное количество меньше.

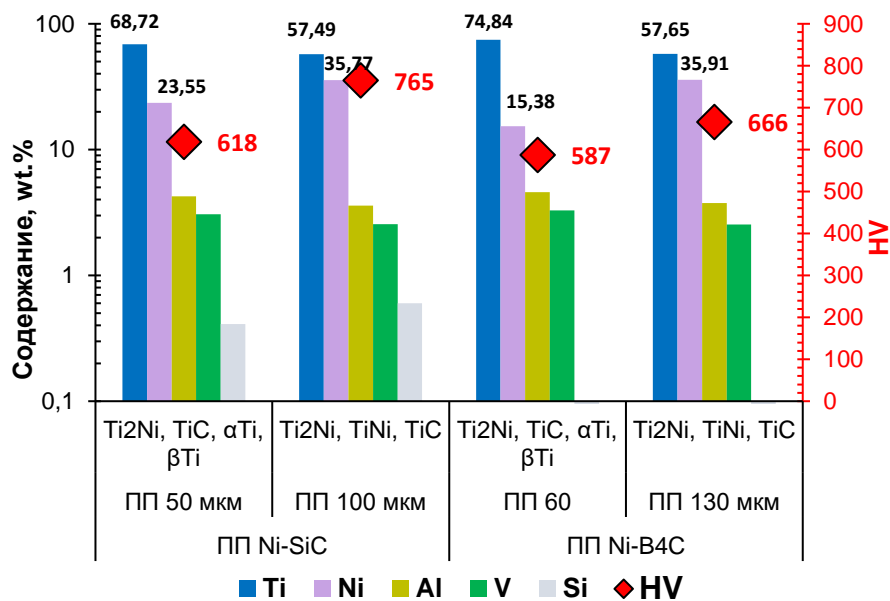


Рисунок 5.12 – Содержание элементов и микротвердость слоя

Однако введение данных керамических частиц в малых количествах сопровождается значительным увеличением микротвердости. Что в принципе обеспечивает достижение требуемой микротвердости.

5.1.4 Исследование интерметаллидного слоя, армированного SiC, на поверхности титана

Для получения легированного слоя с применением лазерной обработки возможно использовать порошки, которые в процессе термической обработки вступают в химическую реакцию между собой. Это позволит дополнительно увеличить содержание керамической составляющей и дополнительно повысить твердость. В данном примере

рассмотрены такие добавки, а именно, введение порошка карбида кремния SiC. Как показали результаты термодинамического моделирования, при взаимодействии титана с карбидом кремния будет образовываться карбид титана и силицид титана, и в последующем они образуют МАХ-фазу Ti_3SiC_2 . Использование данного взаимодействия позволяет дополнительно увеличить наличие высокотвердого компонента в составе легированного слоя, что повысит твердость и термическую стойкость поверхности.

Однако введение высокотвердого компонента требует использования порошка пластификатора, который обеспечит доставку не пластичных частиц на поверхность титана. В качестве порошка пластификатора были использованы два компонента: медь и алюминий. Таким образом, были подготовлены к напылению две смеси в следующем массовом соотношении: $3SiC+Cu$, $3SiC+Al$.

В качестве подложки для напыления использовал листы титанового сплава ВТ6, размером $50 \times 20 \times 4$.

Шихта с заданным соотношением компонентов смешивалась в смесителе, время обработки 30 мин. Напыление порошков на подложку осуществляли в установке «Димет-403».

Термическую обработку полученных покрытий осуществляли путем сканирования лазерного луча по поверхности пластины с нанесенным прекурсорным покрытием на установке FACTORY. В зависимости от геометрии лазерного луча предполагается, что температура в покрытии может достигать от $1000^\circ C$ до $4000^\circ C$. Скорость сканирования луча по поверхности 400 мм/с, диаметр луча около 70 мкм.

На подложку из титана было нанесено два вида прекурсорного покрытия – Cu-SiC, Al-SiC. Внешний вид образцов с покрытием представлен на рисунке 5.13. Толщина прекурсорного покрытия составляет около 50 мкм. Поверхность является матовой.



Рисунок 5.13 – Поверхность прекурсорного покрытия, полученного методом холодного напыления: а – Cu-SiC; б – Al-SiC

Для исследования структуры и толщины прекурсорного покрытия были сделаны поперечные шлифы и определена его толщина, рисунок 5.14.

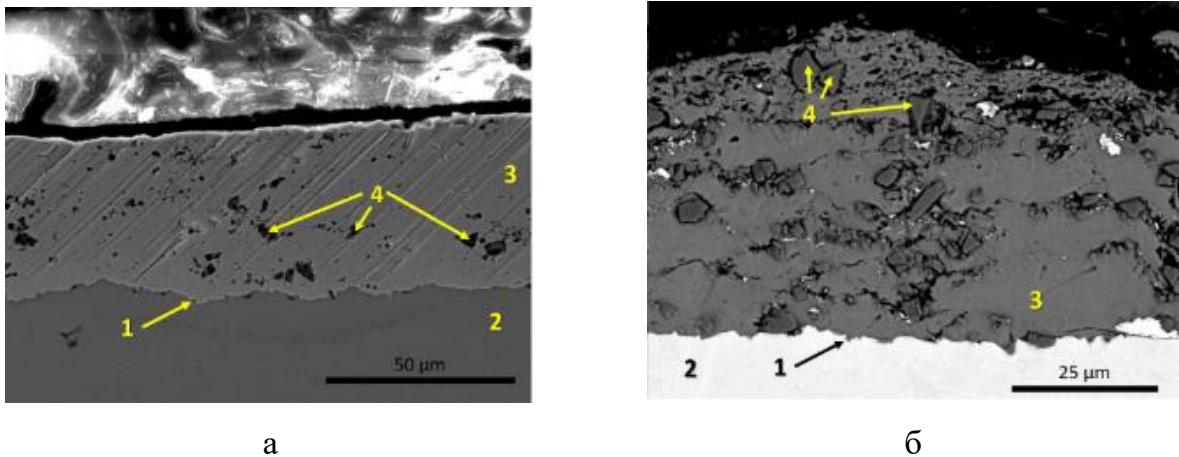


Рисунок 5.14 – Поперечный шлиф прекурсорного покрытия, толщина около 50 мкм: а – матричный материал медь; б – матричный материал алюминий. 1 – граница покрытие – подложка, 2 – подложка, 3 – матричный материал, 4 – керамическая компонента (карбид кремния)

Из рисунка 5.14 видно, что керамическая составляющая распределена относительно равномерно и сосредоточена по границам частиц матричного порошка, которые пластически деформированы и образуют компактную массу.

После лазерной обработки поверхность становится глянцевой, что свидетельствует о процессе плавления и последующей кристаллизации, рисунок 5.15. Цвет образца, содержащего медь, потерял ярко выраженный медный цвет, что также свидетельствует о переплавлении, рисунок 5.15 а.

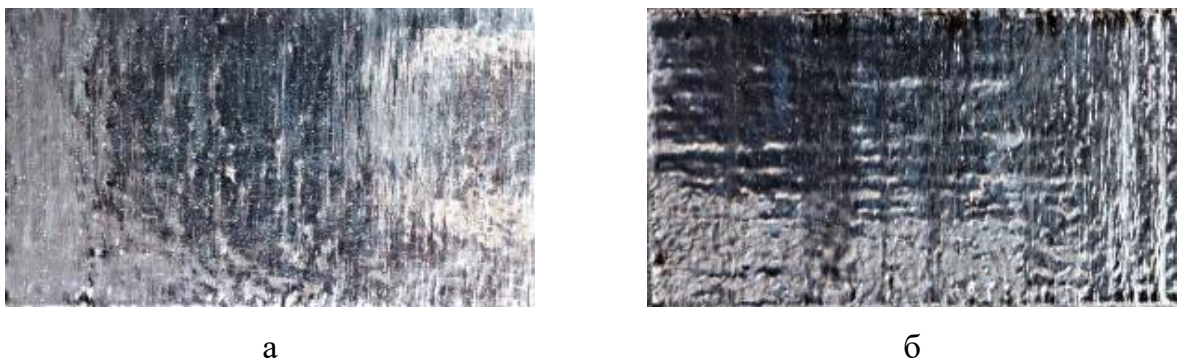


Рисунок 5.15 – Поверхность легированного слоя после лазерной обработки: а – с содержанием Cu; б – с содержанием Al

Покрытие прошло термическую обработку и представляет собой спеченную однородную массу с хорошей адгезией к титановой пластине. Нагревание лазерным лучом не позволяет однозначно интерпретировать температуру термообработки, что затрудняет сопоставление результатов термодинамического моделирования с данными РФА. Тем не менее, экспериментальное определение фазового состава методом рентгенофазового анализа (см. рисунки 5.16 и 5.17) выявило удовлетворительное соответствие данных с учетом протекания реакции.

Определение реального фазового состава покрытия после термической обработки показывает, что в системе с двумя химически активными элементами Ti и Al преобладают прямые реакции с образованием алюминидов титана, силицида титана и карбида титана (рисунок 5.16). Количество МАХ-фазы Ti_3SiC_2 оказалось на уровне следовых значений.

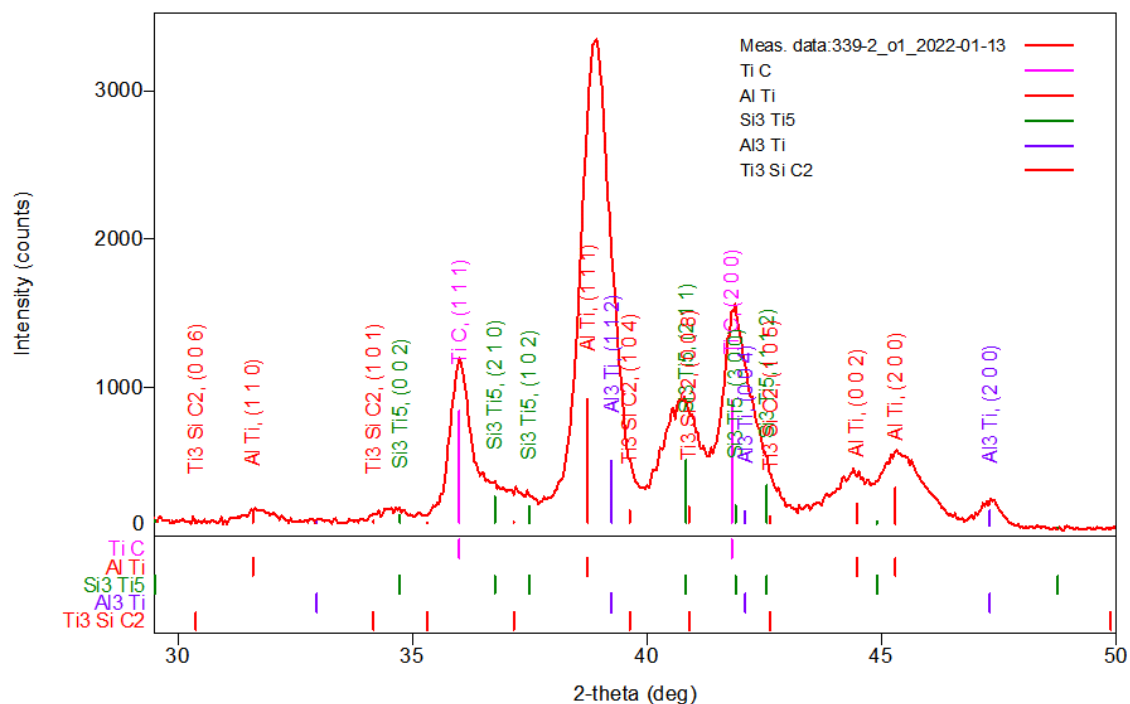


Рисунок 5.16 – Данные РФА покрытия на титане, полученного из шихты состава системы Al+SiC по технологии ХГДН, после термической обработки лазерным лучом

Данные эксперимента с добавкой меди показывают, что спеченное покрытие состоит в основном из двух фаз: купрата титана $TiCu$ и МАХ-фазы состава Ti_3SiC_2 в приблизительно равных по массе соотношениях, рисунок 5.17. В качестве примесной фазы выявлено незначительное количество силицида титана Ti_5Si_3 .

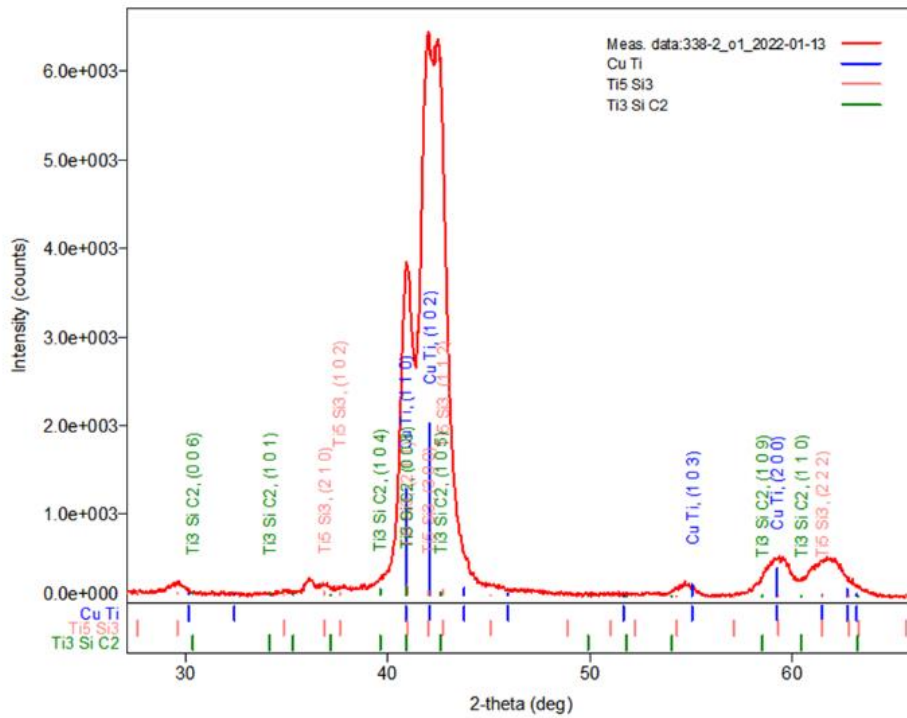
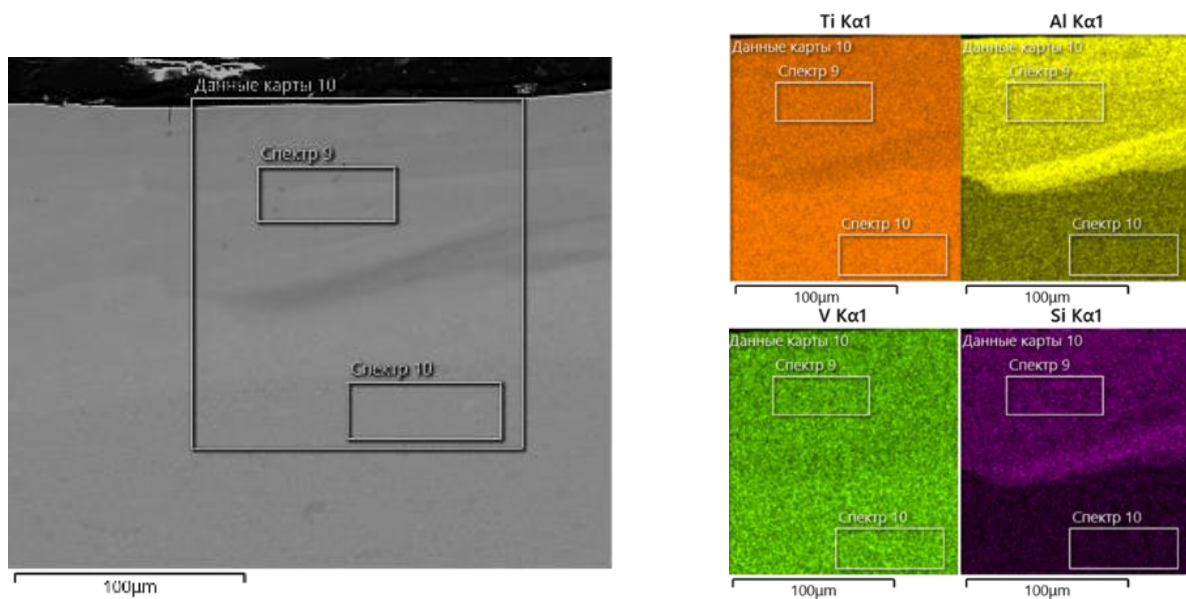


Рисунок 5.17 – Данные РФА покрытия на титане, полученного из шихты состава системы Cu+SiC по технологии ХГДН, после термической обработки лазерным лучом

На рисунках 5.18 и 5.19 представлены результаты элементного анализа, которые свидетельствуют о равномерном перемешивании компонентов прекурсорного покрытия и подложки. Толщина синтезированного слоя составляет 90–110 мкм. Граница между синтезированным слоем и основным металлом не содержит следов трещин или пор.



а

б

Рисунок 5.18 – Поперечный шлиф образца с введенной добавкой Al-SiC: а – электронное изображение области исследования, б – карта распределения элементов

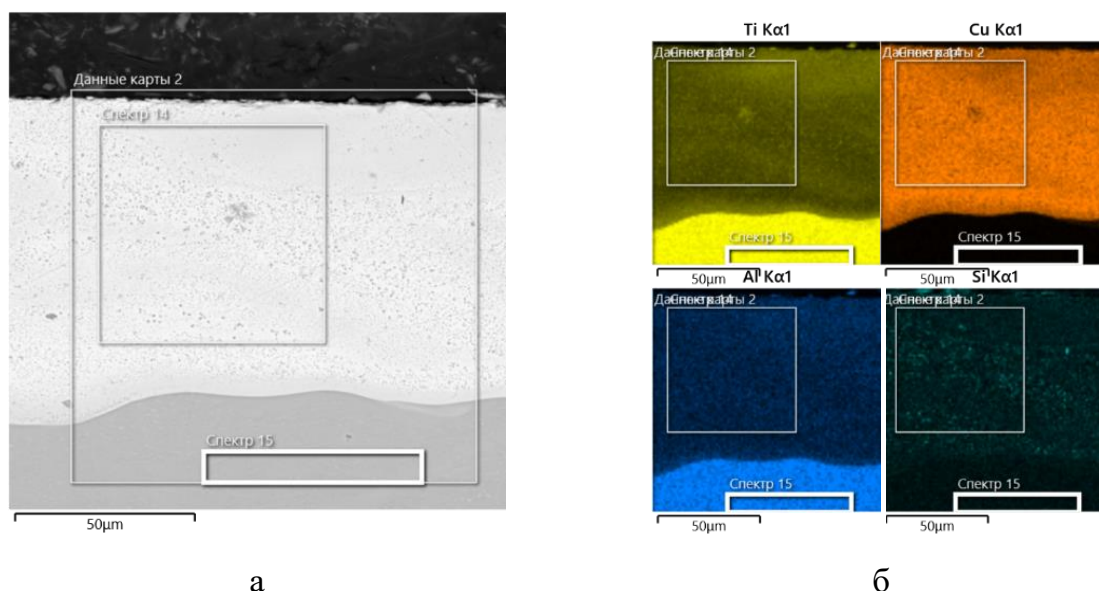


Рисунок 5.19 – Поперечный шлиф образца с введенной добавкой Cu-SiC:
а – электронное изображение области исследования, б – карта распределения элементов

В таблице 5.3 представлены составы синтезированного слоя, которые обозначены на рисунках выше.

Таблица 5.3 – Результаты элементного состава поперечных шлифов образцов после лазерной обработки

Элемент	Мас.%			
	Al-SiC		Cu-SiC	
	Спектр 9	Спектр 10	Спектр 14	Спектр 15
Cu	-	-	64,4	-
Ti	83,6	90,2	30,5	90,5
Al	11,0	5,5	2,1	5,6
V	3,9	4,2	1,5	3,9
Si	1,5	-	1,3	-

В данных результатах не представлено количественное содержание углерода, так как примененный метод не позволяет достоверно оценить его содержание, а лишь дает представление о его наличии. Но по результатам рентгеноструктурного фазового анализа его наличие несомненно, т.к. он обеспечивает образование карбида титана и формирование МАХ-фазы.

На рисунке 5.20 представлены микроснимки поперечного шлифа обработанного лазером слоя, в котором произошло перемешивание компонентов прекурсорного

покрытия и подложки. Структура слоя представляет собой матрицу с вкраплениями мелких частиц. Учитывая то, что метод рентгеноспектрального микроанализа не способен определить элементный состав высоко дисперсных включений, приходится сопоставлять результаты с рентгенофазовым анализом. Можно предположить, что основную область занимают интерметаллидные соединения, которые являются матрицей. Дисперсные элементы в виде точечных включений или вытянутых включений соответствуют карбидным соединениям и МАХ-фазе. При этом стоит отметить, что вновь образованные включения имеют значительно более мелкие размеры. Возможно, зародышами их образования стали области с повышенным содержанием карбида кремния, которые также растворились в ванне расплава, но в силу более высокой температуры плавления явились зародышами кристаллизации.

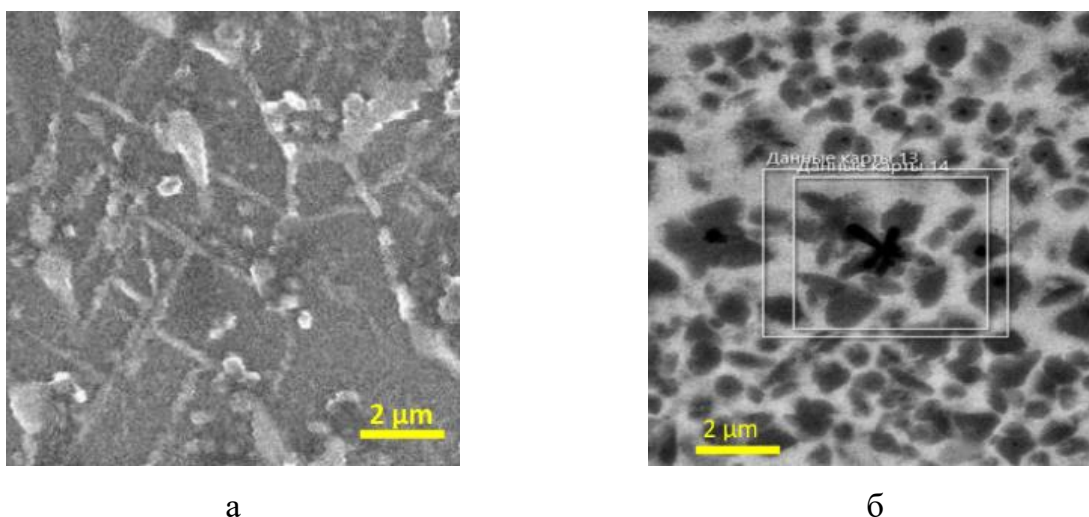


Рисунок 5.20 – Микроснимки поперечного шлифа после лазерной обработки:
а – прекурсорное покрытие Al-SiC; б – прекурсорное покрытие Cu-SiC

Полученные в работе результаты показывают, что термическая обработка путем лазерной обработки покрытия ХГДН позволяет получать новый вид композиционных покрытий с высокой адгезией к подложке и с минимальной пористостью. Подбором состава прекурсорного покрытия ХГДН можно программировать состав композиционного покрытия и управлять его эксплуатационными свойствами. Например, из шихты состава медь+карбид кремния можно получить покрытие из беспористого слоя закристаллизованного интерметаллида купрата титана, армированного удлиненными кристаллами МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , которые обладают высокой стойкостью к разрушению при изгибе и высоким сопротивлением к высокотемпературному окислению.

Выполненные расчеты по термодинамическому моделированию позволяют уйти от случайного перебора шихтового состава и сосредоточить усилия на рационализации состава шихты для ХГДН путем расчета комбинаций химически активных металлов основы (например, титана) и пластичных (но инертных) металлов.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 В системе смеси порошков для ХГДН в качестве обязательных компонентов должны присутствовать керамическое соединение с высокой абразивной способностью и высокой температурой плавления и частицы двух металлов, один из которых должен иметь высокую химическую активность относительно керамического соединения, а другой металл должен быть пластичными и образовывать устойчивые интерметаллиды с первым металлом.

2 Установлено, что при синтезировании композиционного слоя на поверхности титана возможно получить структуру с интерметаллидной матрицей, армированной карбидными соединениями.

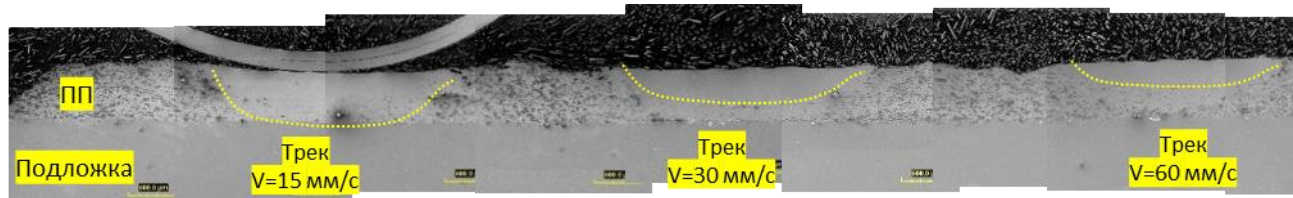
3 После лазерной обработки основную область занимают интерметаллидные соединения, которые являются матрицей. Дисперсные элементы в виде точечных включений или вытянутых включений соответствуют карбидным соединениям и МАХ-фазе. Размеры образовавшихся включений значительно мельче исходных керамических компонентов. Возможно, зародышами их образования стали области с повышенным содержанием карбида кремния, которые также растворились в ванне расплава, но в силу более высокой температуры плавления явились зародышами кристаллизации.

4 При лазерной обработке титана с прекурсорным слоем из алюминия с карбидом кремния или меди с карбидом кремния возможно синтезировать новое соединение, соответствующее МАХ-фазе Ti_3SiC_2 .

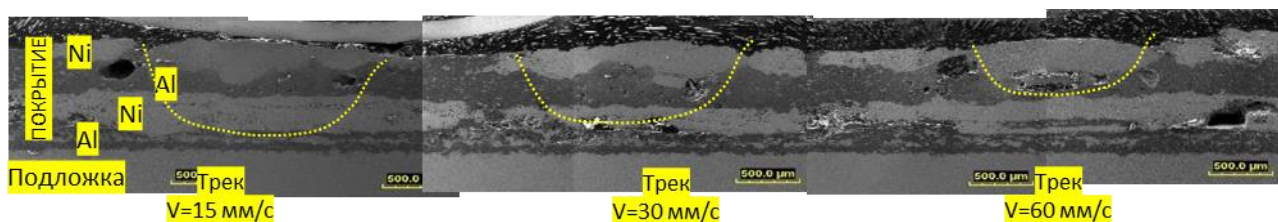
5.2 Синтез интерметаллидного слоя с применением двух и более монометаллических порошков для прекурсорного покрытия на поверхности титана и стали

Выше были подробно рассмотрены случаи формирования интерметаллидного слоя с использованием прекурсорного покрытия, состоящего из одного монометаллического порошка. Далее рассмотрим синтез интерметаллидного слоя при лазерном воздействии с

содержанием двух и более монометаллических порошков в прекурсорном покрытии. Для этого используем обработку лазером с оплавлением и без оплавления подложки. Методом ХГДН сформируем прекурсорное покрытие с гетерогенной структурой и с многослойной структурой одинакового «шихтового» состава системы Ni-Al на поверхности стали. Далее обработаем лазером при одинаковых режимах, рисунок 5.21. мощность лазера 960 Вт, диаметр пятна лазера – 2 мм.



а



б

Рисунок 5.21 – Прекурсорное покрытие с гетерогенной структурой состава 90%Ni-10%Al, обработанное лазером (единичными треками) со скоростью сканирования 15, 30, 60 мм/с: а – гетерогенная структура толщина 500 мкм; б – многослойная структура Ni-Al (stech. 90:10 мас.%) по 2 слоя (Al – 100 мкм, Ni – 250 мкм, Al – 100 мкм, Ni – 250 мкм)

После обработки лазером без оплавления подложки видно, что гетерогенное покрытие оплавляется на большую глубину, чем многослойное. При этом перемешивания компонентов в многослойном покрытии не наблюдается. Результаты рентгенофазового анализа образца с многослойной структурой прекурсорного покрытия указывают на наличие в составе следующих фаз: Ni_3Al , NiAl, Al и Ni с корундом в следах. В покрытии с гетерогенной структурой прекурсорного покрытия были обнаружены фазы Ni_3Al и Ni с корундом в следах.

Далее рассмотрим обработку поверхности из многослойного прекурсорного покрытия с оплавлением подложки. Для этого на поверхности подложки из стали сформируем прекурсорное покрытие Ni-Al (stech. 70:30 мас.%) по 2 слоя (Al – 40 мкм, Ni – 30 мкм, Al – 40 мкм, Ni – 30 мкм) и на поверхности ВТ6 прекурсорного покрытия Ni-Ti

(стех. 90:10 мас.%) по 2 слоя (Ti – 20 мкм, Ni – 50 мкм, Ti – 20 мкм, Ni – 50 мкм) (рисунок 5.22).

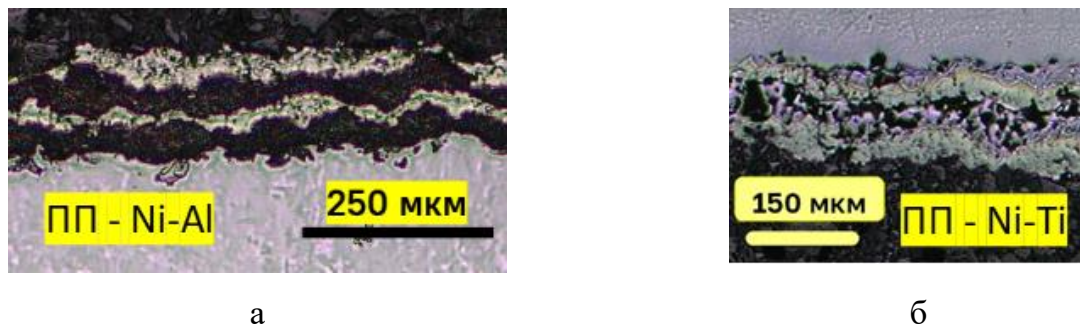


Рисунок 5.22 – Многослойное прекурсорное покрытие: а – Ni-Al (стех. 70:30 мас.%) по 2 слоя (Al – 40 мкм, Ni – 30 мкм, Al – 40 мкм, Ni – 30 мкм) на стали; б – Ni-Ti (стех. 90:10 мас.%) по 2 слоя (Ti – 20 мкм, Ni – 50 мкм, Ti – 20 мкм, Ni – 50 мкм) на VT6

Лазерная обработка выполнялась единичным треком со скоростью сканирования 15 мм/с, рисунок 5.23.

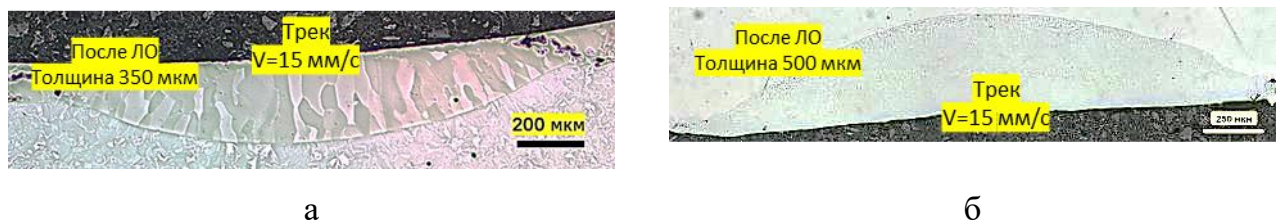


Рисунок 5.23 – Единичные треки лазера на поверхности подложки с многослойным прекурсорным покрытием. а – система Fe-Ni-Al; б – система Ni-Ti

После лазерной обработки с оплавлением подложки в синтезированном слое дефектов не наблюдается. Что подтверждает положение о том, что для формирования равномерной ванны расплава необходимо чтоб диаметр пятна лазера был больше толщины прекурсорного покрытия. Результаты элементного состава и значения микротвердости представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты определения элементного состава и микротвердости образцов после лазерной обработки

Подложка	Содержание элементов, мас.%				Микротвердость, HV
	Fe	Ti	Ni	Al	
Ст3	60	-	29	10	570
BT6	-	69	25	-	575

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1) 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 без дефектов.

2) Микротвердость никелида титана составила 575 HV. Это соответствует микротвердости, полученной при синтезе интерметаллидного слоя с применением диодного лазера. Микротвердость слоя на поверхности стали составила 570 HV, при содержании никеля 29%.

5.2.1 Введение в базовый слой Fe-Ni легирующих элементов Cr, Co, Al в виде монометаллических порошков

Сплавы с содержанием не менее 5 компонентов в эквимолярном соотношении представляют собой высокоэнтропийные сплавы. Применение лазерной обработки позволяет получить на поверхности стали слой схожего состава. Для этого в качестве подложки была использована сталь марки Сталь 20.

В работе [283] представлены режимы обработки и результаты исследования покрытия многокомпонентной системы Al-Cr-Ni-Co-Fe на подложке из стали марки Сталь 20. Покрытия были получены в два этапа – нанесение ПП и последующая лазерная обработка.

Для того чтобы оптимизировать расход разных порошков из-за их различной массы и текучести, использована схема напыления с двумя одновременно работающими дозаторами. Так как метод ХГДН характеризуется низкой температурой газового потока и отсутствием плазмы, высокотемпературные твердые материалы, такие как Cr и Co, практически невозможно напылить в чистом виде. Для этого были приготовлены смеси порошков Al-Cr и Ni-Co для первого и второго дозаторов соответственно. Опробовано несколько составов, 50% Al-50% Cr, 60% Al-40% Cr, 70% Al-30% Cr, 85% Al-15% Cr; 50% Ni-50% Co, 40% Ni-60% Co, 30% Ni-70% Co, 15% Ni-85% Co.

Для уточнения режима напыления порошков, покрытия наносились при разных температурно-скоростных параметрах (режимы 3–5 на установке «Димет-403»):

- температура газового потока 350°C и скорости газового потока до 550 м/с;
- температура газового потока 400°C и скорости газового потока до 610 м/с;
- температура газового потока 480°C и скорости газового потока до 680 м/с.

Были изготовлены шлифы для определения структуры покрытий.

Установлено, что при снижении скорости потока до 550 м/с, наблюдаются характерные волнообразные поры и очень низкая скорость роста толщины покрытия (рисунок 5.24 а).

При увеличении скорости и температуры двухфазного потока (480°C и 680 м/с) в покрытии наблюдается образование неконтролируемых наростов, связанных, по нашему мнению, с некоторым локальным перегревом покрытия. При этом покрытие становится крайне неравномерным (рисунок 5.24 б).

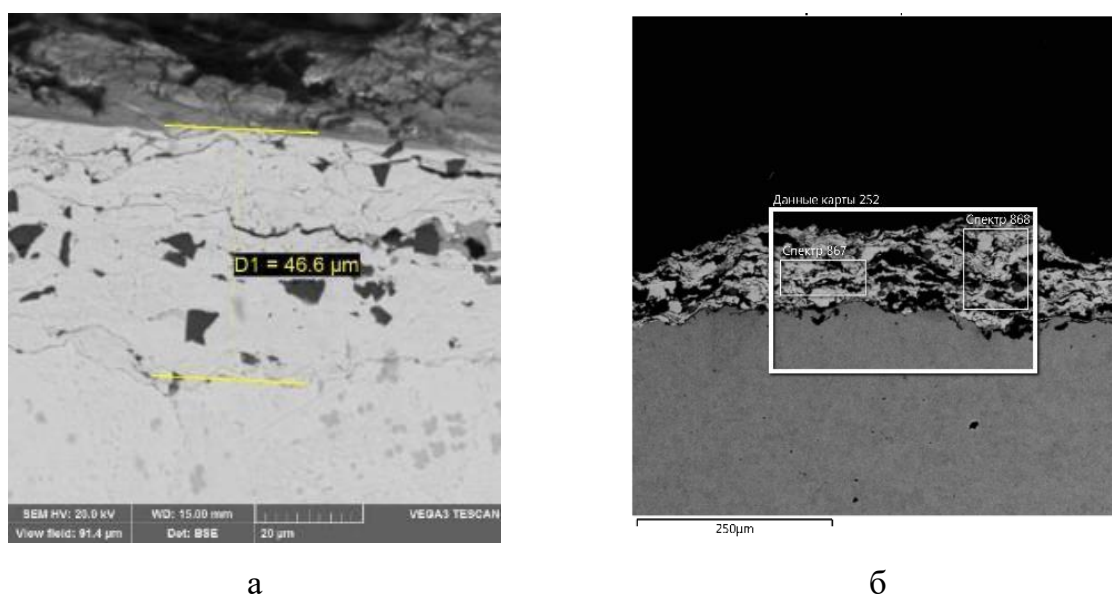


Рисунок 5.24 – Структура покрытий Al-Cr-Ni-Co в зависимости от температурно-скоростного режима напыления: а – 350°C и 550 м/с, б – 480°C и 680 м/с

Экспериментальным путем для разных дозаторов была выбрана скорость подачи порошка Al-Cr – 0,8 г/с, Ni-Co 1,1 – г/с и температурно-скоростные характеристики потока (400°C и 610 м/с). Все выбранные исследовательские составы порошковых смесей после напыления подвергались лазерной обработке с последующим анализом химического состава методом сканирующей электронной микроскопии (таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Химический состав покрытий Al-Cr-Ni-Co при различном соотношении компонентов

	50% Al-50%Cr и 50%Ni-50%Co	40% Al-60%Cr и 40%Ni-60%Co	30% Al-70%Cr и 30%Ni-70%Co	15% Al-85%Cr и 30%Ni-70%Co
Элемент	ат. %			
Al	51,80	45,60	40,80	32,97
Cr	4,22	7,56	11,86	16,63
Co	10,60	19,50	23,55	25,96
Ni	30,53	25,33	20,62	20,05

В ходе экспериментов, был выбран оптимальный состав смеси для двух одновременно работающих дозаторов: 15%Al-85%Cr и 30%Ni-70%Co. Такое соотношение компонентов объясняется тем, что даже в пластичной матрице алюминия, хром и кобальт имеют недостаточную напыляемость.

На рисунке 5.25 представлено электронное изображение шлифов прекурсорного покрытия Al-Cr-Ni-Co. На спектрах, приведенных в таблице 5.6, видно, что компоненты недостаточно равномерно распределены в покрытии.

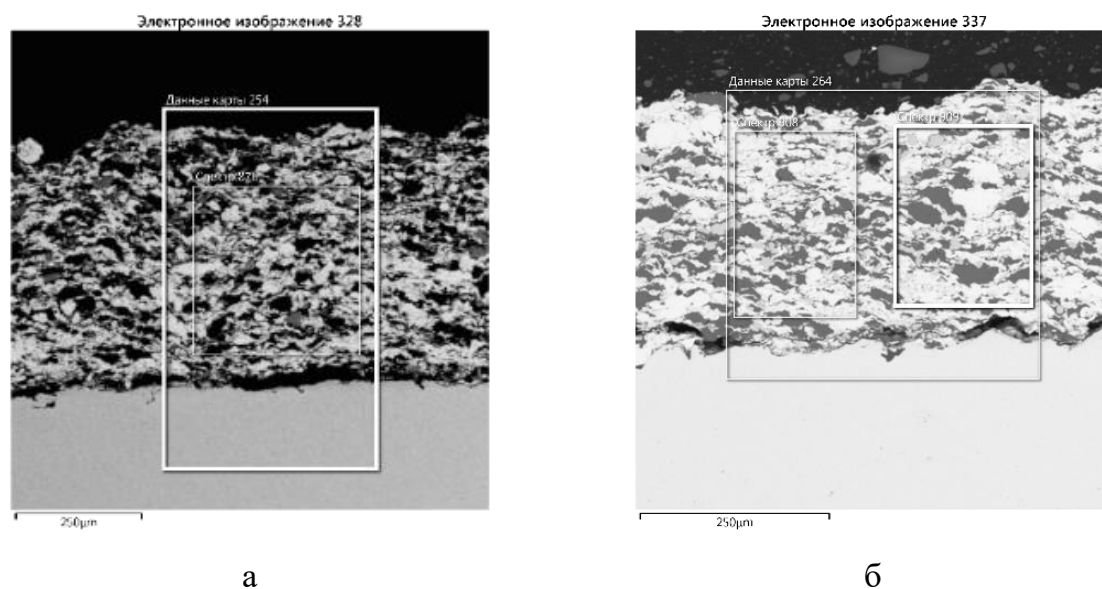


Рисунок 5.25 – Изображение прекурсорного покрытия Al-Cr-Ni-Co, полученного методом ХГДН: а – спектр 876, б – спектр 908

Тем не менее, именно это соотношение позволило получить после лазерной обработки покрытие с близким к эквимольному соотношению компонентов. Вероятно,

это можно объяснить очень низкой температурой плавления алюминия, который легко диффундирует в глубь подложки, а также частичном испарении при локальных перегревах лазером.

Таблица 5.6 – Химический состав покрытия Al-Cr-Ni-Co

Спектр 908		Спектр 876	
Элемент	ат. %	Элемент	ат. %
Al	32,97	Al	31,39
Cr	16,63	Cr	13,95
Co	25,96	Co	28
Ni	20,05	Ni	23,04

Видно, что соотношение компонентов отличаются от состава, который был в исходной смеси порошков. Это объясняется различными коэффициентами напыления порошков при одном и том же режиме напыления порошков.

В спектральной карте элементов был обнаружен поверхностно активный кислород, общим содержанием менее 5%, содержащийся в оксидной пленке алюминия. Он был исключен из расчетов, и в таблице 5.5 не представлен как элемент, не влияющий на конечное распределение.

Для лазерной обработки использовалась установка с иттербиевым волоконным лазером, мощностью до 400 Вт. Скорость сканирования – 7,0 мм/с. Изменяемый диаметр пятна лазера – 100÷500 мкм.

Применение для обработки оптоволоконного лазера позволяет значительно повысить производительность процесса за счет более широкого пятна обработки. Кроме того, он позволяет устанавливать форму и управлять распределением мощности непосредственно в пятне. Это обеспечивает более равномерное термическое воздействие в зоне обработки. Данный процесс похож на процесс лазерной закалки, отличие состоит в том, что обеспечивается расплавление поверхности подложки и происходит ее легирование.

Были проведены различные режимы проплавления прекурсорного слоя с мощностью лазера 300 и 400 Вт, с расфокусированным и не расфокусированным лазерным пучком.

Эксперименты показали, что при мощности 300 Вт происходит лишь частичное проплавление покрытия (рисунок 5.26). Это обусловлено как достаточно большой толщиной покрытия, так и тем, что алюминий интенсивно окисляется при температуре плавления и выше. Оксидная пленка обладает высокой температурой плавления (>2273 К) и не расплавляется. Эта пленка характеризуется высокой адсорбционной способностью к газам. Это особенно заметно по процентному соотношению элементов в таблице 5.6 (спектры 961, 963), где на недостающие 10% приходится чуть менее 2% примесей из стали марки Сталь 20 и примерно 8% на кислород. В итоговую таблицу эти значения не были внесены, чтобы не мешать сравнению основных элементов.

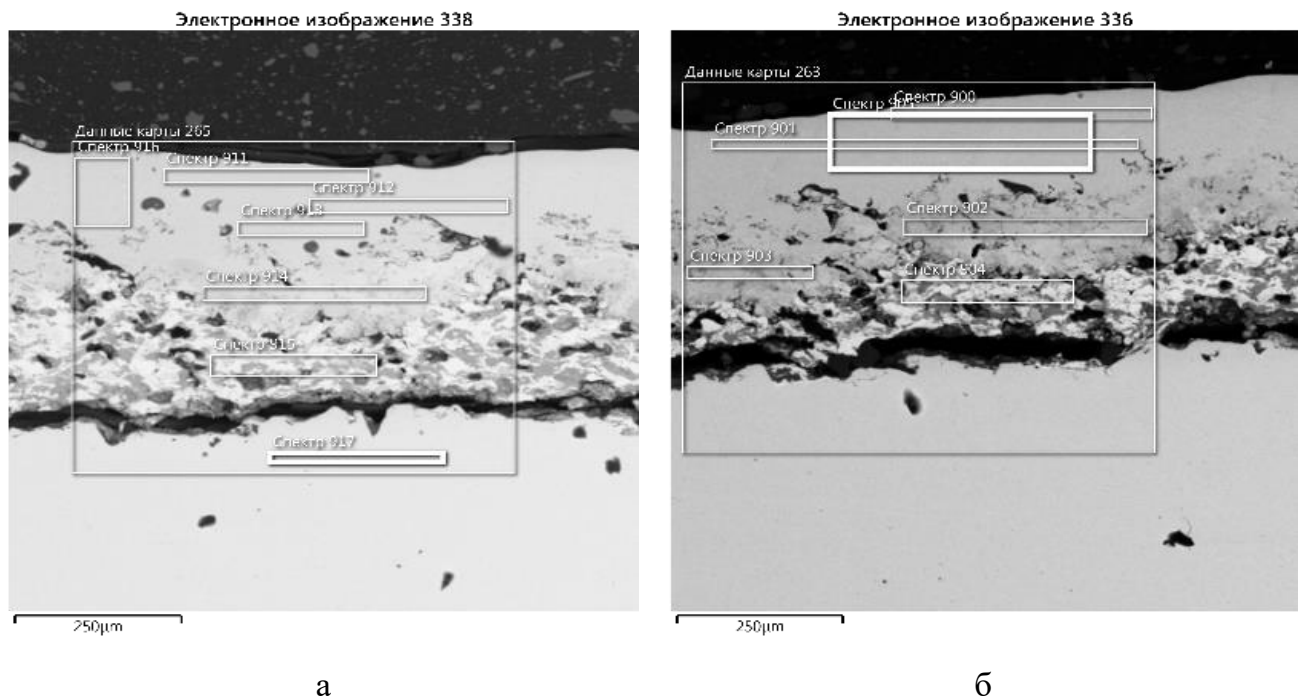


Рисунок 5.26 – Структура прекурсорного покрытия после лазерной обработки мощностью 300 Вт: а – с использованием расфокусированного лазерного пятна; б – с использованием сфокусированного лазерного пятна

Дальнейшие эксперименты по плавлению прекурсорного слоя проводились в среде аргона при мощности 400 Вт, чтобы исключить влияние образования оксидной пленки. Также были проведены исследования влияния диаметра лазерного пятна на глубину и характер проплавления.

На рисунке 5.27 представлены изображения шлифов проплавленного покрытия с расфокусированным (300 мкм) и не расфокусированным (100 мкм) лазерным пятном соответственно.

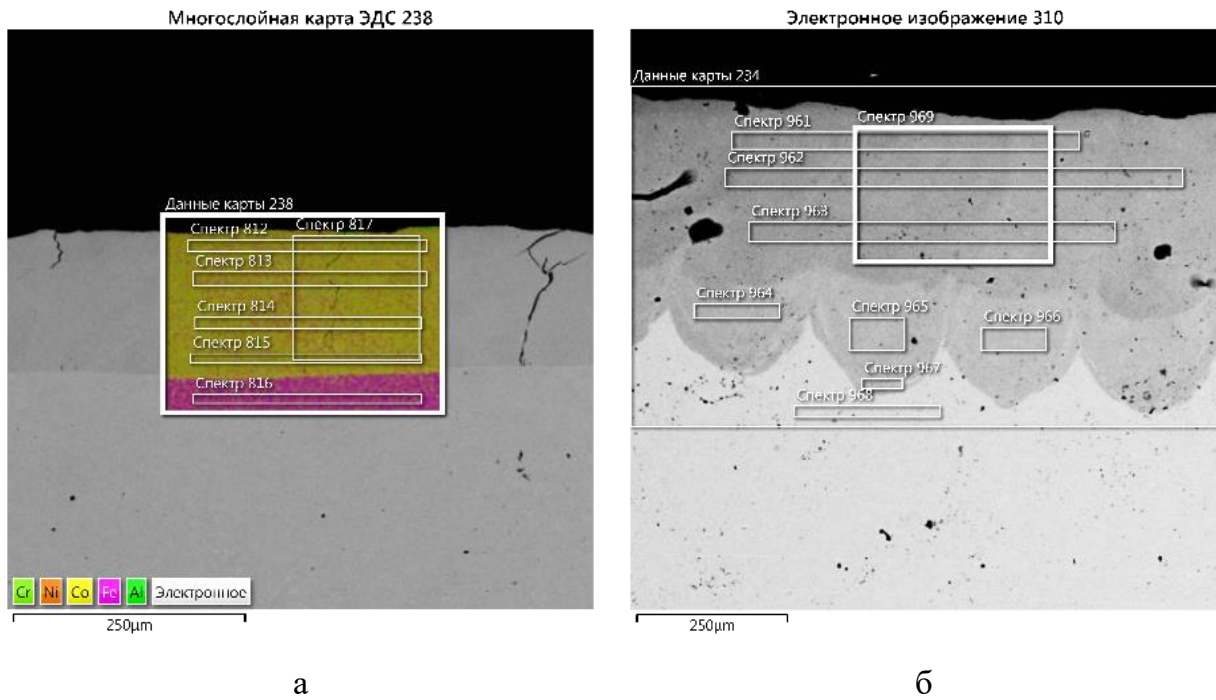


Рисунок 5.27 – Покрытие Al-Cr-Ni-Co-Fe: а – с использованием расфокусированного лазерного пятна; б – с использованием сфокусированного лазерного пятна

Видно, что при сфокусированном лазерном пятне (рисунок 5.27 б) происходит глубокое проплавление, что влечет за собой неравномерное распределение компонентов по толщине модифицированного слоя (см. рисунок 5.28). На границе подложка/покрытие (спектр 965) наблюдается значительное увеличение железа по сравнению с поверхностным слоем (спектр 961). При расфокусированном лазерном пучке граница подложка/покрытие равномерная, без характерных для предыдущего случая канавок проплава подложки. Распределение компонентов по толщине равномерное (см. рисунок 5.28).

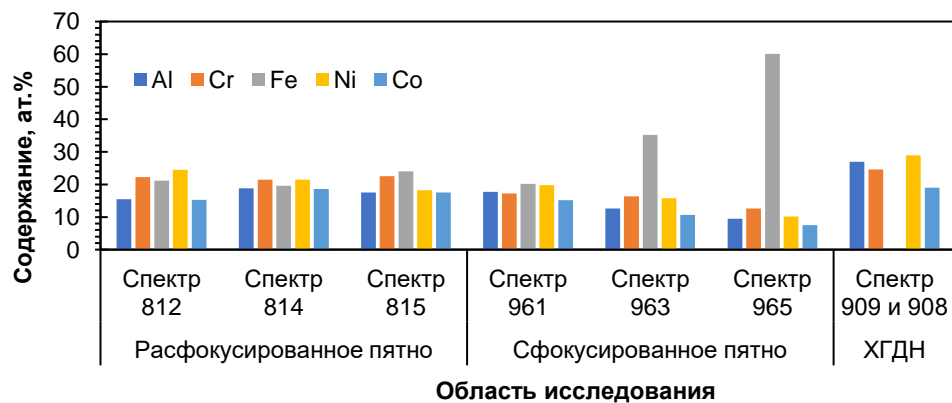


Рисунок 5.28 – Распределение элементов при сфокусированном и расфокусированном пятне лазера

В спектрах 812, 814, 815 было замечено небольшое количество примесей, порядка 1%, это элементы, которые присутствовали в качестве примесей в образцах стали марки Сталь 20.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

Представлены сравнительные результаты распределения химического состава по толщине покрытия в зависимости от режимов лазерной обработки.

Установлена зависимость химического состава покрытия от исходной порошковой композиции системы Al-Cr-Ni-Co, как после нанесения прекурсорного слоя, так и после лазерной обработки.

Экспериментально установлены режимы лазерной обработки, обеспечивающие оплавление подложки с созданием ванны расплава, в которой происходит перемешивание компонентов. Исследован профиль границы между подложкой и покрытием. Показано, что при использовании оптоволоконного лазера реализуется возможность регулировать распределение мощности в пятне. Это позволяет получать покрытия с равномерным распределением толщины расплавленного участка в одной отдельно взятой дорожке.

Варьирование составом прекурсорного покрытия и режимом обработки позволяет синтезировать на поверхности стали слой с содержанием легирующих компонентов не менее 80%.

5.3 Сравнение структуры интерметаллидного слоя при формировании его из твердой и жидкой фазы

Как известно, интерметаллидные соединения образуются при взаимодействии металлов в определенных условиях. Такими условиями являются температура, при которой происходит взаимодействие, и время.

Для сравнения способов обработки для получения интерметаллидов было исследовано два способа – термическая обработка в печи и лазерная обработка. При термической обработке в печи образование интерметаллидов осуществляется из твердой фазы по всему объему материала при выдержке с определенной температурой. При лазерной обработке интерметаллиды образуются лишь в тонком поверхностном слое. Для этого необходимо осуществить мгновенное расплавление слоя поверхности, в котором

находятся прекурсорныe компоненты. Таким образом, образование интерметаллидов осуществляется из жидкой фазы.

Стоит отметить, что указанные способы термообработки для получения интерметаллидного слоя не могут в полной мере определять наилучший способ. Это связано с тем, что они значительно отличаются с точки зрения технологичности и применимости. Конфигурация обрабатываемых изделий может не соответствовать по своим параметрам тому или иному способу.

Было выполнено исследование, при котором ставилась задача определить особенности того и другого способа. Таким образом, на поверхность подложки было нанесено прекурсорное покрытие Ni-Ti-Al₂O₃ и подвергнуто термической обработке при температуре 1100°C в течение 3 часов. Второй образец – прекурсорное покрытие из никеля сформировано на подложке из титана.

Структура прекурсорного покрытия Ni-Ti представлена на рисунке 5.29.

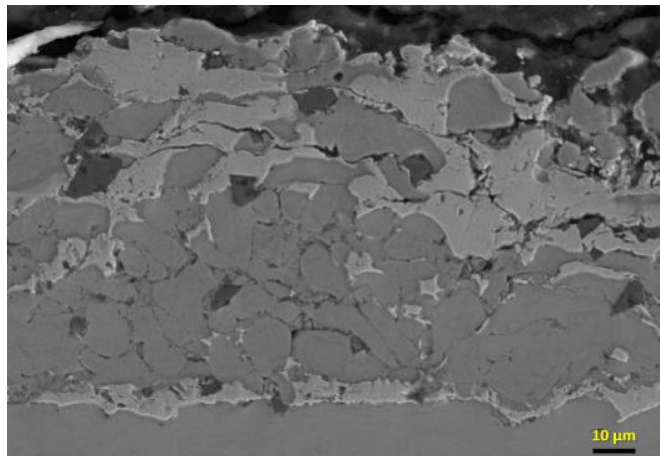


Рисунок 5.29 – Структура прекурсорного покрытия системы Ni-Ti-Al₂O₃

Прекурсорное покрытие, полученное из механической смеси порошков титана и никеля в соотношении 50/50 мас. % имеет не равномерную структуру и незначительную пористость.

Фазовый состав образца показал, что после нанесения прекурсорного покрытия методом холодного напыления не произошло фазовых превращений (таблица 5.7). Содержащийся в составе покрытия корунд является технологической добавкой в порошковую смесь для нанесения покрытия.

Таблица 5.7 – Фазовый состав образца с прекурсорным покрытием Ni-Ti после холодного напыления

Фаза		Константы решетки
Nickel, syn	Ni	3.524,3.524,3.524, 90.00,90.00,90.00
Titanium	Ti	2.951,2.951,4.683, 90.00,90.00,120.00
Corundum, syn	Al ₂ O ₃	4.760,4.760,12.993, 90.00,90.00,120.00

Применение для исследований метода дифференцирующей сканирующей калориметрии позволяет наиболее наглядно отследить температурные интервалы, в которых происходят фазовые переходы. Результаты дифференцирующей сканирующей калориметрии показали наличие нескольких пиков, которые свидетельствуют о протекании эндотермической реакции, связанной с образованием новых соединений (рисунок 5.30).

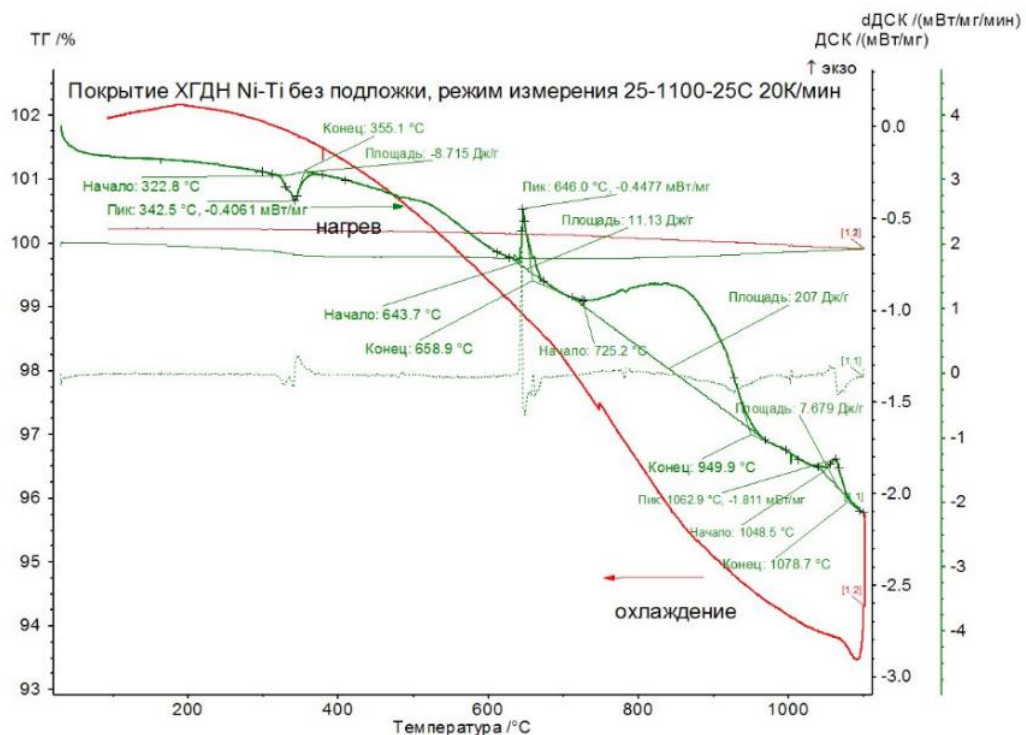


Рисунок 5.30 – Результаты дифференцирующей сканирующей калориметрии

При охлаждении до комнатной температуры никаких пиков не выявлено, что свидетельствует о том, что произошли необратимые превращения. Это подтверждается результатами рентгеноструктурного исследования термообработанного образца при

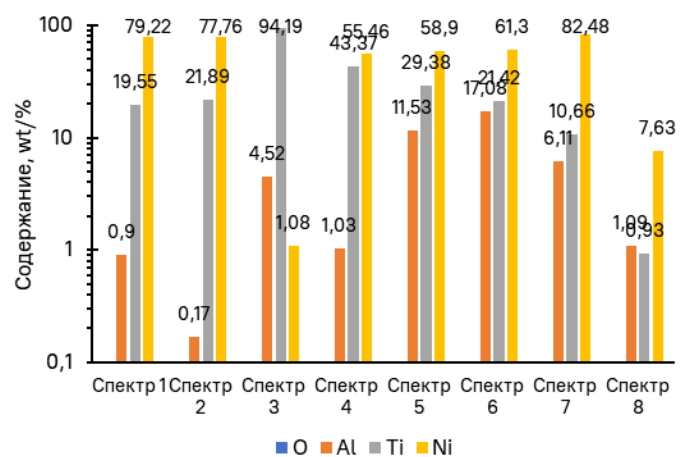
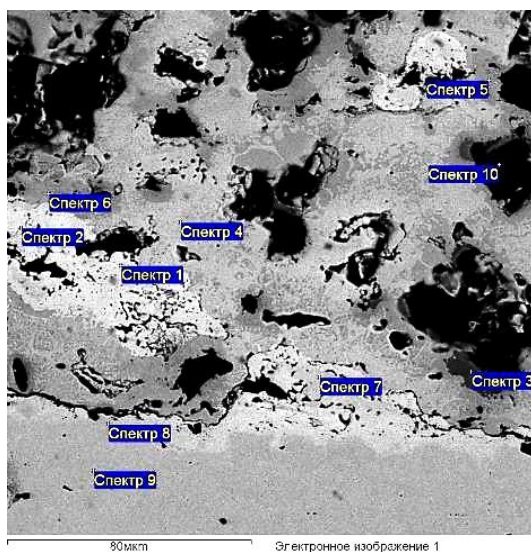
комнатной температуре (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Фазовый состав образца после термообработки при 1100°C

Фаза		Константы решетки
Nickel, syn	Ni	3.525,3.525,3.525, 90.00,90.00,90.00
Nickel Titanium	NiTi ₂	11.319,11.319,11.319, 90.00,90.00,90.00
Titanium Oxide	Ti ₂ O	2.960,2.960,4.830, 90.00,90.00,120.00
Titanium(II) Oxide	TiO	4.172,4.172,4.172, 90.00,90.00,90.00
Nickel Titanium	Ni ₃ Ti	5.092,5.092,8.297, 90.00,90.00,120.00

Из результатов рентгеноструктурного исследования видно, что после термической обработки чистого титана не осталось. Титан имеет высокую активность, и он образовал соединения с кислородом, а также с никелем. Однако в составе присутствует и чистый никель.

На рисунке 5.31 представлена микрофотография поперечного шлифа после термической обработки и результаты определения элементного состава.



а

б

Рисунок 5.31 – Результаты исследования элементного состава образца после синтеза интерметаллидного слоя из твердой фазы: а – SEM поперечного шлифа интерметаллидного покрытия после термической обработки при 1100°C; б – элементный состав

Покрытие имеет множественные поры, а также неравномерное распределение компонентов, возможно, это связано с недостаточным временем термической обработки. Как видно, в покрытии наблюдаются многочисленные поры, кроме того, результаты элементного состава показали его неравномерность.

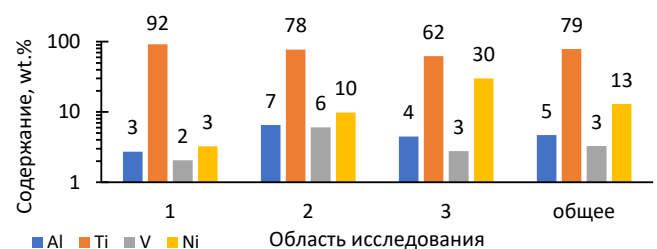
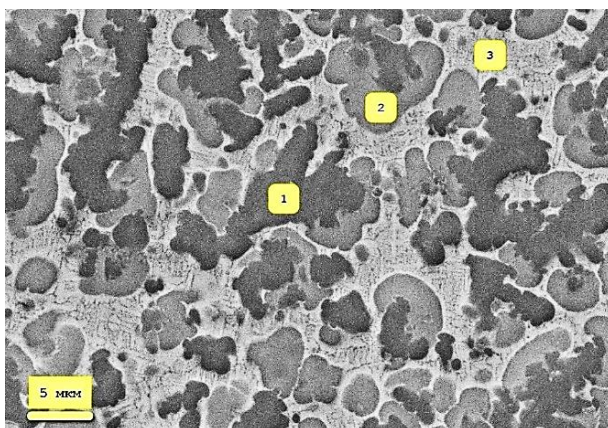
Микротвердость интерметаллидного слоя составляет 350HV. Это значительно ниже требований.

Совершенно иная картина наблюдается в структуре интерметаллидного слоя, для синтеза которого было применено лазерное воздействие (рисунок 5.32). Структура покрытия после лазерной обработки имеет равномерную структуру, трещин и пор не обнаружено.

В отличие от предыдущего образца структура интерметаллидного слоя без пор. Состав покрытия является равномерным по сечению образца, градиент состава отсутствует.

Результаты элементного состава показали, что в составе интерметаллидного слоя количество никеля значительно ниже, чем было в прекурсорном покрытии, это связано с тем, что произошло плавление титановой подложки и была образована ванна расплава. В связи с этим, удельное содержание никеля сократилось пропорционально глубине проплавления титановой подложки.

Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают полное переплавление компонентов с образованием интерметаллидов (рисунок 5.32).



а

б

Рисунок 5.32 – Результаты исследования элементного состава образца после синтеза интерметаллидного слоя из жидкой фазы: а – SEM поперечного шлифа интерметаллидного покрытия после термической обработки при 1100°C; б – элементный состав

Темные участки на снимке соответствуют области с повышенным содержанием титана, а светлые – никеля.

Результаты фазового анализа показали наличие фаз NiTi и NiTi₂ (рисунок 5.33). Фаз, соответствующих исходным металлическим компонентам, выявлено не было.

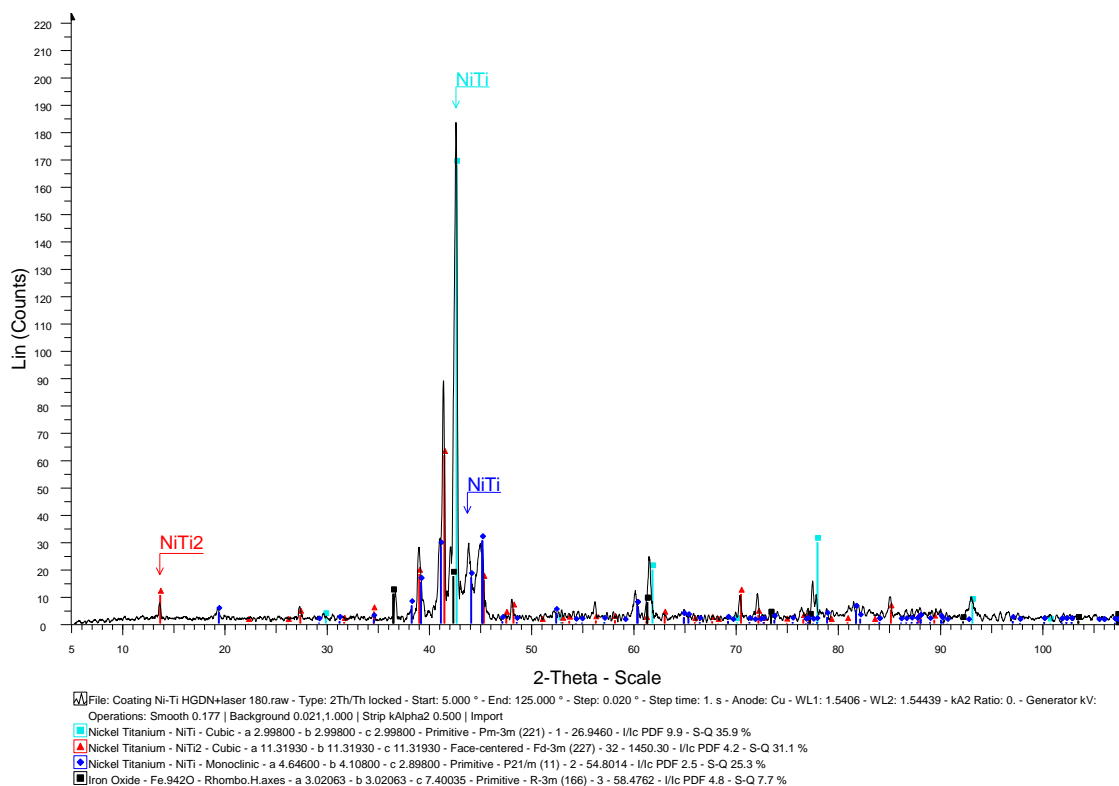


Рисунок 5.33 – Рентгенограмма образца с прекурсорным покрытием Ni-Ti-Al₂O₃ после лазерной обработки

Микротвердость интерметаллидного слоя составляет 610 HV.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

1 Представленные результаты исследования демонстрируют, что применение поверхностной лазерной обработки позволяет создавать покрытия с равномерным составом.

2 Использование частиц Al₂O₃ в качестве упрочняющего компонента не является эффективным в силу того, что при лазерной обработке корунд расплавляется и не вступает в реакцию с остальными компонентами, а поднимается на поверхность ванны расплава. Таким образом на упрочнение поверхностного слоя корунд влияния не оказывает, но его введение позволяет стабилизировать процесс напыления, как рекомендуется при реализации технологии ХГДН. Использование корунда в виде технологической добавки в данном случае допустимо.

3 Синтез интерметаллидов из жидкой фазы более эффективный, т.к. обеспечивается более равномерное распределение компонентов, снижение пористости и обеспечивается связь с подложкой на уровне химического взаимодействия, что увеличивает адгезию. Микротвердость интерметаллидного слоя составляет 610 HV.

5.4 Результаты испытаний покрытий

Для определения эксплуатационных характеристик синтезированных слоев были проведены сравнительные испытания на трение и коррозию. Были установлены интенсивность изнашивания и коэффициент трения интерметаллидного слоя Ti-Ni армированного WC на поверхности VT6. Была определена стойкость к сухому трению и гидроабразивному износу интерметаллидного слоя Ti-Ni и Ti-Al на VT6 и Fe-Al на Ст3 Fe-Ni на Ст3, а также проведены электрохимические исследования.

5.4.1 Трибологические испытания композиционного интерметаллидного слоя на основе системы Ni-Ti

Для определения характеристик износостойкости интерметаллидного слоя Ni-Ti на поверхности титана VT6 были проведены сравнительные испытания. Испытания проводились с охлаждением образцов для следующих материалов: образец без покрытия (VT6), образец с интерметаллидным слоем Ni-Ti и наплавленное высокотвердое покрытие на основе WC-Co, полученное из коммерчески реализуемого порошка фирмы «Höganäs».

Средняя микротвердость покрытия WC-Co составляет 1550 HV, а Ni-Ti – 610 HV.

Результаты исследования интенсивности изнашивания носят сравнительный характер и показывают, в первую очередь, относительные значения.

Для испытаний были определены следующие пары трения:

- 1) покрытие на основе WC-Co – покрытие на основе WC-Co;
- 2) покрытие на основе Ni-Ti – покрытие на основе Ni-Ti;
- 3) VT6 – VT6.

Сравнительные испытания проводились при линейной скорости от 0,2 м/с до 0,4 м/с и удельной нагрузкой 4,3 МПа. Следов схватывания на поверхности образцов после

испытаний при нагрузке 4,3 МПа не отмечено. Результаты исследования интенсивности изнашивания представлены на рисунке 5.34.

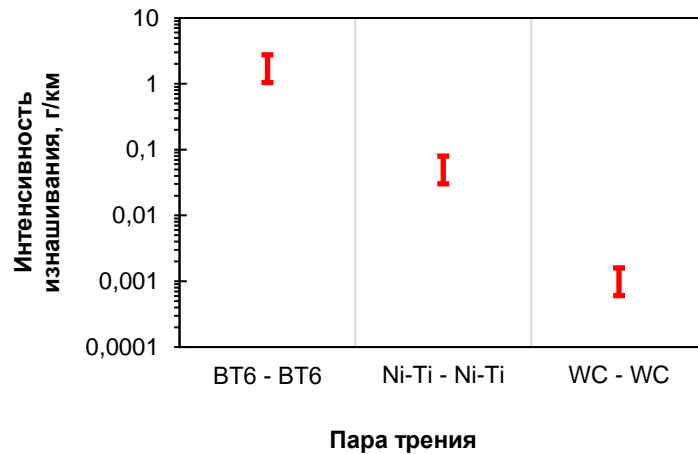


Рисунок 5.34 – Результаты исследования интенсивности изнашивания при удельной нагрузке 4,3 МПа и линейной скорости от 0,2 м/с до 0,4 м/с

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 VT6 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 интерметаллидного слоя на основе Ni-Ti было сформировано композиционное покрытие с введением в матрицу Ni Ti упрочняющих частиц WC до 30%. Это обеспечивает повышение микротвердости покрытия системы Ni Ti в два раза, до 1200HV, что снижает интенсивность изнашивания, рисунок 5.35.

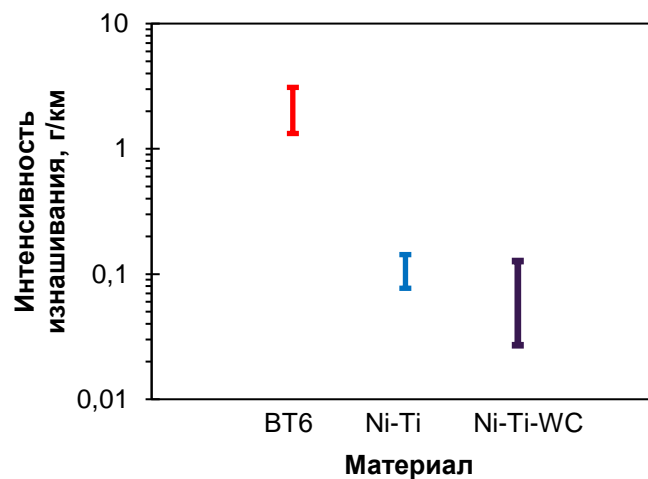


Рисунок 5.35 – Результаты исследования интенсивности изнашивания при удельной нагрузке 6,5 МПа и линейной скорости от 0,2 м/с до 0,4 м/с

Кроме того, введение армирующего компонента устраняет эффект схватывания и разброс значений интенсивности изнашивания уменьшается. Введение карбида вольфрама в диапазоне от 3% до 30% позволяет понизить интенсивность изнашивания поверхности титана до 80 раз (рисунок 5.35), при этом значения коэффициента трения в процессе испытания имеют более монотонный характер в отличие от ВТ6, рисунок 5.36, но несколько выше чем у исходного покрытия TiNi.

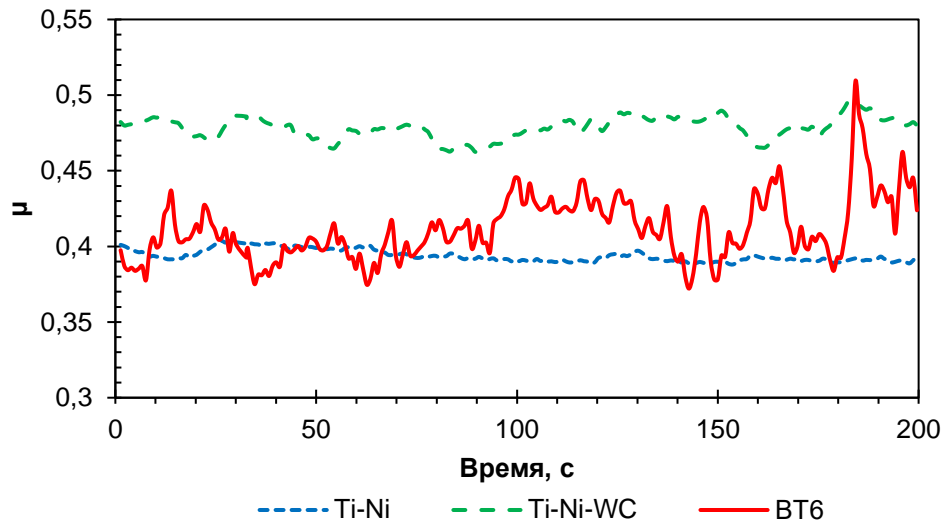


Рисунок 5.36 – Сравнительные значения коэффициента трения при удельной нагрузке 6,5 МПа и линейной скорости от 0,2 м/с до 0,4 м/с

Повышение коэффициента трения связано с тем, что в пластичной матрице из Ni-Ti присутствует высокотвердый WC в виде дисперсных упрочнений и при трении поверхностей происходит его отделение. Из рисунка видно, что у ВТ6 коэффициент трения имеет неравномерное распределение (не стабильный) в отличие от интерметаллида и композиционного слоя. Это связано с высокой схватываемостью титана при трении.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

Результаты исследования показали эффективность введения армирующего компонента для снижения интенсивности изнашивания. 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.

5.4.2 Оценка стойкости к сухому трению и гидроабразивному износу

Для определения влияния синтезированного интерметаллидного и аустенитного слоя на стойкость к сухому трению и гидроабразивному износу были изготовлены образцы с покрытиями – Ni-Ti и Al-Ti, толщиной 80 мкм, на поверхности титанового сплава ВТ6 и Fe-Al и Fe-Ni, толщиной 80 мкм, на поверхности Ст3. Испытания проводились согласно методике, описанной в разделе 2.6.11 и 2.6.12.

На рисунке 5.37 представлены результаты испытания.

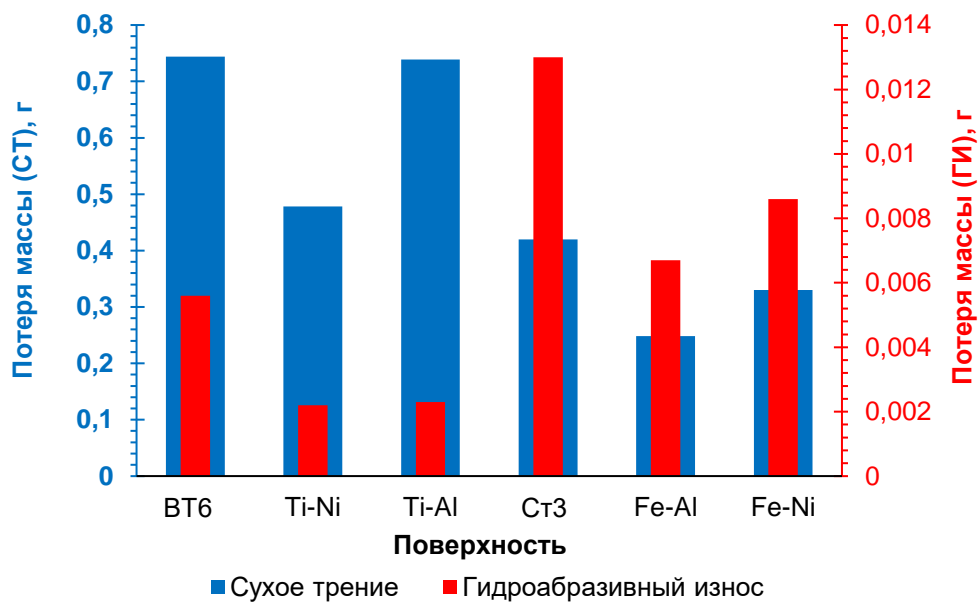
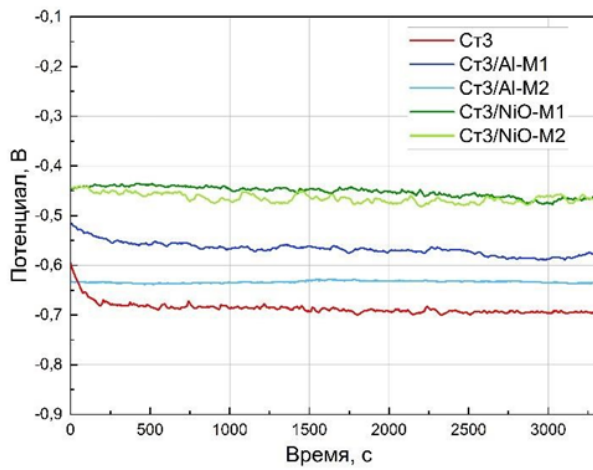


Рисунок 5.37 – Результаты испытания модифицированного слоя Ni-Ti и Al-Ti на поверхности титанового сплава ВТ6, а также Fe-Al и Fe-Ni на поверхности Ст3 состава на стойкость к сухому трению (СТ) и гидроабразивному износу (ГИ)

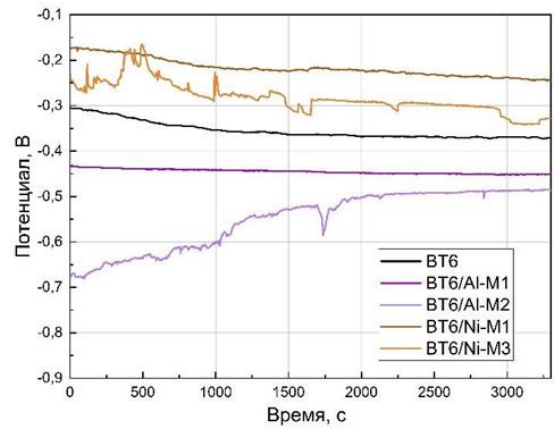
5.4.3 Результаты электрохимических исследований

В работе была проведена потенциодинамическая анодная поляризация образцов покрытий Ni-Ti и Al-Ti, толщиной 80 мкм, на поверхности титанового сплава ВТ6 и Fe-Al и Fe-Ni, толщиной 80 мкм, на поверхности Ст3 и материалов их подложек в 15%-ном растворе хлорида натрия при температуре 40°C.

Результаты измерения потенциалов коррозии исследуемых образцов представлены на рисунке 5.38.



а

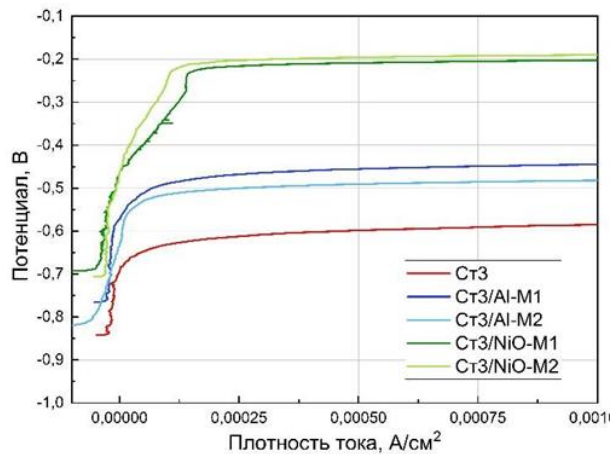


б

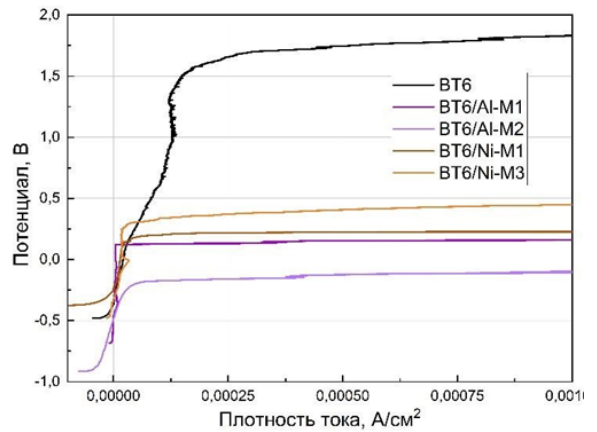
Рисунок 5.38 – Потенциалы коррозии исследуемых образцов: а – на поверхности Ст3, б – на поверхности VT6

Из графиков, представленных на рисунке, видно, что потенциал каждого из исследуемых образцов в течение последних 20 минут съемки не превышает интервал погрешности эксперимента в ± 30 мВ, а это значит, что к моменту начала процесса анодной поляризации потенциал можно считать установившимся и принимать его значение за потенциал коррозии $E_{кор}$.

На рисунке 5.39 представлены поляризационные кривые в координатах потенциал – плотность тока, полученные в ходе проведения линейной анодной поляризации исследуемых образцов.



а



б

Рисунок 5.39 – Поляризационные кривые, полученные на исследуемых образцах: а – на поверхности Ст3, б – на поверхности VT6

Для последующего расчета теоретических скоростей коррозии по описанной выше методике поляризационные кривые в линейных координатах были перестроены в поляризационные кривые в логарифмических координатах, которые представлены на рисунке 5.40.

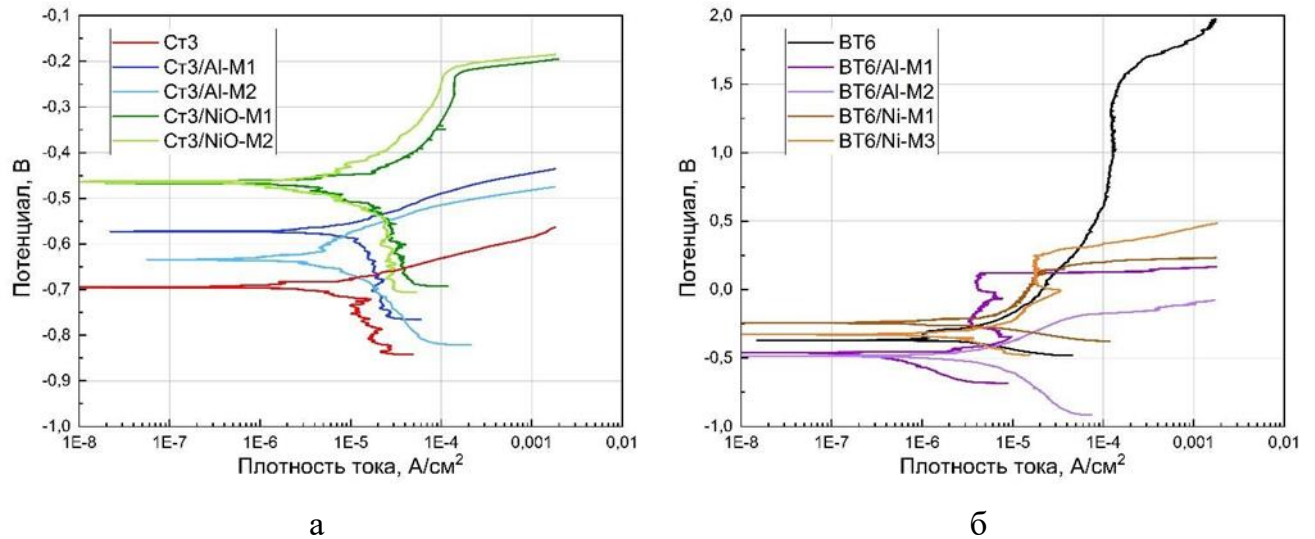


Рисунок 5.40 – Поляризационные кривые в логарифмических координатах, полученные на исследуемых образцах: а – на поверхности Ст3, б – на поверхности VT6

Результаты всех электрохимических замеров и последующих расчетов коррозионных характеристик представлены на рисунке 5.41.

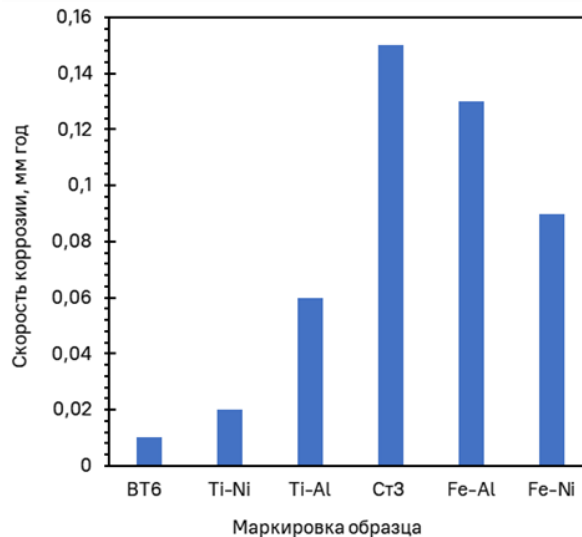


Рисунок 5.41 – Результаты электрохимических исследований

Результаты электрохимических исследований показали, что металлические покрытия, нанесенные на VT6, и сам материал подложки – сплав VT6 обладают высокой

коррозионной стойкостью по сравнению с образцами подложки из Ст3 и всех покрытий, нанесенных на Ст3.

По полученным результатам потенциалов коррозии, скоростей коррозии и по поляризационным кривым видно, что среди покрытий, нанесенных на подложку из Ст3, образцы с покрытием Fe-Ni показывают самые высокие коррозионные свойства. Их потенциалы имеют самые положительные значения в ряду покрытий на Ст3 и приблизительно равны -465 мВ, а их скорости коррозии имеют самые низкие значения. Относительно образцов с покрытием Fe-Ni образцы с покрытием Fe-Al на Ст3 имеют чуть более высокую скорость коррозии равную $\approx 0,12-0,14$ мм/год. Скорость коррозии подложки Ст3 имеет самое высокое значение и равна $0,1455$ мм/год.

В покрытиях Ni-Ti и Al-Ti, нанесенных на подложку из ВТ6, наблюдается другая картина. Материал самой подложки – титановый сплав ВТ6 – показывает наилучшую стойкость к коррозии. Это видно на поляризационной кривой (черная кривая) – материал пассивируется в исследуемой среде в широком интервале потенциалов, пробой пассивной пленки и образование стабильных питтингов происходит при потенциале 1527 мВ. Также сплав ВТ6 обладает самой низкой скоростью коррозии, которая равна $0,0098$ мм/год, что позволяет сделать вывод о том, что материал подложки ВТ6 показывает самую высокую коррозионную стойкость.

Образцы покрытий Al и Ni на сплаве ВТ6 также проявляют пассивность – на поляризационных кривых наблюдаются плато, которые показывают область пассивности образцов в исследуемой среде, после чего происходит пробой пассивной пленки, который характеризуется резким увеличением плотности тока. Это говорит нам о повышенных коррозионных свойствах покрытий, однако коррозионные свойства Al и Ni на ВТ6 намного слабее по сравнению с коррозионной стойкостью самой подложки ВТ6. Если сравнивать стойкость к коррозии покрытий Al и Ni на ВТ6 между собой, то можно отметить, что образцы Ti-Ni имеют более низкую скорость коррозии приблизительно равную $0,021-0,028$ мм/год по сравнению с образцом Ti-Al, скорость коррозии которого равна $0,057$ мм/год.

На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что модифицированные Al и Ni слои способны обеспечить защиту поверхности Ст3 от коррозии, а покрытия Al и Ni, нанесенные на ВТ6, в среде хлорида натрия не позволяют повысить коррозионные свойства сплава ВТ6. Материал подложки Ст3 в ряду всех исследованных образцов в

модельной среде имеет самую низкую стойкость к коррозии, а материал подложки сплав ВТ6 показывает самую высокую коррозионную стойкость среди исследованных образцов.

З а к л ю ч е н и е п о р а з д е л у

В результате проведенных испытаний были получены сведения о коррозионных и трибологических свойствах металлизационных покрытий.

Показатели никелевого покрытия, нанесенного на титан марки ВТ6:

- потеря массы основного металла при сухом трении – 1,2 г
- потеря массы с покрытием при сухом трении – 0,48 г
- потеря массы при гидроабразивном износе – 0,0022 г
- скорость коррозии – 0,02 мм/год

Показатели алюминиевого покрытия, нанесенного на титан марки ВТ6:

- потеря массы основного металла при сухом трении – 0,86 г
- потеря массы с покрытием при сухом трении – 0,74 г
- потеря массы при гидроабразивном износе – 0,0023 г
- скорость коррозии – 0,06 мм/год

Показатели алюминиевого покрытия, нанесенного на сталь марки Ст3:

- потеря массы основного металла при сухом трении – 0,41 г
- потеря массы с покрытием при сухом трении – 0,25 г
- потеря массы при гидроабразивном износе – 0,0067 г
- скорость коррозии – 0,13 мм/год

Показатели никелевого покрытия, нанесенного на сталь марки Ст3:

- потеря массы основного металла при сухом трении – 0,34 г
- потеря массы с покрытием при сухом трении – 0,33 г
- потеря массы при гидроабразивном износе – 0,0086 г
- скорость коррозии – 0,09 мм/год

Показатели титана марки ВТ6:

- потеря массы основного металла при сухом трении – 1,08 г
- потеря массы с покрытием при сухом трении – 0,74 г
- потеря массы при гидроабразивном износе – 0,0056 г
- скорость коррозии – 0,01 мм/год

В качестве дополнительных испытаний рекомендуется проведение металлографических исследований, оценка толщины и величины адгезии, а также коррозионные испытания с выдержкой в агрессивной среде.

5.5 Выводы по Главе 5

1 Показано, что с применением прекурсорного покрытия из монометаллических порошков алюминия и никеля, а также добавление керамической компоненты при лазерной обработке возможно синтезировать композиционный слой. При этом керамическая компонента, например, WC, SiC, B₄C 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:

- 1.1 процесс взаимодействия армирующей компоненты с материалом матрицы обеспечивает более эффективное упрочнение, так как при этом в обработанном слое формируется новая упрочняющая фаза сложной формы с большой площадью поверхности, чем у исходных дисперсных частиц осколочной формы;
- 1.2 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;
- 1.3 при использовании в качестве армирующей компоненты 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;
- 1.4 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.

2. Установлены технологические режимы, обеспечивающие получение защитного покрытия на титане с высокой адгезионной прочностью толщиной до 500 мкм из жидкой фазы композиционного интерметаллидного слоя Ti-Ni-WC при воздействии оптоволоконного лазера мощностью от 800 Вт до 1000 Вт, скорость сканирования 15 мм/с.
3. Результаты испытаний синтезированных слоев на поверхности стали и титана показали, что:
 - 3.1 применение защитного слоя, легированного алюминием на поверхности Ст3, обеспечивает повышение стойкости сухому трению в два раза;
 - 3.2 применение защитного слоя, легированного никелем на поверхности ВТ6 обеспечивает повышение стойкости к гидроабразивному износу более чем в два раза;
 - 3.3 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;
 - 3.4 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.

ГЛАВА 6

ПОЛУЧЕНИЕ АДДИТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ХОЛОДНОМ НАПЫЛЕНИИ
(3D-МАТЕРИАЛЫ)

Анализ результатов описанных выше, в части формирования покрытия методом ХГДН и синтеза интерметаллида при ТО из смеси монометаллических порошков, позволяет интерпретировать их к подходу формирования аддитивного материала. Применение метода ХГДН обеспечивает создание объемных материалов на основе легкоплавких монометаллических и керамических порошков не ограниченного размера и с достаточно высокой производительностью при этом исключает протекание химических реакций в процессе переноса. Это значительно упрощает последующую операцию по синтезу интерметаллида из твердой фазы. Положительные стороны подхода создания аддитивного материала методом ХГДН и последующая его ТО, с синтезом композиционной интерметаллидно-керамической структуры, позволит создавать материалы с высокой стойкостью к коррозии при высоких температурах и низким удельным весом. Высокая доля керамической составляющей в интерметаллидной матрице может быть достигнута в результате взаимодействия карбидной фазы с чистым титаном при ТО. Поэтому для эффективного образования новых керамических фаз необходимо выбирать состав прекурсорного материала таким образом, что в процессе ТО происходило полное превращение и исходных компонентов оставался минимум.

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 B₄C обеспечит образование TiB₂ и TiC при температуре около 900°C, что меньше температуры плавления титана и B₄C, при этом образуется новое соединение по следующей реакции $3Ti + B_4C = TiC + 2TiB_2$ [284–286].

В качестве исходных порошковых материала использован порошок никеля, титана, алюминия, карбида бора, двуокиси циркония никелированный.

Перед нанесением были изготовлены следующие составы механических смесей порошков:

80% (90%Ni+10% Al)+20%ПДЦН, мас.%

80%(50% Ti+50% Al)+20%В₄С, мас.%.

Для исследования порошковых материалов и получения функциональных покрытий использовалось технологическое оборудование:

- «Димет-403» – для нанесения прекурсорного покрытия методом холодного газодинамического напыления;
- Печь вакуумная Nabertherm.

6.1 Изготовление аддитивных образцов систем Ti-Al и Ni-Al

С применением метода ХГДН были изготовлены объемные образцы с композиционной структурой на основе систем Ni-Al и Ti-Al с дополнительным введением армирующего компонента [287].

В результате термической обработки должна образоваться интерметаллидная матрица, армированная неметаллическими твердыми компонентами, что позволит увеличить твердость материала.

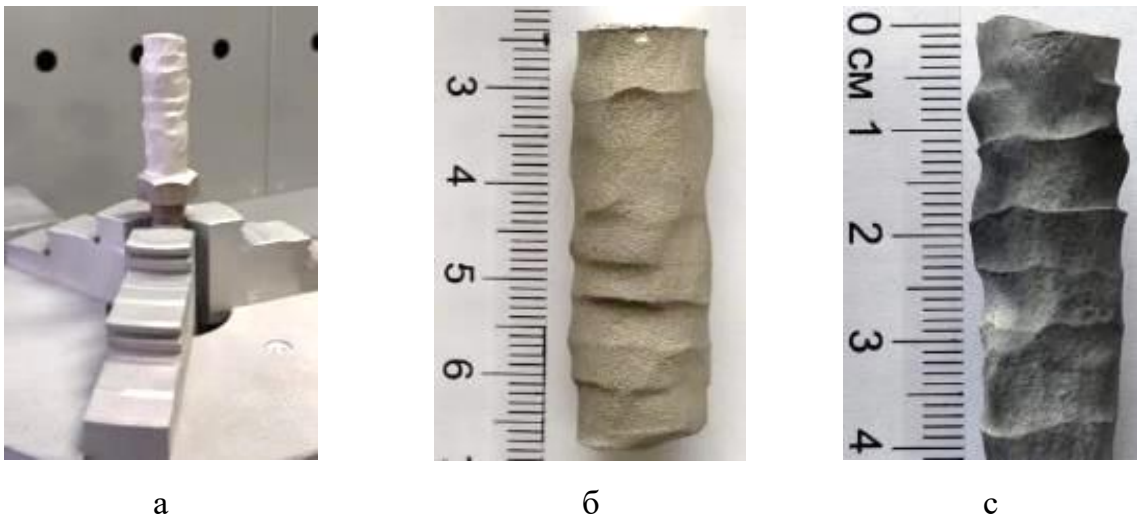
Режимы нанесения покрытий, температура и скорость потока указаны в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Режимы нанесения порошка

	Состав	Скорость, м/с	Температура, °С	Расход порошка, г/с
1	80% (90%Ni+10% Al)+20%ПДЦН	660	540	0,7
2	80%(50% Ti+50% Al)+20%В ₄ С	625	460	0,7

Создание объемного объекта по 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. Однако это требует значительных финансовых затрат. В данном примере автоматизация заключалась в использовании специального устройства с установленной платформой с плоской поверхностью в виде болта, обеспечивающего

равномерное вращение, при этом оператор контролировал направление роста материала, переносимого сверхзвуковым потоком при ручном управлении (рисунок 6.1).



а

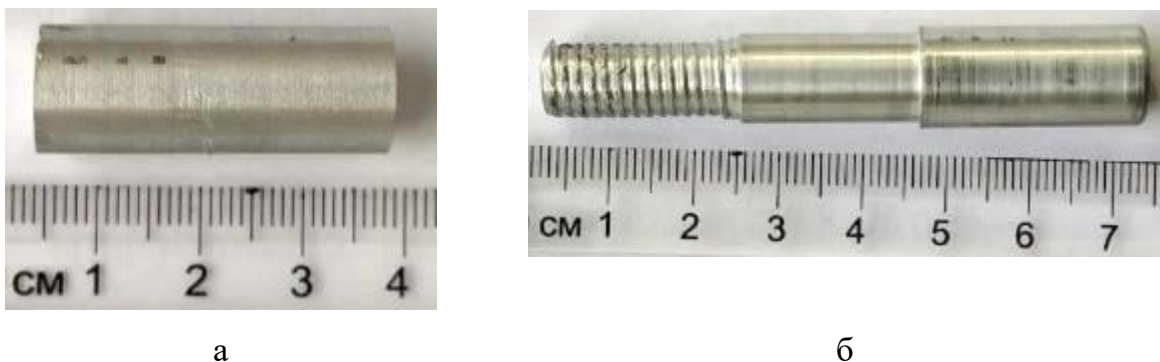
б

с

Рисунок 6.1 – Применение технологии CSAM.

а – процесс создания образца; б – образец из порошка 80% (90%Ni+10%Al)+20%ПДЦН;
в – образец из порошка 80%(50%Ti+50%Al)+20%B₄C

После выращивания образцов они были обработаны на токарном станке. Образец из алюминид никеля был обработан в виде цилиндра до диаметра 12 мм, рисунок 6.2 а, а образец из алюминид титана также был обработан в виде цилиндра с дополнительно нарезанной резьбой, рисунок 6.2 б. Таким образом показано, что метод холодного напыления 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.



а

б

Рисунок 6.2 – Образцы CSAM после механической обработки:

а – алюминид никеля; б – алюминид титана

Далее образцы были термически обработаны при режимах, представленных в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Режимы термообработки

Состав	Температура, °С	Время, ч
80% (90%Ni+10%Al)+20%ПДЦН	1200	2
80%(50%Ti+50%Al)+20%B ₄ C	1100	3

Визуальный контроль образцов после ТО выявил следующее: у образца на основе алюминид никеля не произошло изменений линейных размеров (рисунок 6.3 а); на образце из алюминид титана (рисунок 6.3 б) были зафиксированы отклонения линейных размеров в сторону уменьшения, резьба потеряла профиль. Это связано с изменением плотности материала. Этому следует уделить дополнительное внимание при реализации данного подхода.



Рисунок 6.3 – Образцы CSAM после ТО:
а – алюминид никеля; б – алюминид титана

Кроме того, в явной форме проявились концентрические пояса, которые являются следствием послойного роста в процессе выращивания образца.

Для исследования структуры образца были изготовлены шлифы и исследована структура, состав, микротвердость.

В образце алюминид никеля произошло практически полное взаимодействие никеля и алюминия в результате чего образовалось соединение Ni₃Al. Рентгенограмма представлена на рисунке 6.4, в таблице 6.3 показано ориентировочное содержание фаз.

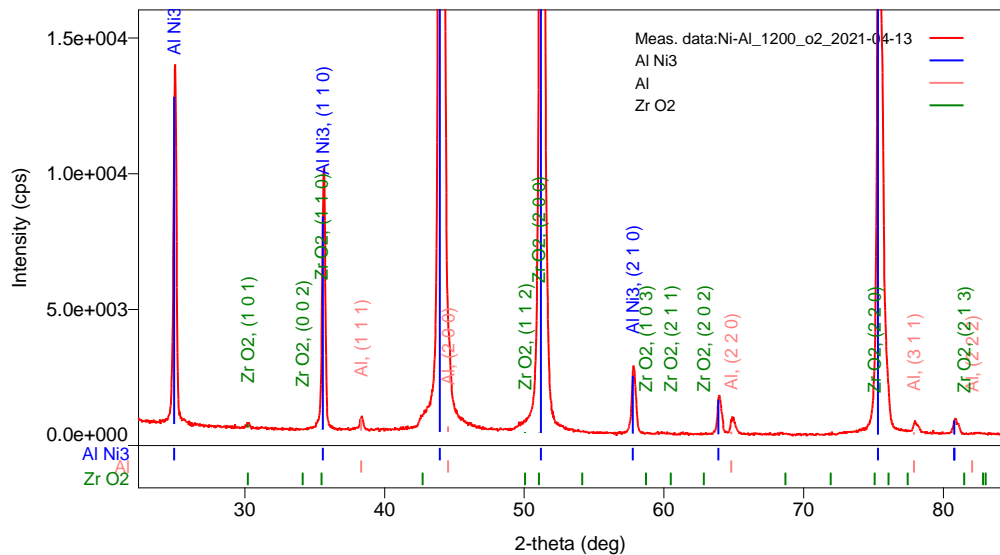


Рисунок 6.4 – Результаты анализа образца алюминид никеля

Из результатов видно, что двуокись циркония практически отсутствует, это связано с низкой склонностью данного порошка к осаждению в формируемом слое. Предположительно, необходимо применять порошок более мелкой фракции (аналогичной фракции В4С). Крупная фракция порошка армирующего компонента не способна закрепиться в формируемом слое из-за высокой кинетической энергии частиц и не способности деформироваться.

В образце алюминид титана произошло полное взаимодействие титана и алюминия, а также карбида бора в результате чего образовались соединения TiC, Al, Al₃Ti, TiB₂. Рентгенограмма представлена на рисунке 6.5, в таблице 6.3 показано ориентировочное содержание фаз.

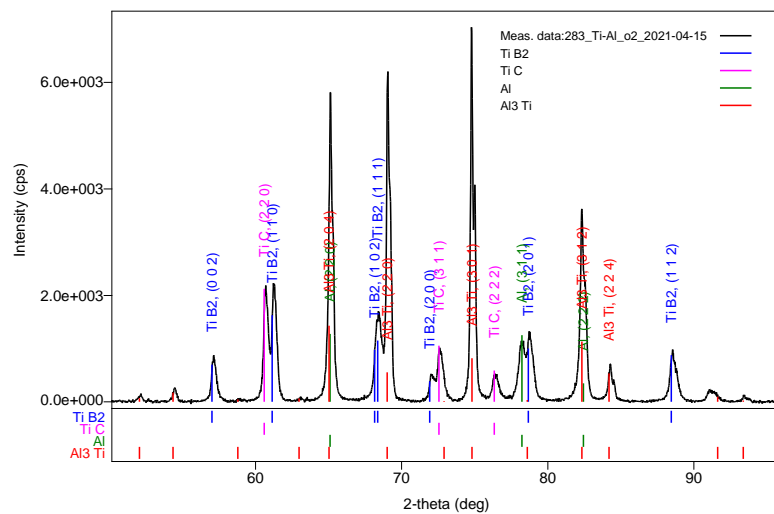


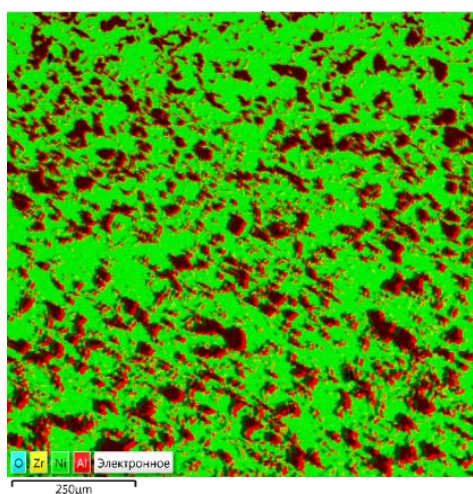
Рисунок 6.5 – Результаты анализа образца алюминид титана

Таблица 6.3 – Результаты анализа образцов

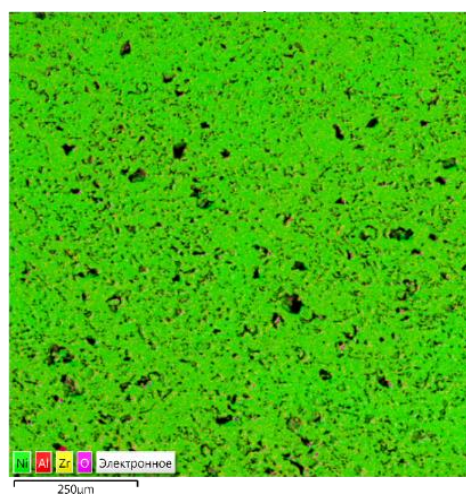
Формула	Ориентировочное содержание, %
Алюминид никеля	
AlNi ₃	99,19
Al	0,75
ZrO ₂	0,06
Алюминид титана	
TiC	16,7
Al	17,3
Al ₃ Ti	33,1
TiB ₂	32,9

В результате термообработки образца с исходным составом 80% (50% Ti+50% Al)+20% B₄C произошло образование новых соединений, таких как Al₃Ti, TiC и TiB₂, что подтверждают результаты рентгеноструктурного фазового анализа (рисунок 6.5). Ориентировочное содержание керамической фазы составляет почти 50%.

Для определения химического состава и распределения элементов в образцах были произведены исследования методом рентгеноспектрального микроанализа. Из результатов на рисунках 6.6 а и 6.7 а видно, что после холодного напыления в составе материала имеют место характерные гомогенные включения. Из-за хаотичного распределения исходных компонентов порошков – состав неравномерный. Однако после термической обработки структура становится равномерной в результате образования новых соединений.



а



б

Рисунок 6.6 – Результаты исследования РСМА образца алюминид никеля: а – до ТО, б – после ТО

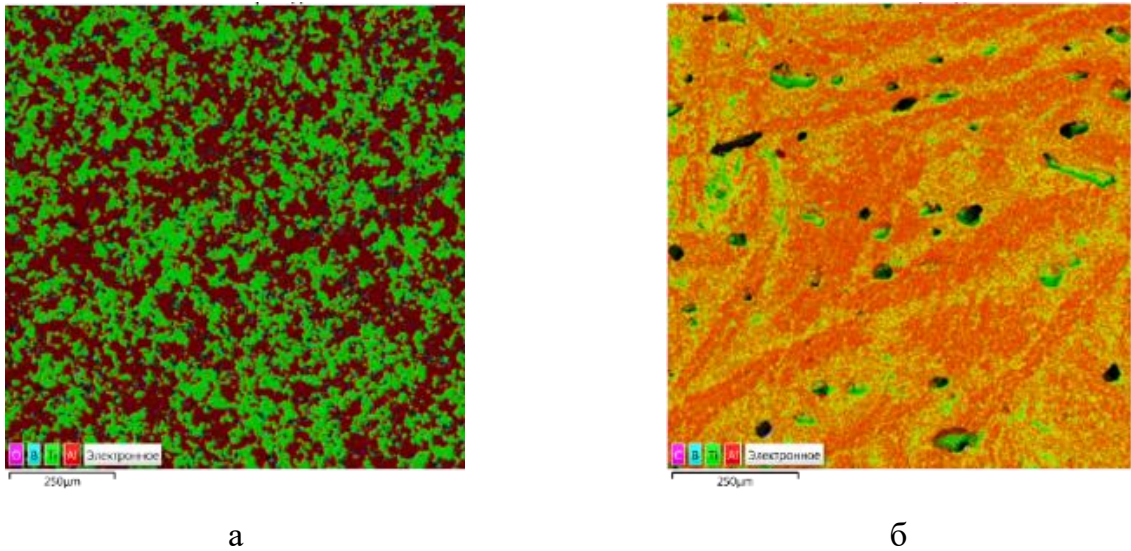


Рисунок 6.7 – Результаты исследования РСМА образца алюминид титана: а – до ТО, б – после ТО

На рисунке 6.8 графически представлено распределение фаз до и после ТО.

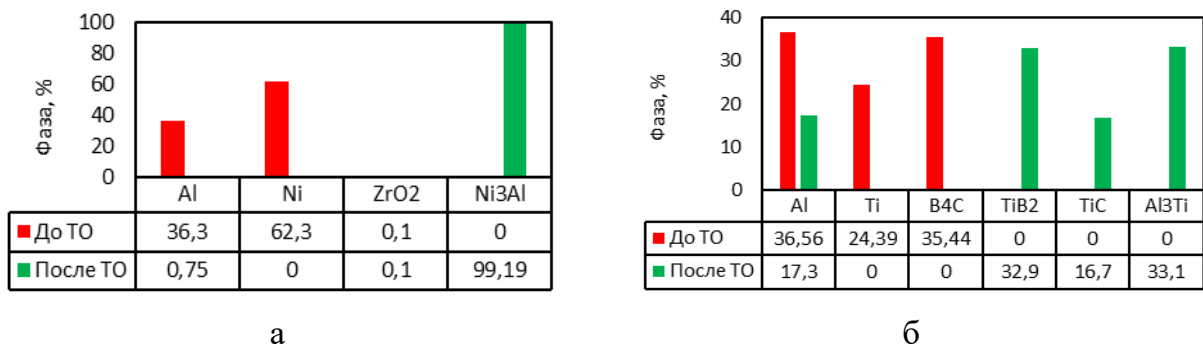


Рисунок 6.8 – Химический состав образцов: а – алюминид никеля; б – алюминид титана

Отличия химического состава, представленного на рисунке 6.8, до термообработки и после является следствием неравномерного распределения частиц порошка и ограниченностью метода измерения. Поэтому более точный химический состав определяется после термической обработки, когда произошла диффузия и образовались новые соединения.

Исследование микротвердости показало, что после термической обработки твердость увеличивается (рисунок 6.9). Большие значения отклонений у образцов без термообработки связаны с неравномерностью химического состава, о чем было обозначено ранее.

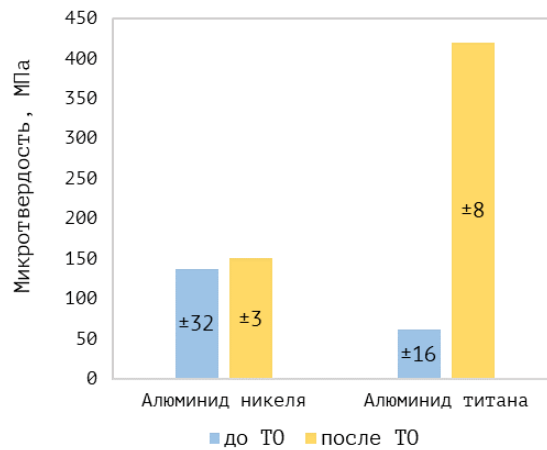


Рисунок 6.9 – Результаты исследования микротвердости

Для образца алюминид никеля отклонение микротвердости после холодного напыления составляет около 20%, а для алюминид титана около 25%. Это связано с ограниченностью метода измерения, размер отпечатка индентора соизмерим с размером частиц порошка. Совершенно другая картина наблюдается в образцах после термообработки, где реализуется взаимодействие между частицами порошка разного химического состава и образуется новое соединение. В образцах после термообработки разброс по значениям микротвердости составляет не более 2%.

6.2 Реализация способа повышения содержания упрочняющей фазы в интерметаллидной матрице

Учитывая возможность получения структуры с высоким содержанием синтезированной карбидной фазы в интерметаллидной матрице, были подготовлены образцы с повышенным содержанием титана, а также с добавлением никеля вместо алюминия. Так как титан в системе Ti-Al-B₄C имеет большую склонность к образованию карбидов, его доля была увеличена, а замена алюминия никелем обеспечивает повышение твердости интерметаллидной матрицы. После выращивания образцов состава 65Ti-20Al-15B₄C и 50Ti-30Ni-20B₄C была проведена их термическая обработка при температуре 1100°C. На рисунке 6.10 представлены образцы после выращивания.

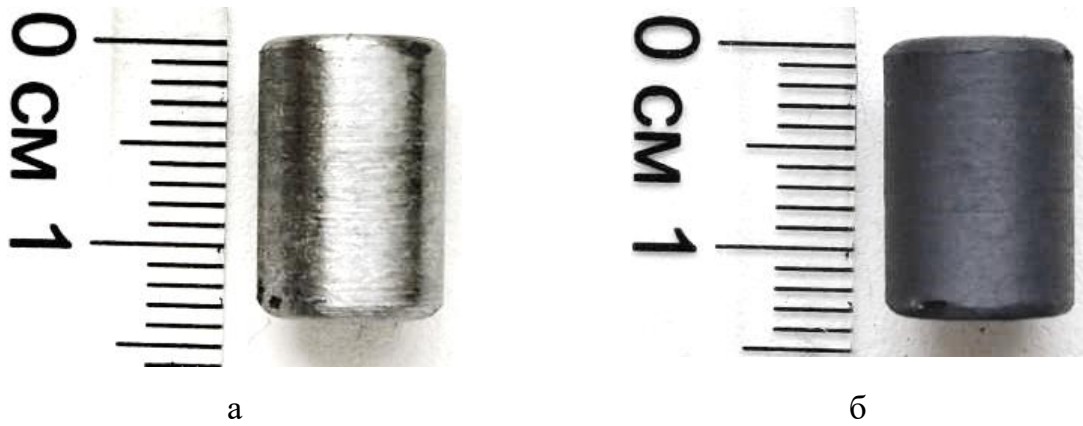


Рисунок 6.10 – Аддитивные образцы: а – до ТО, б – после ТО

Результаты исследования рентгеноструктурного фазового анализа образцов до ТО и после ТО показали, что в результате ТО исходные компоненты преобразуются в новые соединения (рисунок 6.11). В составе образца появляется интерметаллид Ti_3Al , а также карбиды и бораты титана, кроме того, отмечено образование МАХ-фазы.

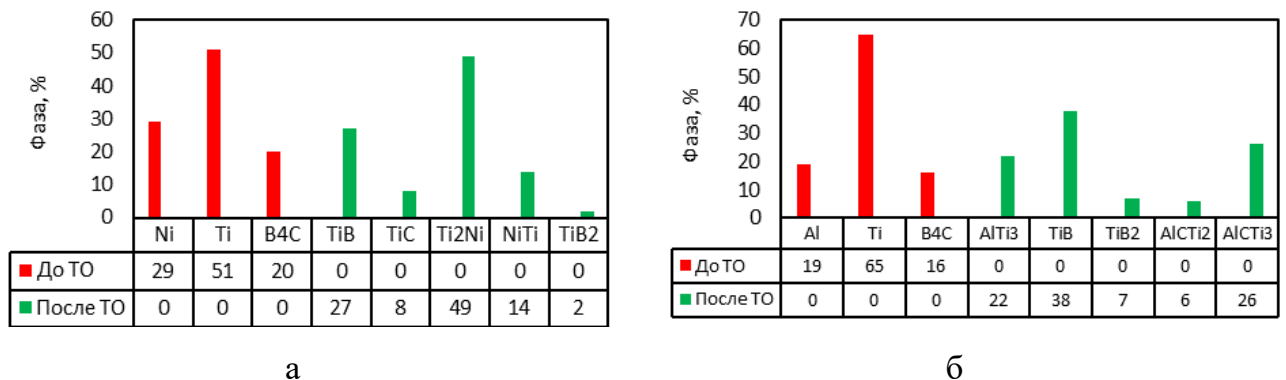


Рисунок 6.11 – Состав и содержание фаз в аддитивных образцах до и после ТО.
а – состав 50Ti-30Ni-20B₄C; б – состав 65Ti-20Al-15B₄C

В исходном составе присутствуют чистые фазы порошков, которые были добавлены в исходную порошковую смесь.

Методом компьютерной томографии было выполнено исследование внутренней области образца (рисунок 6.12 и 6.13).

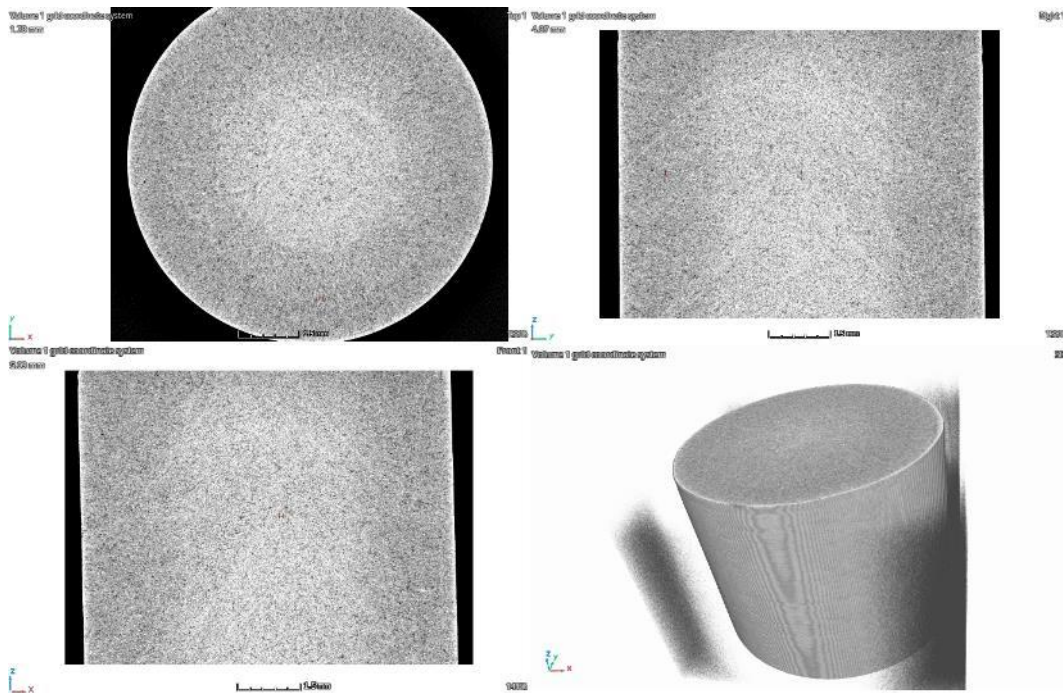


Рисунок 6.12 – Компьютерная томография образца до ТО

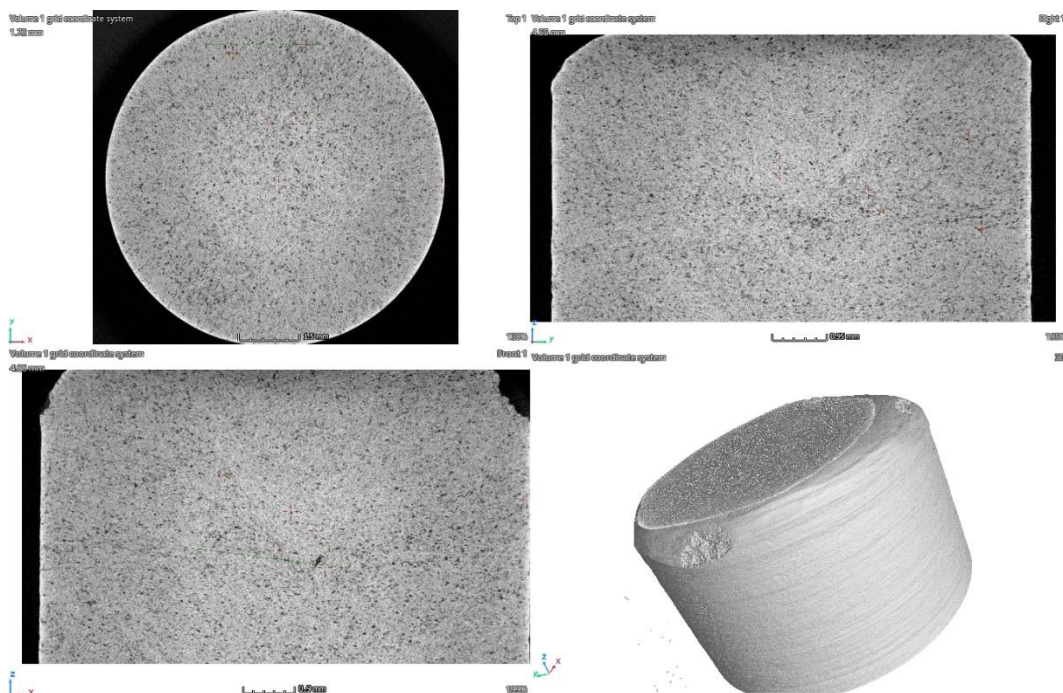


Рисунок 6.13 – Компьютерная томография образца после ТО

После аддитивного создания образца методом ХГДН крупных дефектов обнаружено не было.

После ТО были обнаружены несколько внутренних дефектов в виде пор (рисунок 6.14), размером около 0,16 мм и трещина (рисунок 6.15), протяженностью около 3,0 мм. Трещина могла образоваться во время механической обработки, т.к. образцы

имеют плохую обрабатываемость при использовании инструмента для обработки металлов. Для их обработки требуется специальный инструмент и режимы, которые применяются для обработки керамики.

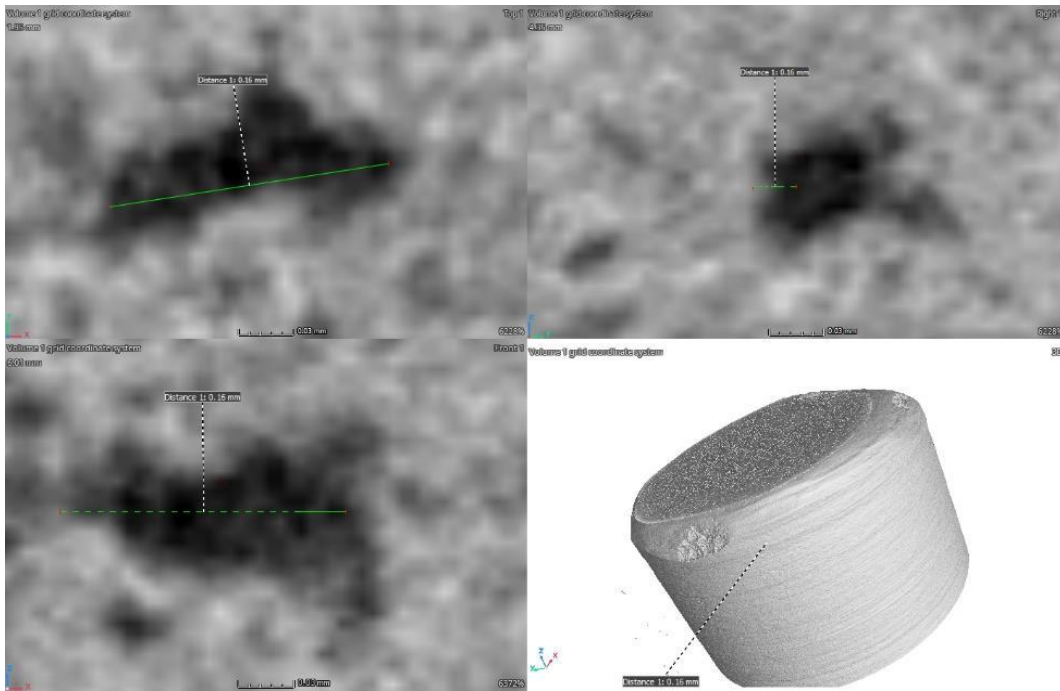


Рисунок 6.14 – Пора в аддитивном образце после ТО

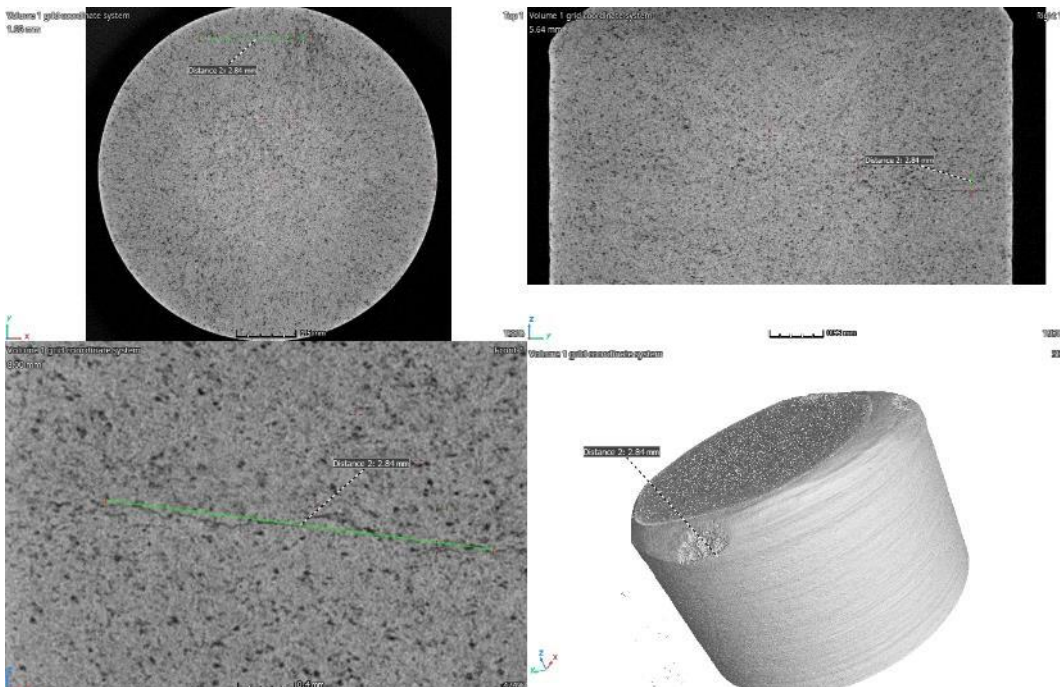


Рисунок 6.15 – Трещина в аддитивном образце после ТО

6.3 Выводы по Главе 6

1 Показано, что использование технологии CSAM позволяет получать объемные образцы материала с композиционной структурой, в которых при дополнительной термической обработке возможно синтезировать новые соединения, в том числе интерметаллидные.

2 В результате термической обработки образец из алюминид никеля не показал признаков деформации или изменения линейных размеров, что позволяет проводить механическую обработку до требуемых размеров на стадии заготовки, непосредственно после выращивания. Причиной изменения геометрии образца из алюминид титана в результате термообработки является изменение плотности материала при образовании новых химических соединений. Это необходимо учитывать при изготовлении деталей, а механическую обработку до требуемых размеров производить только после термообработки.

3 Термическая обработка образца алюминид титана после холодного напыления обеспечила полное разложение V_4C при реакции с Ti с образованием TiC и TiV_2 . Это позволяет получать композиционные материалы с интерметаллидной матрицей, армированной керамикой не менее чем на 45%.

4 Термическая обработка с образованием интерметаллидных соединений обеспечивает равномерность химического состава и повышение микротвердости материала.

ГЛАВА 7

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЙ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной главе представлены технологические решения, обеспечивающие формирование на поверхности металла интерметаллидного и композиционного слоя. В первом случае интерметаллидный слой синтезируется *in-situ* при лазерной обработке предварительно нанесенного прекурсорного слоя, во втором случае интерметаллидный слой синтезируется как самоадаптирующееся покрытие в результате длительной термической обработки при высокой температуре.

Разработанные технологии устанавливают технологические процессы получения интерметаллидного покрытия с использованием порошковых композиций на основе монометаллических порошков.

7.1 Общее описание подхода создания интерметаллидного слоя на поверхности металла при лазерной обработке

Синтез интерметаллидного слоя на поверхности подложки осуществляется в два этапа, на первом этапе на поверхности формируется прекурсорное покрытие заданного состава и толщины, а на втором осуществляется поверхностная лазерная обработка. Обязательным условием является включение основного компонента подложки в ванну расплава, т.е. толщина оплавленного слоя должна превосходить толщину прекурсорного покрытия. Это обеспечит высокую адгезионную прочность интерметаллидного слоя с подложкой за счет образования химической связи и высокого сродства в силу того, они будут обладать единой основой. Кроме того, это позволит получать интерметаллидный слой из двух металлов при использовании для монометаллического прекурсорного покрытия, что в значительной степени снижает стоимость материалов.

Данная технология позволяет получать интерметаллидное покрытие на основных конструкционных материалах – сталь, титановые сплавы.

Покрытие представляет собой следующие интерметаллидные системы: Ni-Ti, Ti-Al, Fe-Al, Fe-Ni, Ni-Al. Кроме интерметаллидов в поверхностном слое возможно

получать легированные и композиционные слои с высоким содержанием легирующих и керамических добавок, обеспечивающих высокие функциональные свойства.

Для создания интерметаллидного, композиционного или легированного слоя на поверхность наносится прекурсорное покрытие, которое может быть монометаллическим или представлять собой композицию из нескольких металлических компонентов или металлокерамических. Для этого используются порошки чистых металлов (алюминия, никеля, титана, меди, хрома) и керамических компонентов (карбидов, нитридов, оксидов).

Перед нанесением порошки просушиваются в сушильном шкафу при температуре 120°C, далее при необходимости нанесения многокомпонентного покрытия порошки смешиваются в требуемом соотношении в смесителе. Либо применяется специальная разработанная система дозаторов, которая позволяет засыпать монопорошок в отдельный питатель и, управляя расходом порошка из каждого отдельного питателя, получать необходимый состав прекурсорного покрытия, которое может состоять из отдельных монометаллических слоев. Далее производится нанесение покрытия методом ХГДН согласно следующим нормативным документам: Технологический регламент «Технологический процесс получения функционально-градиентных покрытий с регулируемой твердостью по толщине покрытия» (РД5.УЕИА.3473-2008) или «Нанесение покрытий», Технологическая инструкция (РД5.УЕИА.3653 2014). Толщина и состав прекурсорного покрытия выбирается индивидуально для каждого отдельного случая опытным путем, основываясь на данных из Главы 3.

Для лазерной обработки, в зависимости от конкретной задачи, применяется оптоволоконный или диодный лазер. Оптоволоконный лазер не подвергает деталь такому нагреву, как диодный, и обеспечивает более высокую точность обработки, но диодный лазер позволяет обеспечить высокую производительность, и он предпочтительнее, если возникает необходимость обработки плоских поверхностей большой площади. В разделе 4 представлены экспериментальные результаты применения того и другого лазера на различных подложках. Для каждого отдельного случая необходимо установить параметры лазерной обработки для этого необходимо воспользоваться результатами из Главы 2 (моделирование нагрева и термодинамические расчеты).

7.2 Технология синтеза интерметаллидного слоя на поверхности титана из механической смеси порошков

Способ получения интерметаллидного покрытия осуществляется согласно технологии, описанной в инструкции УЕИА 25271.00014 «Нанесение износостойкого покрытия на контактные поверхности бандажных полок лопаток паровых турбин из титанового сплава», разработанной при выполнении работы с АО «Силовые машины» [288].

Технический результат достигается тем, что при получении покрытий с интерметаллидной структурой, осуществляется нанесение прекурсорного покрытия 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, за счет чего после затвердевания формируется интерметаллическое покрытие заданного химического состава. Способ получения интерметаллидного покрытия осуществляется в следующей последовательности (детальный способ получения покрытия на бандажной полке представлен в инструкции, и передан Заказчику и не подлежит раскрытию по условиям договора).

1 Технологический процесс получения интерметаллидного слоя методом ЛО:

- подготовка исходного материала – порошков марки N1-00-00 и ПТОМ 1 для ХГДН;
- подготовка поверхности бандажной полки изделия «лопатка паровой турбины», на которой происходит синтезирование интерметаллидного слоя;
- подготовка технологических установок «Димет-403» и ЛС-10 и их проверка;
- позиционирование изделия во вспомогательном устройстве для: а) нанесения прекурсорного покрытия состава никель – титан; б) проведения лазерной обработки заданной области;
- подготовка манипулятора, обеспечивающего сканирование поверхности с заданными параметрами, а также выбор и загрузка режимов процесса лазерной обработки;
- нанесение покрытия методом ХГДН;

- визуальный контроль дефектов (на наличие сколов, трещин) изготовленного покрытия;
- лазерная обработка покрытия;
- повторный визуальный контроль дефектов (на наличие сколов, трещин) изготовленного покрытия.

2 Подготовка порошка

2.1 Порошок ПТОМ-1 необходимо просеять через сито с ячейками 40 мкм. Допускается использовать как механические вибросита, так и ручные согласно ГОСТ Р 51568. Порошок ПТОМ-1 с размерами частиц более 40 мкм к использованию не допускается.

2.2 Перед использованием порошки необходимо просушить.

2.3 Сушку порошка следует проводить в сушильном шкафу при температуре от 110°C до 130°C в течение от 2 ч до 3 ч на противнях из нержавеющей стали, периодически перемешивая порошок, толщина засыпки которого должна быть не более 5 мм.

2.4 Порошок, подготовленный к напылению на изделия, в течение рабочей смены следует хранить в сушильном шкафу при температуре $(50\pm 5)^\circ\text{C}$ и в дозатор установки загружать непосредственно из сушильного шкафа.

3 Технологическая операция по нанесению покрытия методом ХГДН

3.1 Процедура напыления

3.2 Перед напылением загрузить порошок в дозатор установки «Димет-403».

3.3 Для выполнения работы напылитель установки ХГДН фиксируется в манипуляторе. Сопло направлено в сторону объекта. Открывается кран подачи воздуха, при этом загорается индикатор нагрева воздуха, сигнализируя о готовности к работе. При нажатии на кнопку порошковая смесь подается в сопло, на поверхности формируется покрытие.

3.4 При работе необходимо поддерживать одинаковое расстояние от среза сопла до обрабатываемой поверхности.

3.5 При использовании манипулятора необходимо задать скорость сканирования.

3.6 При напылении покрытий необходимо ориентировать ось сопла перпендикулярно к обрабатываемой поверхности.

3.7 К работе по настройке, регулировке и ремонту устройств комплекта допускаются лица, прошедшие специальную подготовку. При проведении операций,

требующих полного включения оборудования, необходимо соблюдать меры безопасности.

4 Технологическая операция ЛО

4.1 Технологический процесс по ЛО включает в себя следующие операции:

- подготовка поверхности бандажной полки изделия;
- подготовка иттербиевого волоконного лазера ЛС-10 в соответствии с инструкцией;
- установка изделия «лопатка паровой турбины» в горизонтальном положении и обеспечение позиционирования манипулятора с установленным лазером для проведения лазерной обработки в заданной области;
- подготовка программы управления манипулятором;
- операция по ЛО;
- визуальный контроль дефектов (на наличие сколов, трещин) изготовленного покрытия.

4.2 Поверхности, на которых производится ЛО покрытия, должны быть без задиров, вмятин и других механических повреждений и дефектов, сухими, обезжиренными и иметь температуру, соответствующую температуре в помещении от 10°С. Допускается дополнительная механическая обработка покрытия, нанесенного методом ХГДН.

4.3 Подготовка технологической установки ЛС-10 и ее проверка

4.3.1 Включение установки, ее компонентов и прогрев в течение 30 мин. При необходимости долить охлаждающую жидкость в систему охлаждения.

4.3.2 Подключение и подача в систему газа аргона высокой чистоты.

4.4 Позиционирование изделия – «лопатка паровой турбины» в установке для проведения ЛО в заданной области

4.4.1 Изделие «лопатка паровой турбины» установить на технологическую оснастку. Общий вид установленной лопатки и манипулятор показаны на рисунке 7.1.

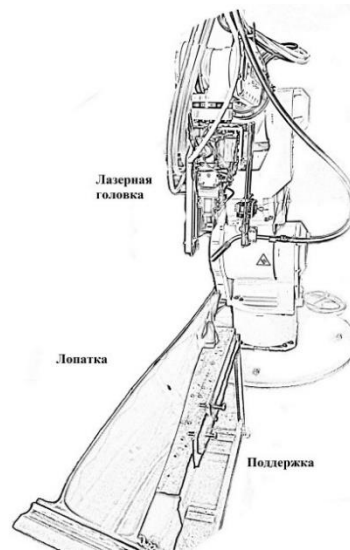


Рисунок 7.1 – Общий вид установки лопатки при лазерной обработке

4.4.2 Со стороны бандажа лопатка фиксируется. Требуемая высота установки лопатки обеспечивается роботом манипулятором Kawasaki FM42.

4.4.3 Конструкция под установку лопатки должна выдерживать вес изделия.

4.4.4 Закрепить хвостовик изделия «лопатка паровой турбины».

4.5 Подготовка программы ЛО:

4.5.1 Скорректировать и выставить необходимый угол головки относительно изделия.

4.5.2 Спозиционировать головку относительно подготовленной поверхности изделия – выставить фокусное расстояние.

4.5.3 Задать программу, обеспечивающую перемещение лазерного пятна.

Контроль заданных параметров (мощность, скорость сканирования,) должен осуществляться автоматически.

4.6 ЛО покрытия.

4.6.1 Перед ЛО следует подготовить оборудование к работе:

- включить вытяжную вентиляцию в помещении;
- включить подачу аргона газообразного высокой чистоты в систему установки;
- подать питание на систему охлаждения и лазер;
- включить систему управления и убедиться в работоспособности всех исполнительных органов;
- загрузить файл-модель покрытия;
- проверить позиционирование детали на платформе.

4.6.2 Размеры и параметры упрочненных участков в соответствии с требованиями.

4.6.3 Необходимая ЛО обеспечивается в один проход.

4.6.4 При выполнении ЛО не допускается воздействие лазера на рабочих частях лопатки, поверхностях хвостовика, наружной и внутренней поверхностях бандажа

4.6.5 Аргон подается в область бандажной полки на протяжении всего процесса ЛО.

4.6.6 После выполнения процесса ЛО (или каждого прохода) дать остыть изделию в течение 10 мин, обильно обдувая место наплавки газом аргон высокой чистоты.

4.6.7 Потребное количество расходных материалов:

- аргон – 10 литров на упрочнение одной лопатки (ступени),

- уайт-спирит – 0,02 литра в расчете на 10 лопаток.

5 Методы контроля и средства измерений (Контроль качества и размеров покрытия)

5.1 Покрытия после ХГДН, ЛО подвергаются контролю по внешнему виду (визуальному) и геометрическим размерам. Высота наплавленного слоя должна быть монотонна. Следы без проплавки, неполное построение не допускаются.

5.1.1 Измерение геометрических размеров покрытий производить штангенциркулем по ГОСТ 166 и линейкой измерительной металлической по ГОСТ 427.

5.1.2 Контроль покрытий по внешнему виду осуществляется с использованием лупы с целью выявления внешних дефектов (неполного построения заготовки) при коэффициенте естественной освещенности на поверхности изделия не менее 1,5. При освещении лампами накаливания освещенность на уровне рабочего места должна быть не менее 150 лк, при освещении люминесцентными лампами – не менее 300 лк. Пористость покрытия не допускается.

5.1.3 Визуальный контроль покрытия осуществляется дважды:

- после выполнения нанесения прекурсорного покрытия методом ХГДН и ЛО;

- после обработки бандажной полки с покрытием до требований чертежа лопатки.

5.1.4 При выявлении дефектов при визуальном контроле (в том числе при чистовой обработке бандажных полок) необходимо удалить покрытие до чистого слоя и выполнить повторное построение покрытия.

5.1.5 Дефекты, выявленные при визуальном контроле после чистовой обработки бандажных полок, подлежат исправлению.

5.2 Средства измерений, применяемые в технологическом процессе.

5.2.1 Измерение температуры и влажности окружающей среды производить гигрометром психрометрическим типа ВИТ-1 по ТУ 25-11.1645.

5.2.2 Контроль температуры в сушильном шкафу или электропечи проводится методом термоэлектрического преобразования (ТЭП) термопарами по ГОСТ 6616 и потенциометрами КСП, класса не ниже 0,5 по ГОСТ 7164 или терморегуляторами с функцией записи процесса по ГОСТ Р 52931 или с применением микропроцессорных блоков управления по техническим условиям заводов-изготовителей.

5.2.3 Время необходимо контролировать часами по ГОСТ 10733 или секундомером механическим по ТУ 25-1819.0021.

5.2.4 Измерение освещенности на поверхности изделия необходимо производить люксметром «ТКА-Люкс» по ТУ 4437-005-16796024.

5.2.5 Контроль поверхности покрытий следует производить с помощью лупы десятикратного увеличения по ГОСТ 25706.

5.2.6 Давление газа аргон в системе необходимо контролировать техническими манометрами по ГОСТ 2405.

5.2.7 Используемые средства измерения должны быть поверены или калиброваны. Результаты поверки оформляются в соответствии с приказом Минпромторга Российской Федерации от 02.07.2015 № 1815. Результаты калибровки оформляются с соблюдением требований ГОСТ ИСО/МЭК 17025, РД РСК 02.

7.3 Технология синтеза интерметаллидного слоя на поверхности стали из многослойного прекурсорного покрытия

Способ получения интерметаллидного покрытия осуществляется следующим образом, которое описано в патенте RU2701612C1 «Способ получения покрытий с интерметаллидной структурой» [289].

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 числа монослоев, при этом один слой состоит из одного металла интерметаллической 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. Способ получения интерметаллидного покрытия осуществляется следующим образом (рисунок 7.2).

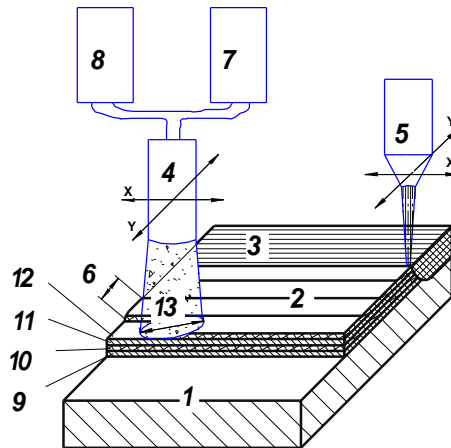


Рисунок 7.2 – Реализуемая схема получения интерметаллидного покрытия. 1 – подложка; 2 – ПП; 3 – обработанное лазером покрытие; 4 – установка для ХГДН; 5 – лазер; 6 – шаг сканирования; 7, 8 – порошковые питатели; 9–12 – слои ПП

1. Подготовленную для нанесения поверхность (поз. 1 рисунок 7.2) очищают и подвергают струйно-абразивной обработке для придания шероховатости, обеспечивающей высокую адгезию с покрытием, напыляемым методом ХГДН. В данном случае методом ХГДН (поз. 4) наносится многослойное покрытие (поз. 2). Для этого используется система с двумя дозаторами:

- в дозатор 1 помещается порошок компонента 1, (металл IV–VI группы и/или Al и/или Ni и/или Fe и/или Sn и/или Cr и/или Co и/или Cu и/или Zn и/или Mg и/или Mn и/или их соединения) (поз. 7);

- в дозатор 2 помещается порошок компонента 2 (металл IV–VI группы и/или Al и/или Ni и/или Fe и/или Sn и/или Cr и/или Co и/или Cu и/или Zn и/или Mg и/или Mn и/или их соединения) (поз. 8), производится напыление многослойного покрытия, причем толщина и количество слоев (поз. 9–12) подбирается таким образом, чтоб обеспечить заданный шихтовый состав покрытия.

Для создания трехкомпонентного интерметаллического соединения используется покрытие, содержащее как минимум три слоя различного состава из требуемых компонентов, четырехкомпонентного, соответственно четыре слоя, пятикомпонентного, соответственно пять слоев.

Скорость потока может составлять от 350 м/с, например, для пластичных металлов, таких как Al, Zn, Cu, скорость составляет от 350 м/с до 500 м/с; для твердых, таких как, Ni скорость составляет от 600 м/с. Наносимые попеременно слои состоят преимущественно из алюминия, титана, никеля, хрома, кобальта, железа и/или их сплавов (основные элементы, входящие в состав жаропрочных сплавов) и их соотношение и толщина выбирается в зависимости от того, какое интерметаллидное соединение требуется получить. Управляя скоростью и шагом сканирования, возможно получать слои толщиной от нескольких микрон до нескольких миллиметров. Поэтому в процессе нанесения покрытия строго контролируется толщина каждого слоя покрытия посредством управления скоростью сканирования (перемещения вдоль оси X), которая может составлять от 3 мм/с до 200 мм/с (причем с увеличением скорости, получаемая толщина слоя снижается), и шагом сканирования (поз. 7), (перемещение вдоль оси Y составляет от 0,1 до 1,0 диаметра пятна напыления (поз. 13), что также влияет на толщину слоя.

2. Обработка лазерным лучом.

В результате воздействия лазерного луча (поз. 5) происходит мгновенное расплавление обрабатываемой поверхности, образуется микроскопическая ванна жидкого расплава, содержащего компоненты покрытия и подложки. После смещения лазерного луча жидкий металл моментально затвердевает, высокая скорость охлаждения способствует образованию интерметаллидной фазы. Таким образом, в результате методичного сканирования поверхности подложки лазерным лучом с заданной скоростью сканирования (перемещения вдоль оси X, может составлять от 1 мм/с до 20 мм/с) и шагом сканирования (перемещение вдоль оси Y составляет до 1 диаметра пятна напыления), формируется слой заданного фазового состава (поз. 3). Режим обработки зависит от состава покрытия и его толщины, для этого осуществляется варьирование мощностью лазерного луча, его диаметром, скоростью продольного перемещения, шагом сканирования.

Важным фактором является выбор оптимальных режимов обработки покрытий лазером в зависимости от их состава и толщины, в результате обработки должно осуществляться быстрое переплавление нижнего слоя покрытия и подложки, что обеспечивает высокие адгезионные свойства покрытия. Низкая скорость перемещения луча приводит как к значительному перегреву обрабатываемого участка, приводящего к закипанию и испарению металла, так и к перегреву подложки, что приводит к деградации структуры покрытия и непосредственно материала подложки. Высокая скорость перемещения луча напротив снижает вероятность расплавления покрытия и подложки, что делает невозможным образование интерметаллидных соединений.

Получение интерметаллидного слоя состава Ni_3Al :

1) Для нанесения прекурсорного покрытия используются два дозатора.

- В дозатор 1 (поз. 7) помещают порошок алюминия марки ПАВЧ, а в дозатор 2 (поз. 8) порошок никеля марки ПН. Материал подложки Ст 3 (поз. 1).

Наносится послойное покрытие:

а) слой алюминия толщиной 50 мкм (поз.9) при скорости потока 500 м/с, скорости сканирования 10 мм/с, шаг сканирования (между дорожками) 2,5 мм/с, расход порошка 0,8 г/с;

б) слой никеля толщиной 100 мкм (поз.10) при скорости потока 650 м/с, скорости сканирования 15 мм/с, шаг между дорожками 2,5 мм/с (шаг сканирования поз. б), расход порошка 0,7 г/с.

Далее весь процесс повторяется до получения общей толщины 600 мкм. В результате послойного напыления методом ХГДН получается шихтовый состав покрытия (поз. 2) Ni-Al (87:13 мас.%).

2) Обработка лазером (поз. 5).

- Мощность лазера 300 Вт, с диаметром пятна 300 мкм и длиной волны 1070 нм,

а) скорость сканирования 16 мм/с,

б) шаг сканирования 250 мкм.

В результате совместных операций формируется покрытие с интерметаллидной структурой Ni_3Al (поз. 3).

3) Контроль полученного интерметаллидного слоя по химическому составу осуществляется с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Получение интерметаллидного слоя NiTi:

1) Для нанесения прекурсорного покрытия используются два дозатора, рисунок 7.2.

- В дозатор 1 (поз. 3) помещают порошок титана марки ПТОМ 1, а в дозатор 2 (поз. 8) порошок никеля марки ПН. Материал подложки Ст 3 (поз. 1).

Наносится послойное покрытие:

а) слой титана толщиной 100 мкм (поз. 9) при скорости потока 610 м/с, скорости сканирования 10 мм/с, шаг между дорожками 2,5 мм/с (шаг сканирования поз. 6), расход порошка 0,8 г/с;

б) слой никеля толщиной 60 мкм (поз. 10) при скорости потока 650 м/с, скорости сканирования 15 мм/с, шаг между дорожками 2,5 мм/с, расход порошка 0,7 г/с. Далее весь процесс повторяется до получения общей толщины 640 мкм.

В результате послойного напыления методом ХГДН получается шихтовый состав покрытия (поз. 2) Ni-Ti (55:45 мас.%).

2) Обработка лазером.

- Мощность лазера 300 Вт, с диаметром пятна 300 мкм и длиной волны 1070 нм,

а) скорость сканирования 16 мм/с,

б) шаг сканирования 250 мкм.

В результате совместных операций формируется покрытие с интерметаллидной структурой NiTi (поз. 3).

3) Контроль полученного интерметаллидного слоя по химическому составу осуществляется с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

7.4 Технология синтеза интерметаллидного самоадаптирующегося слоя

Способ получения интерметаллидного покрытия осуществляется следующим образом, которое описано в патенте RU 2678045C1 «Способ получения керамоматричного покрытия на стали, работающего в высокотемпературных агрессивных средах» [290].

Изобретение относится к области материаловедения, в том числе к созданию защитных керамоматричных покрытий на поверхности стали, обладающих высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах при температурах контактного взаимодействия 400–600°C за счет изменения состава и структуры их поверхностных слоев. Способ заключается в том, что на стальную поверхность методом сверхзвукового холодного газодинамического напыления наносится порошок чистого алюминия фракцией 20–60 мкм. В качестве рабочего газа используется воздух. На образовавшийся алюминиевый первый слой методом сверхзвукового холодного газодинамического напыления 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. Далее образовавшийся алюминиевый упрочненный второй слой, имеющий пористость не более 5% от объема, подвергается микродуговому оксидированию в силикатно-щелочном электролите. Поверхность полученного керамоматричного покрытия имеет микротвердость 15–20 ГПа, адгезия покрытия к металлической основе не менее 50 МПа. При взаимодействии поверхности с агрессивной средой при температурах 400–600°C внешний слой с частицами корунда обеспечивают защиту керамоматричного покрытия от разрушения и создает необходимые условия для формирования интерметаллидного слоя Al-Fe, вследствие активно протекающей диффузии на границе «подложка-покрытие». Интерметаллидный слой Al-Fe защищает сталь от взаимодействия с агрессивной средой.

В данной технологии может применяться дополнительная операция по формированию на поверхности алюминия оксидного покрытия с высокой твердостью и износостойкостью, что дает возможность наносить более тонкое алюминиевое прекурсорное покрытие для его защиты от износа свинцовым теплоносителем во время синтеза основного защитного интерметаллидного слоя железо-алюминий. Без применения оксидирования покрытия необходимо создавать более толстый слой алюминия.

Техническим результатом является создание коррозионно-стойкого покрытия на стали в широком диапазоне толщин от 100 мкм до 5 мм, обладающего низкой пористостью, имеющего в своем составе алюминиевый слой, переходящий в

интерметаллид системы «алюминий – железо»; упрочненный металлокерамический слой, и основной прочный корундовый слой. Наличие данных переходных диффузионных слоев обеспечивает высокую адгезию покрытия и обеспечивает плавное изменение коэффициента термического расширения по толщине покрытия при воздействии агрессивных сред при температурах до 600°C.

Способом ХГДН наносят два алюминиевых слоя. При нанесении алюминиевого первого слоя используется порошок чистого алюминия фракцией 20–60 мкм. При нанесении упрочненного алюминиевого второго слоя используется композиционный порошок, состоящий на 20% из корунда фракцией 50–60 мкм и на 80% из порошка алюминия фракцией 20–60 мкм, армированный на 50% и более частицами корунда размером до 100 нм.

Установлено, что частицы размером 20–60 мкм имеют достаточную кинетическую энергию для закрепления на подложке. При использовании порошка фракцией более 50 мкм формируемое покрытие не обладает высокой адгезионной прочностью. Частицы корунда размером 50–60 мкм в составе композиционного порошка при попадании на напыляемую металлическую поверхность отлетают от нее, очищая ее при этом от загрязнений, и далее таким же образом устраняют оксидный слой только что сформированного алюминиевого покрытия, тем самым, значительно повышая его когезионную прочность.

Установлено, что при взаимодействии алюминиевого покрытия со сталью при температурах 400–600°C происходит образование интерметаллидного слоя системы «алюминий – железо» с пористостью не более 2% от объема на толщину, соответствующую толщине алюминиевого первого слоя. Дальнейшее замедление диффузии вызвано естественным снижением химического потенциала, а также наличием барьерного, насыщенного нанокорундом упрочненного алюминиевого слоя. Образующийся интерметаллидный слой понижает адгезию керамоматричного покрытия не более чем на 5%, адгезия покрытия к стали составляет не менее 50 МПа, но синтезированный интерметаллидный слой имеет более высокую адгезию.

Получение интерметаллидного слоя состава Fe-Al

1) На поверхность образцов методом ХГДН с использованием робота равномерно наносится покрытие толщиной 200 мкм:

- порошок чистого алюминия фракцией 30–50 мкм;

- в качестве рабочего газа использовался воздух.

2) На образовавшийся слой методом ХГДН на толщину 400 мкм наносится композиционный порошок, состоящий на 20% из корунда фракцией 50–60 мкм и на 80% из порошка алюминия фракцией 50–60 мкм, армированного на 70% частицами корунда фракцией до 100 нм.

3) Процесс испытания покрытия совмещает образование интерметаллидного слоя:

- на образцах проводили коррозионные испытания, посредством их выдержки в печи в керамическом тигле с расплавленным припоем марки ПОС-40, в состав которого входит 40% олова и 60% свинца;

- температура сплава 500°C, время выдержки в печи в воздушной среде 3000 часов.

4) Исследование коррозионной стойкости покрытий поперечных шлифов образцов проводилось методом визуализации на электронном растровом микроскопе:

- наблюдается проникновение расплава припоя через сквозные поры оксидной керамики, скопления металла задерживаются в армированном нанокорундом алюминиевом втором слое с низкой пористостью и не проходят вглубь покрытия;

- очаги коррозии отсутствуют;

- обнаружено формирование основного защитного интерметаллидного слоя системы «алюминий – железо» в покрытии.

7.5 Выводы по Главе 7

1. 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.
2. Разработанные технологии по результатам работы внедрены на предприятиях: АО «Силовые машины», ООО «МеталлРесурс», ОАО «СУ №2», ООО «НеВИЗ».

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-Al₂O₃, 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), 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 коррозионностойкого 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 570 HV 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 предварительного 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 керамической компоненты при лазерной обработке возможно синтезировать композиционный слой. При этом керамическая компонента, например, WC, SiC, W₄C 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 армирующей компоненты с материалом матрицы обеспечивает более эффективное упрочнение, так как при этом в обработанном слое формируется новая упрочняющая фаза сложной формы с большой 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 армирующей компоненты 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 $65\text{Ti}-20\text{Al}-15\text{B}_4\text{C}$ после холодного напыления обеспечивает полное разложение B_4C при реакции с Ti с образованием TiC и TiB_2 . 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.

Список литературы

1. Хинт И. А. Основы производства силикальцитных изделий. – М.: Госстройиздат, 1962.
2. Хинт И. А. Об основных проблемах механической активации. Препринт. – Таллин, 1977.
3. Неверов В. В., Житников П. П. Процессы образования соединений при пластической деформации двойных смесей металлов // ФФМ. – 1990. – Т. 11, № 70. – С. 143–149.
4. Пархоменко В. Д. Низкотемпературная плазма. – Новосибирск: Наука, 1991. – 392 с.
5. Самохин А. В., Алексеев Н. В., Цветков Ю. В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов // Химия высоких энергий. – 2006. – Т. 40, № 2. – С. 120–126.
6. Шишковский И. В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. – М.: Физматлит, 2009. – 424 с.
7. Орыщенко А. С., Кузнецов П. А., Бобырь В. В., Савин В. И., Терещенко А. В. Применение технологий селективного лазерного спекания и объемной лазерной наплавки для создания и восстановления деталей, используемых в машиностроении // Прогрессивные технологии и системы. – 2013. – Т. 46, № 2. – С. 238–244.
8. Штерцер А. А., Злобин Б. С. Использование взрывных технологий для производства подшипников скольжения дизельных двигателей // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 1056–1060.
9. Ганигин С. Ю., Ибатуллин И. Д. Синтез твердосплавных материалов в технологическом процессе детонационного напыления // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15, № 4. – С. 451–454.
10. Клинков С. В., Косарев В. Ф. Влияние активации поверхности на процесс газодинамического напыления // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 6, № 3. – С. 85–90.
11. С. В. Клинков, В. Ф. Косарев, А. С. Желнина. Нанесение методом холодного газодинамического напыления композиционных (металл - металл) покрытий // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника – 2016. – С. 135–153.
12. Винокуров Г. Г., Суздалов И. И., Стручков Н. Ф. Исследование структуры и свойств

- газотермических покрытий из порошковых проволок // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова. – 2005. – Т. 2, № 3. – С. 57–61.
13. Иванов В. П. Колебания рабочих колес турбомашин. – М.: Машиностроение, 1989.
 14. Петухов А. Н. Сопротивление усталости деталей ГТД. – М.: Машиностроение, 1993.
 15. Любимов Р. В. Прогнозирование и технологическое обеспечение эксплуатационных свойств деталей ГДТ, работающих в условиях фреттинг-коррозии // Автореф. дис ... канд. техн. наук. – Рыбинская государственная авиационная технологическая академия, 2000.
 16. Pat. JP2006016671 USA. Ni-based alloy member, manufacturing method therefore, turbine engine parts, welding material and manufacturing method therefore / S. Konno, H. Doi, K. Ichikawa. – JP, 2004.
 17. Neupane R., Farhat Z. Wear and dent resistance of superelastic TiNi alloy // Wear. – 2013. – V. 301. – P. 682–687.
 18. Wear behavior of a TiNi alloy / Y. N. Liang, S. Z. Li, Y. B. Jin et al. // Wear. – 1996. – V. 198. – P. 236–241.
 19. Gurinsky D. The solubility of iron in liquid lead and bismuth // Nucl. Metallurgy. – 1956. – N 2. – P. 5–8.
 20. Горынин И. В., Карзов Г. П., Марков В. Г. Конструкционные материалы для атомных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями в виде свинца или сплава свинец-висмут // МиТОМ. – 1999. – Т. 9. – С. 20–24.
 21. UKAEA Research Group H.A.E.R.E. AERE Harwell Applied Chemistry Division unclassified progress report and bibliography for the period 1st April 1975 to 31st March 1976. – United Kingdom, 1976. – 24 p.
 22. Asher R. C., Davies D., Beetham S. A. Some observations on the compatibility of structural materials with molten lead // Corrosion Sci. – 1977. – V. 17. – P. 545.
 23. Borgsted H. U., Glasbrenner H. Development of a direct insulation layer for a self-cooled liquid metal fusion reactor blanket // Fusion Eng. Des. – 1995. – N 27. – P. 659–662.
 24. Muller G., Schumacher G., Straub D. Oxide Scale Growth on MCrAlY Coatings after Pulsed Electron Beam Treatment // Surface of Coating Technol. – 1998. – V. 43. – P. 108–109.
 25. Muller G., Schumacher G., Zimmermann F. Investigation on oxygen controlled liquid lead corrosion of surface treated steels // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – V. 278, N 1.

- P. 85–95.
26. Muller G., Heizel A., Konys J., Schumacher G., Weisenburger A., Zimmermann F., Engelko V., Rusanov A., Markov V. Results of steel corrosion tests in flowing liquid Pb/Bi at 420–600°C after 2000 hours // *Journal of Nuclear Materials*. – 2002. – N 301. – P. 40–46.
 27. Каштанов А. Д. Разработка научно-технологических принципов выбора материалов с учетом особенностей их повреждения при эксплуатации различных элементов оборудования реакторов с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями // Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – СПб., 2020.
 28. Yamaguchi M. U. Y. The deformation behaviour of intermetallic superlattice compounds // *Prog. Mater. Sci.* – 1990. – V. 1, N 34. – P. 1–148.
 29. Varin M. B., Winnicka R. A. Plasticity of Structural Intermetallic Compounds // *Mater. Sei. Eng.* – 1991. – V. 137. – P. 93–103.
 30. Lipsitt D. M., Fleischer H. A., Dimiduk R. L. Intermetallic compounds for strong high-temperature materials: status and potential // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1989. – V. 19. – P. 231–263.
 31. Гринберг Б. А., Иванов М. А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура деформационное поведение. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 359 с.
 32. Westbrook J. H. Intermetallic Compounds: Their Past and Promise // *Metall. Trans. A.* – 1977. – V. 8. – P. 1327–1360.
 33. Froes F. H., De Barbadillo J. Structural Applications of Mechanical Alloying // *Proceedings of an ASM International Conference, Myrtle Beach, South Carolina, 1990.*
 34. Жаропрочные интерметаллидные сплавы [Electronic resource] // 13.04.2016. 2016. URL: <https://viam.ru/review/2942> (дата обращения 15.09.2022)
 35. Интерметаллиды. Интерметаллидные сплавы [Electronic resource]. URL: <https://extxe.com/13924/intermetallidy-intermetallidnye-splavy/> (дата обращения 15.09.2022).
 36. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 1 / Под ред. Н. П. Лякишева. – М: Машиностроение, 1996. – 992 с.
 37. Аргинбаева Э. Г., Базылева О. А., Туренко Е. Ю. Интерметаллидные сплавы на основе Ni₃Al // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2012. – № 5. – С. 27–29.

38. Базылева О. А., Рассохина Л. И., Нефедов Д. Г., Рогалев А. М. Исследование влияния высокотемпературной газостатической обработки на структуру и свойства интерметаллидного сплава ВКНА-4 // Письма о материалах. – 2014. – Т. 3, № 4. – С. 163–166.
39. Бунтушкин В. П., Каблов Е. Н., Базылева О. А., Морозова Г. И. Сплавы на основе алюминидов никеля // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1999. – № 5. – С. 32–34.
40. Mitsuhiro T. Making Lighter Aircraft Engines with Titanium Aluminide Blades. The current state of net shape casting // *ИИ Eng. Rev.* – 2014. – V. 47, N 1.
41. Базылева О. А., Бондаренко Ю. А., Тимофеева О. Б., Хвацкий К. К. Влияние кристаллографической ориентации на структуру и свойства сплава ВКНА-1В // *Металлургия машиностроения*. – 2012. – № 4.
42. Dresvyannikov A., Grigorieva I. O., Kolpakov M. E. Physicochemistry of nanostructured aluminum-containing materials. – Kazan: Fon, 2007. – 358 p.
43. Chester T. S. Superalloys II: Heat-resistant materials for aerospace and industrial power plants. – 1995. – 384 p.
44. Lilly A. C., Deevi S., Gibbs Z. P. Electrical properties of iron aluminides // *Mater. Sci. Eng. A*. – 1998. – V. 258. – P. 42–49.
45. Ul-Hamid A. A TEM study of the oxide scale development in Ni–Cr–Al alloys // *Corros. Sci.* – 2004. – V. 46. – P. 27–36.
46. Chan C., Huvier C., Dinhut J. F. High temperature corrosion of some B2 iron aluminides // *Intermetallics*. – 2001. – V. 9. – P. 817–826.
47. Velon A., Olefjord I. Oxidation behavior of Ni₃Al and Fe₃Al: II. Early stage of oxide growth // *Oxid. Met.* – 2001. – V. 56. – P. 425–452.
48. Yu X. Q., Fan M., Sun Y. S. The erosion-corrosion behavior of some Fe₃Al-based alloys at high temperatures // *Wear*. – 2002. – V. 253. – P. 604–609.
49. Hawk J. A. et al. Wear of iron-aluminide intermetallic-based alloys and composites by hard particles // *Wear*. – 2001. – V. 250. – P. 875–884.
50. Liu T., Leng Y., Li X. Preparation and characteristics of Fe₃Al nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction // *Solid State Commun.* – 2003. – V. 125. – P. 391–394.
51. Lawrynowicz D. E., Lavernia E. J. Spray atomization and deposition of fiber reinforced intermetallic matrix composites // *Scr. Metall. Mater.* – 1994. – V. 31. – P. 1277–1281.

52. Godlewska E. et al. FeAl materials from intermetallic powders // *Intermetallics*. – 2003. – V. 11. – P. 307–312.
53. Myagkov V. Self-propagating high-temperature synthesis and solid-phase reactions in two-layer thin films // *Tech. Phys. J.* – 1998. – V. 68, N 10. – P. 58–62.
54. Pithawalla Y. B., El-Shall M. S., Deevi S. Synthesis and characterization of nanocrystalline iron aluminide particles // *Intermetallics*. – 2000. – V. 8–9. – P. 1225–1231.
55. Tomida S., Nakata K. Fe–Al composite layers on aluminum alloy formed by laser surface alloying with iron powder // *Surf. Coatings Technol.* – 2003. – V. 174–175. – P. 559–563.
56. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. 1 т. – М.: Машиностроение, 1996.
57. Kubashevsky O. Diagrams of the state of binary systems based on iron. – 1985. – 184 с.
58. Хансен М. Структуры двойных сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 1488 с.
59. Mróz W. et al. Nickel- and iron-based intermetallics deposited using KrF laser // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – V. 197–198. – P. 371–375.
60. Williams J. C., Starke Jr E. A. Progress in structural materials for aerospace systems // *Acta Mater.*, Elsevier. – 2003. – V. 51, N 19. – P. 5775–5799.
61. Leyens C. P. M. Titanium and titanium alloys. – US Wiley-VCH, 2013. – P. 514.
62. Polmear I. et al. Light alloys: metallurgy of the light metals. – Butterworth-Heinemann, 2017.
63. Du H. L. et al. Enhancement of oxidation/sulphidation resistance of Ti and Ti-6Al-4V alloy by HfN coating // *Mater. Sci. Eng. A.*, Elsevier. – 1996. – V. 205, N 1–2. – P. 199–208.
64. Gogia A. K. High-temperature titanium alloys // *Def. Sci. J.* – 2005. – V. 55, N 2. – P. 149–173.
65. Clark R. K., Cunnington Jr G. R., Wiedemann K. E. Experimental evaluation of low-catalysis coatings for hypersonic vehicle applications // *Exp. Heat Transf. Fluid Mech. Thermodyn.*, 1993. – P. 1171.
66. Fujishiro S., Eylon D. Effect of Pt ion plating on the creep behavior of alpha Ti // *Scr. Metall.* – 1979. – V. 13, N 3. – P. 201–203.
67. McKee D. W., Luthra K. L. Plasma-sprayed coatings for titanium alloy oxidation protection // *Surf. Coatings Technol.* – 1993. – V. 56, N 2. – P. 109–117.

68. Noda T. Application of Cast Gamma TiAl for Automobiles // *Intermetallics*. – 1998. – N 6. – P. 709–713.
69. Tetsui T. Development of a TiAl turbocharger for passenger vehicles // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2002. – V. 329. – P. 582–588.
70. Draper S. L. et al. Development and evaluation of TiAl sheet structures for hypersonic applications // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2007. – V. 464, N 1–2. – P. 330–342.
71. Chaudhari G. P., Acoff V. L. Titanium aluminide sheets made using roll bonding and reaction annealing // *Intermetallics*. – 2010. – V. 18, N 4. – P. 472–478.
72. Appel F. W. R. Microstructure and deformation of two-phase-titanium aluminides // *Mater. Sci. Eng.* – 1998. – V. 22. – P. 187–268.
73. Sasaki T. et al. Aluminizing of TiAl-based alloy using thermal spray coating // *Surf. Coatings Technol.*, Elsevier. – 2011. – V. 205, N 13–14. – P. 3900–3904.
74. Novoselova T., Fox P., Morgan R. and Naill W. O. Experimental Study of Titanium/Aluminium Deposits Produced by Cold Gas Dynamic Spray // *Surf. Coatings Technol.* – 2006. – N 200. – P. 2775–2783.
75. Novoselova T. et al. Formation of TiAl intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor deposits // *J. Alloys Compd.*, Elsevier. – 2007. – V. 436, N 1–2. – P. 69–77.
76. Sienkiewicz J., Kuroda S., Molak R. M. and Araki H. Fabrication of TiAl Intermetallic Phases by Heat Treatment of Warm Sprayed Metal Precursors // *Intermetallics*. – 2014. – N 49. – P. 57–64.
77. Sienkiewicz J., Kuroda S., Minagawa K., Murakami H. and Araki H. Effects of Al Content and Addition of Third Element on Fabrication of Ti–Al Intermetallic Coatings by Heat Treatment // *J. Therm. Spray Technol.* – 2015. – V. 5, N 24. – P. 749–757.
78. Rice R. W., McDonough W. J. Intrinsic Volume Changes of Self-Propagating Synthesis // *J. Am. Ceram. Soc. Wiley Online Library*. – 1985. – V. 68, N 5. – P. C–122.
79. Mao Y. S. et al. Tribo-layer and its role in dry sliding wear of Ti–6Al–4V alloy // *Wear*. – 2013. – V. 297. – P. 1032–1039.
80. Bansal D., Kirkham M., Blau P. Effects of combined diffusion treatments and cold working on the sliding friction and wear behavior of Ti–6Al–4V // *Wear*. – 2013. – V. 302. – P. 837–844.
81. Kumar P., Lagoudas D. C. Introduction to Shape Memory Alloys. – *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*, 2008. – P. 1–51.

82. Farhat Z., Zhang C. On the Deformation of Superelastic TiNi Alloy // Tribol. Lett. – 2010. – V. 37. – P. 169–173.
83. Zhang C., Farhat Z. Sliding wear of superelastic TiNi alloy // Wear. – 2009. – V. 267. – P. 394–400.
84. Li D. Development of novel wear-resistant materials: TiNi-based pseudoelastic tribomaterials // Mater. Des. – 2000. – V. 21. – P. 551–555.
85. Li D. Y. A new type of wear-resistant material: pseudo-elastic TiNi alloy // Wear. – 1998. – V. 221, N 2. – P. 116–123.
86. Хохлов В. А., Потекаев А. И., Табаченко А. Н., Галсанов С. В. Исследование триботехнических свойств никелида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 2, № 321. – С. 112–116.
87. Harooni M., Shamanian M., Tehrani A. Wear Behavior of TiNi and TiNi–TiC Clads Deposited by TIG Surfacing // ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE), V. 3, 2012.
88. Neupane R., Farhat Z. Wear and dent resistance of superelastic TiNi alloy // Wear. – 2013. – V. 301. – P. 682–687.
89. Farhat Z., Zhang C. A. N. The Role of Reversible Martensitic Transformation in the Wear Process of TiNi Shape Memory Alloy // Tribol. Trans. – 2010. – V. 53. – P. 917–926.
90. Wang Z. et al. Influence of Strain Rate on Mechanical Properties of Shape Memory Alloy // Key Eng. Mater. – 2011. – V. 467–469. – P. 585–588.
91. Takeda K., Tobushi H. J044053 Superelastic Deformation of TiNi Shape Memory Alloy Subjected to Stress Variation // Proc. Mech. Eng. Congr. Japan, 2012, J044053-1.
92. Liu Y., Li Y., Ramesh K. T. Rate dependence of deformation mechanisms in a shape memory alloy // Philos. Mag. – 2002. – V. 82. – P. 2461–2473.
93. Saletti D., Pattofatto S., Zhao H. Evolution of the martensitic transformation in shape memory alloys under high strain rates // EPJ Web of Conferences, V. 6, 29008, 2010. [http://doi: 10.1051/epjconf/20100629008](http://doi:10.1051/epjconf/20100629008).
94. Shahirnia M., Farhat Z., Jarjoura G. Effects of temperature and loading rate on the deformation characteristics of superelastic TiNi shape memory alloys under localized compressive loads // Mater. Sci. Eng. A-structural Mater. Prop. Microstruct. Process. V. 530, 2011.
95. Pat. WO9966102 USA. Method for forming a nickel-titanium plating, 1998.

96. Pat. JP2006016671 USA. Ni-based alloy member, manufacturing method therefor, turbine engine parts, welding material and manufacturing method therefor, 2004.
97. Pat. US2005207896 USA. Erosion and wear resistant protective structures for turbine engine components, 2004.
98. Weng F., Chen C., Yu H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review // *Mater. Des.* – 2014. – V. 58. – P. 412–425.
99. Guo Y. et al. Microstructure evolution of Fe-based nanostructured bainite coating by laser cladding // *Mater. Des.* – 2014. – V. 63. – P. 100–108.
100. Li Q., Lei Y., Fu H. Laser cladding in-situ NbC particle reinforced Fe-based composite coatings with rare earth oxide addition // *Surf. Coatings Technol.* – 2014. – V. 239. – P. 102–107.
101. Wang F., Mei J., Wu X. Direct laser fabrication of Ti6Al4V/TiB // *J. Mater. Process. Technol.*, Elsevier. – 2008. – V. 195, N 1–3. – P. 321–326.
102. Ocelík V., Matthews D., De Hosson J. T. M. Sliding wear resistance of metal matrix composite layers prepared by high power laser // *Surf. Coatings Technol.*, Elsevier. – 2005. – V. 197, N 2–3. – P. 303–315.
103. Li M. et al. Effect of heat input on the microstructure of in-situ synthesized TiN–TiB/Ti based composite coating by laser cladding // *Surf. Coatings Technol.*, Elsevier. – 2012. – V. 206, N 19–20. – P. 4021–4026.
104. Liu X. B. et al. Development and characterization of laser clad high temperature self-lubricating wear resistant composite coatings on Ti–6Al–4V alloy // *Mater. Des.* – 2014. – V. 55. – P. 404–409.
105. Du B., Paital S. R., Dahotre N. B. Synthesis of TiB₂–TiC/Fe nano-composite coating by laser surface engineering // *Opt. Laser Technol.* – 2013. – V. 45, N 1. – P. 647–653.
106. Cheng J. et al. Effect of TiB₂ on dry-sliding tribological properties of TiAl intermetallics // *Tribol. Int.* – 2013. – V. 62. – P. 91–99.
107. Xu J. et al. Microstructure and wear properties of laser cladding Ti–Al–Fe–B coatings on AA2024 aluminum alloy // *Mater. Des.* – 2006. – V. 27, N 5. – P. 405–410.
108. Li J., Luo X., Li G. J. Effect of Y₂O₃ on the sliding wear resistance of TiB/TiC-reinforced composite coatings fabricated by laser cladding // *Wear.* – 2014. – V. 310, N 1–2. – P. 72–82.
109. Tjong S. C., Mai Y. W. Processing-structure-property aspects of particulate- and whisker-

- reinforced titanium matrix composites // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – V. 68, N 3–4. – P. 583–601.
110. Sinha V. et al. Superplastic behavior of Ti–6Al–4V–0.1B alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2012. – V. 539. – P. 7–12.
111. Lu J. et al. Superplastic deformation of hydrogenated Ti–6Al–4V alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2010. – V. 527, N 18–19. – P. 4875–4880.
112. Cong D. et al. The thermal fatigue resistance of H13 steel repaired by a biomimetic laser remelting process // *Mater. Des., Elsevier.* – 2014. – V. 55. – P. 597–604.
113. Candel J. J. et al. Effect of laser irradiation on failure mechanism of TiCp reinforced titanium composite coating produced by laser cladding // *J. Mater. Process. Technol.* – 2014. – V. 214, N 11. – P. 2325–2332.
114. Huang L. J., Geng L., Peng H. X. Microstructurally inhomogeneous composites: Is a homogeneous reinforcement distribution optimal? // *Prog. Mater. Sci., Pergamon.* – 2015. – V. 71. – P. 93–168.
115. Otsuka K., Ren X. Physical Metallurgy of Ti–Ni-Based Shape Memory Alloys // *Prog. Mater. Sci.* – 2005. – V. 50. – P. 511–678.
116. Gao F., Wang H. M. Dry sliding wear property of a laser melting/deposited Ti₂Ni/TiNi intermetallic alloy // *Intermetallics.* – 2008. – V. 16, N 2. – P. 202–208.
117. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // *Prog. Mater. Sci., Pergamon.* – 2005. – V. 50, N 5. – P. 511–678.
118. Golosienko S. A. et al. The Effect of Microalloying on Mechanical Properties of Low-Carbon Chromium–Nickel–Molybdenum Steel // *Inorg. Mater. Appl. Res.* – 2019. – V. 10, N 6. – P. 1309–1313.
119. Ryabov V. V et al. Quantitative Analysis of Carbide Phases in Medium-Carbon Steel After Low-Temperature Tempering // *Metallurgist.* – 2019. – V. 62, N 9. – P. 926–936.
120. Yin S. et al. Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications // *Addit. Manuf.* – 2018. – V. 21, April. – P. 628–650.
121. Cheng G., He Y. Preparing of NiAl and Ni₃Al Intermetallic Composite Coatings by Laser Cladding In Situ Synthesis // *Adv. Mater. Res.* – 2011. – V. 239–242. – P. 636–641.
122. Zhan X. et al. Effect of heat input on the subgrains of laser melting deposited Invar alloy // *Opt. Laser Technol.* – 2018. – V. 109.
123. Zhan X. et al. Quantitative research on microstructure and thermal physical mechanism in

- laser melting deposition for Invar alloy // *J. Manuf. Process.* – 2018. – V. 31. – P. 221–231.
124. Emamian A., Corbin S., Khajepour A. The influence of combined laser parameters on in-situ formed TiC morphology during laser cladding // *Surf. Coatings Technol.* – 2011. – V. 206. – P. 124–131.
 125. Tan C. et al. Laser cladding Al-based amorphous-nanocrystalline composite coatings on AZ80 magnesium alloy under water cooling condition // *J. Alloys of Compounds.* – 2016. – V. 690.
 126. Li F. et al. Microstructural study of MMC layers produced by combining wire and coaxial WC powder feeding in laser direct metal deposition // *Opt. Laser Technol.* – 2016. – V. 77. – P. 134–143.
 127. Ghosal A., Manna A., Patil P. Optimization Process during Laser Machining of 2 mm Thick Al/Al₂O₃ MMC // *Mater. Sci. Forum.* – 2017. – V. 900. – P. 121–126.
 128. Lin Y.-C., Lin Y.-C., Chen Y.-C. Evolution of the microstructure and tribological performance of Ti–6Al–4V cladding with TiN powder // *Mater. Des.* – 2012. – V. 36. – P. 584–589.
 129. Liu D., Hu P., Min G. Interfacial reaction in cast WC particulate reinforced titanium metal matrix composites coating produced by laser processing // *Opt. Laser Technol.* – 2015. – V. 69.
 130. Gupta A. et al. Processing and characterization of laser sintered hybrid B₄C/cBN reinforced Ti-based metal matrix composite // *Opt. Lasers Eng.* – 2018. – V. 105.
 131. Kundu S. et al. Direct metal laser sintering of TiN reinforced Ti6Al4V alloy based metal matrix composite: Fabrication and characterization // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* – 2018. – V. 97.
 132. Zhang J. et al. Microstructure and properties of functionally graded materials Ti6Al4V/TiC fabricated by direct laser deposition // *Rapid Prototyp. J.* – 2018. – V. 24.
 133. Weng F. et al. Effect of process parameters on the microstructure evolution and wear property of the laser cladding coatings on Ti–6Al–4V alloy // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 692. – P. 989–996.
 134. Melchers R. E. The Effect of Corrosion on the Structural Reliability of Steel Offshore Structures // *Corros. Sci.* – 2005. – V. 47.
 135. Kameda J. et al. High Temperature Environmental Attack and Mechanical Degradation of

- Coatings in Gas Turbine Blades // Mater. Sci. Eng. A. – 1997. – V. 229.
136. Vardelle A. et al. The 2016 Thermal Spray Roadmap // J. Therm. Spray Technol. – 2016. – V. 25.
 137. Fauchais P. and Vardelle A. Thermal Sprayed Coatings Used Against Corrosion and Corrosive Wear // Advanced Plasma Spray Applications / H. Salimi Jazi, Ed. – 2012. – P. 3–39. doi.org/10.5772/34448.
 138. Mauer G. et al. Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: New Materials, Processing Issues, and Solutions // J. Therm. Spray Technol. – 2013. – V. 22.
 139. Lima C. R. C., Souza N. F. C., Camargo F. Study of Wear and Corrosion Performance of Thermal Sprayed Engineering Polymers // Surf. Coat. Technol. – 2013. – V. 220.
 140. Wilson S. Abradable Thermal Spray Applications and Technology // ASM Handbook. V. 5A: Thermal Spray Technology. – ASM International, 2013. – P. 287–295.
 141. Hardwicke C. U., Lau Y. C. Advances in Thermal Spray Coatings for Gas Turbines and Energy Generation: A Review // J. Therm. Spray Technol. – 2013. – V. 22.
 142. Sun L. et al. Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings: A Review // J. Biomed. Mater. Res. – 2001. – V. 58.
 143. Sampath S. Thermal Spray Applications in Electronics and Sensors: Past, Present, and Future // J. Therm. Spray Technol. – 2010. – V. 19.
 144. Davis J. R. Introduction to Thermal Spray Processing // Handbook of Thermal Spray Technology. – ASM International, 2004. – P. 3–13.
 145. Crawmer D. E. Thermal Spray Processes // Handbook of Thermal Spray Technology. – ASM International, 2013. – P. 54–76.
 146. Crawmer D. E. Introduction to Coatings, Equipment, and Theory // Handbook Thermal Spray Technology. – ASM International, 2008. – P. 43–46.
 147. Tucker R. C. Thermal Spray Coatings // ASM Handbook, 1993. – P. 1446–1471.
 148. Fauchais P., Vardelle A., Dussoubs B. Quo Vadis Thermal Spraying? // J. Therm. Spray Technol. – 2001. – V. 10.
 149. Fauchais P. Understanding Plasma Spraying // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2004. – V. 37.
 150. Fauchais P. et al. What Do We Know, What Are the Current Limitations of Suspension Plasma Spraying? // J. Therm. Spray Technol. – 2015. – V. 24.
 151. Vaßen R. et al. Suspension Plasma Spraying: Process Characteristics and Applications // J. Therm. Spray Technol. – 2010. – V. 19.

152. Killinger A. Status and Future Trends in Suspension Spray Techniques, Future Development of Thermal Spray Coatings, Elsevier. – 2015. – P. 81–122. doi.org/10.1016/b978-0-85709-769-9.00004-x.
153. Killinger A. et al. Review of New Developments in Suspension and Solution Precursor Thermal Spray Processes // *J. Therm. Spray Technol.* – 2011. – V. 20.
154. Gitzhofer F., Bouyer E., and Boulos M. I. Suspension Plasma Spray // *U.S. Patents.* – 1997. – N 5.
155. Kaßner H. et al. Application of Suspension Plasma Spraying (SPS) for Manufacture of Ceramic Coatings // *J. Therm. Spray Technol.* – 2008. – V. 17.
156. Pawlowski L. Suspension and Solution Thermal Spray Coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – V. 203.
157. Fauchais P. et al. Suspension and Solution Plasma Spraying // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2013. – V. 46.
158. Fan W., Bai Y. Review of Suspension and Solution Precursor Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42.
159. Brinley E., Babu K. S., Seal S. The Solution Precursor Plasma Spray Processing of Nanomaterials // *JOM.* – 2007. – V. 59.
160. Strutt P. R., Kear B. H., and Boland R. F. Thermal Spray Method for the Formation of Nanostructured Coatings. – The State University of New Jersey Center for Nanomaterials Research (USA), 2011.
161. Guignard A. et al. Deposition and Characteristics of Submicrometer-Structured Thermal Barrier Coatings by Suspension Plasma Spraying // *J. Therm. Spray Technol.* – 2012. – V. 21.
162. Curry N. et al. Thermal Conductivity Analysis and Lifetime Testing of Suspension Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings // *Coatings.* – 2014. – V. 4.
163. Van Every K. et al. Column Formation in Suspension Plasma-Sprayed Coatings and Resultant Thermal Properties // *J. Therm. Spray Technol.* – 2011. – V. 20.
164. Bacciochini A. et al. Quantification of Void Networks of As-Sprayed and Annealed Nanostructured Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) Deposits Manufactured by Suspension Plasma Spraying // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – V. 205.
165. Jordan E. H. et al. Superior Thermal Barrier Coatings Using Solution Precursor Plasma Spray // *J. Therm. Spray Technol.* – 2004. – V. 13.

166. Padture N. P. et al. Towards Durable Thermal Barrier Coatings with Novel microstructures Deposited by Solution-Precursor Plasma Spray // *Acta Mater.* – 2001. – V. 49.
167. Liu H. et al. Microstructure and high temperature oxidation resistance of in-situ synthesized TiN/Ti₃Al intermetallic composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding process // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 670. – P. 268–274.
168. Ma X. et al. Low Thermal Conductivity Thermal Barrier Coating Deposited by the Solution Plasma Spray Process // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 201.
169. Gell M. et al. Highly Durable Thermal Barrier Coatings Made by the Solution Precursor Plasma Spray Process // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – V. 177–178.
170. Abkenar A. P. *Wire-Arc Spraying System: Particle Production, Transport, and Deposition.* – Library and Archives Canada, University of Toronto, 2007.
171. Siegmann S., Abert C. 100 Years of Thermal Spray: About the Inventor Max Ulrich Schoop // *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – V. 220.
172. Ke P. L. et al. Study on Thermal Barrier Coatings Deposited by Detonation Gun Spraying // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – V. 200.
173. Kadyrov E., Kadyrov V. Gas Detonation Gun for Thermal Spraying // *Adv. Mater. Process.* – 1995. – V. 148.
174. Sidhu T. S., Prakash S., Agrawal R. D. State of the Art of HVOF Coating Investigations: A Review // *Mar. Technol. Soc. J.* – 2005. – V. 39.
175. Oksa M. et al. Optimization and Characterization of High Velocity Oxy-Fuel Sprayed Coatings: Techniques, Materials, and Applications // *Coatings.* – 2011. – V. 1.
176. Korpiola K. et al. The Influence of Nozzle Design on HVOF Exit Gas Velocity and Coating Microstructure // *J. Therm. Spray Technol.* – 1997. – V. 6.
177. Herman H., Sampath S., McCune R. Thermal Spray: Current Status and Future Trends // *MRS Bull.* – 2000. – V. 25.
178. Killinger A., Müller P., Gadow R. What Do We Know, What Are the Current Limitations of Suspension HVOF Spraying? // *J. Therm. Spray Technol.* – 2015. – V. 24.
179. Oberste Berghaus J., Marple B. R. High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Suspension Spraying of Mullite Coatings // *J. Therm. Spray Technol.* – 2008. – V. 17.
180. Killinger A., Kuhn M., Gadow R. High-Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS), a New Approach for Spraying Nanoparticles with Hypersonic Speed // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 201.

181. Puranen J. et al. Characterization of High-Velocity Solution Precursor Flame-Sprayed Manganese Cobalt Oxide Spinel Coatings for Metallic SOFC Interconnectors // *J. Therm. Spray Technol.* – 2013. – V. 22.
182. Mahrukh M., Kumar A., Gu S. Experimental Study of the Effects of Using Different Precursor Concentrations, Solvent Types, and Injection Types on Solution Precursor High-Velocity Oxygen Fuel (HVOF) Nanostructured Coating Formation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2017. – V. 56.
183. Chen D., Jordan E. H., Gell M. Solution Precursor High-Velocity Oxy-Fuel Spray Ceramic Coatings // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 29.
184. Davis J. R. Cold Spray Process, Thermal Spray Technology. – ASM International, 2004. – P. 77–84.
185. Геращенко Д. А., Фармаковский Б. В., Васильев А. Ф., Машек А. Ч. Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий // *Вопросы материаловедения.* – 2014. – № 2 (77). – С. 87–96.
186. Assadi H. et al. Cold spraying – A materials perspective // *Acta Mater.* 2016. – V. 116. – P. 382–407.
187. Raoelison R.N. et al. Low Pressure Cold Spraying under 6 Bar Pressure Deposition: Exploration of High Deposition Efficiency Solutions Using a Mathematical Modelling // *Surf. Coat. Technol.* – 2016. – V. 302.
188. Huang G. et al. Deposition Efficiency of Low Pressure Cold Sprayed Aluminum Coating // *Mater. Manuf. Process.* – 2018. – V. 33.
189. Koivuluoto H. et al. High Pressure Cold Sprayed (HPCS) and Low Pressure Cold Sprayed (LPCS) Coatings Prepared from OFHC Cu Feedstock: Overview from Powder Characteristics to Coating Properties // *J. Therm. Spray Technol.* – 2012. – V. 21.
190. Davis J. R. Process Comparisons, Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance. – ASM International, 2001. – P. 183–193.
191. Алхимов А. П., Клинков С. В., Косарев В. Ф. Исследование теплообмена сверхзвуковой плоской струи с преградой в условиях газодинамического напыления // *Теплофизика и аэромеханика.* – 2000. – Т. 3, № 3. – С. 389–396.
192. Алхимов А. П., Гулидов А. И., Косарев В. Ф., Нестерович Н. И. Особенности деформирования микрочастиц при ударе о твердую преграду // *Труды 5-й*

- Международ. конф. «Пленки и покрытия'98», 1998. – С. 117–120.
193. Клинков С. В. Управление эрозионно-адгезионным переходом при ХГН // Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук, 2013.
 194. Пат. 1618778 А1 SU. Способ получения покрытий / А. П. Алхимов и др., 1991.
 195. Алхимов А. П., Косарев В. Ф. Папырин А. П. Экспериментальное исследование деформации и соударения микрочастиц с преградой при высокоскоростном ударе // ПМиТФ. – 2000. – № 33.
 196. Алхимов А. П., Клинков С. В., Косарев В. Ф., Фомин В. М. Холодное газодинамическое напыление. – М.: Физматлит, 2010. – 536 с.
 197. Геращенко Д. А. Разработка технологического процесса нанесения покрытий методом «холодного» газодинамического напыления на основе армированных порошков системы Al–Sn + Al₂O₃ // Автореф. дис. канд. техн. наук, 2015.
 198. Жуков М. Ф. Новые материалы и технологии. Теория и практика упрочнения материалов в экстремальных процессах. – Новосибирск: Наука, 1992. – 196 с.
 199. Папырин А. Н. Новые материалы и технологии: Теория и практика упрочнения материалов в экстремальных процессах. – Новосибирск: Наука, 1992. – 199 с.
 200. Технологические процессы лазерной обработки: Учебное пособие для вузов / Под ред. А. Г. Григорьянца. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. – 664 с.
 201. Бураков В. А., Бровер Г. И. Буракова Н. М. Повышение теплостойкости быстрорежущих сталей лазерным легированием // Металловедение и терм. обработка мет. – 1985. – Т. 11. – С. 2–6.
 202. Dobrzański L. A. et al. Application of high power diode laser (HPDL) for alloying of X40CrMoV5-1 steel surface layer by tungsten carbides // J. Mater. Process. Technol. – 2004. – V. 155. – P. 1956–1963.
 203. Zhong M., Liu W., Zhang H. Corrosion and wear resistance characteristics of NiCr coating by laser alloying with powder feeding on grey iron liner // Wear. – 2006. – V. 260. – P. 1349–1355.
 204. Isshiki Y. et al. Microstructure, microhardness, composition, and corrosive properties of stainless steel 304 I. Laser surface alloying with silicon by beam-oscillating method // Appl. Phys. A. – 2000. – V. 70. – P. 395–402.
 205. Emami M. D. et al. A Combined Hot Dip Aluminizing/Laser Alloying Treatment to Produce Iron-Rich Aluminides on Alloy Steel // Metall. Mater. Trans. A. – 2013. – V. 44.

- P. 3176–3184.
206. Leech P. W., Batchelor A. W., Stachowiak G. W. Laser surface alloying of steel wire with chromium and zirconium // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1992. – V. 11. – P. 1121–1123.
207. Калашникова М. С. Повышение служебных свойств поверхности конструкционных низкоуглеродистых сталей методом лазерного легирования // Автореф. дис. ... канд. техн. наук, 2003. – 16 с.
208. Коваленко В. С., Головки Л. Ф., Черненко В. С. Упрочнение и легирование деталей машин лучом лазера. – Киев: Техника, 1990. – 192 с.
209. Stadler F. et al. The effect of main alloying elements on the physical properties of Al–Si foundry alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2013. – V. 560. – P. 481–491.
210. Абильсиитов Г. А., Голубев В. С., Гонтарь В. Г. Технологические лазеры: Справочник. В 2-х т. – М.: Машиностроение, 1991. – 543 с.
211. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Учебник для высших технических учебных заведений. Изд. 3-е. – М.: Машиностроение, 1990. – 544 с.
212. Majumdar J. D. Development of wear resistant composite surface on mild steel by laser surface alloying with silicon and reactive melting // *Mater. Lett.* – 2008. – V. 62. – P. 4257–4259.
213. Kruth J. P. et al. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing // *Cirp Ann. Technol.* – 2007. – V. 56. – P. 730–759.
214. Игнатов М. Н., Калашникова М. С., Белова С. А. Влияние температурно-временных параметров на структуру и свойства поверхностного слоя конструкционных сталей после лазерного легирования // *Вестн. ПГТУ: Механика и технология материалов и конструкций.* – 2002. – Т. 5. – С. 154–159.
215. Бирюков В. П. Влияние распределения плотности мощности лазерного луча на повышение износостойкости поверхностей трения // *Вестн. машиностроения.* – 2008. – Т. 3. – С. 33–36.
216. Майоров В. С., Матросов М. П. Влияние поверхностноактивных веществ на гидродинамику лазерного легирования металлов // *Квантовая электроника.* – 1989. – Т. 16, № 4. – С. 806–809.
217. Петренко К. П. Структурная модель проектирования упрочняющих технологических процессов, обеспечивающих заданное качество поверхностного слоя // *Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2013. – № 1. – С. 7–9.

218. Гуляев А. П. *Металловедение: Учебник для вузов. Изд. 5-е.* – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
219. Чудина О. В. *Комбинированные технологии поверхностного упрочнения конструкционных сталей* // Автореф. дис. д-ра техн. наук, 2003. – 46 с.
220. Панченко В. Я. *Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок.* – М.: Физматлит, 2009. – 664 с.
221. Thawari G., Sundararajan G., Joshi S. V. *Laser surface alloying of medium carbon steel with SiC(P)* // *Thin Solid Films.* – 2003. – V. 423. – P. 41–53.
222. Semak V. et al. *Transient model for the keyhole during laser welding* // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1999. – V. 32. – P. L61.
223. Touvre C., Bruyère V., Namy P. *A Phase Field Approach to Model Laser Power Control in Spot Laser Welding.* – Semantic Scholar, 2014.
224. Bruyere V., Touvre C., Namy P. *Thermohydraulic modeling of pulsed laser welding* // *International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics.* – 2013. – P. 60–66.
225. Gibson I., Rosen D., Stucker B. *Additive Manufacturing Technologies.* – New York: Springer International Publishing, 2010. – 675 p.
226. Gu D.D. et al. *Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms* // *Int. Mater. Rev. Taylor & Francis.* – 2012. – V. 57, N 3. – P. 133–164.
227. Murr E. L. *Frontiers of 3D Printing/Additive Manufacturing: from Human Organs to Aircraft Fabrication* // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2016. – V. 32, N 10. – P. 987–995.
228. Lee C., Kim J. *Microstructure of Kinetic Spray Coatings: A Review* // *J. Therm. Spray Technol.* – 2015. – V. 24, N 4. – P. 592–610.
229. Raouelison R. N., Verdy C., Liao H. *Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications* // *Mater. Des.* – 2017. – V. 133, July. – P. 266–287.
230. Arabgol Z. et al. *Analysis of Thermal History and Residual Stress in Cold-Sprayed Coatings* // *J. Therm. Spray Technol.* – 2014. – V. 23, N 1. – P. 84–90.
231. Bae G. et al. *Bonding features and associated mechanisms in kinetic sprayed titanium coatings* // *Acta Mater.* – 2009. – V. 57. – P. 5654–5666.
232. Suhonen T. et al. *Residual stress development in cold sprayed Al, Cu and Ti coatings* // *Acta Mater.* – 2013. – V. 61. – P. 6329–6337.

233. Hussain T. Cold Spraying of Titanium: A Review of Bonding Mechanisms, Microstructure and Properties // *Key Eng. Mater.* – 2012. – V. 533. – P. 53–90.
234. Rokni R. et al. Review of Relationship Between Particle Deformation, Coating Microstructure, and Properties in High-Pressure Cold Spray // *J. Therm. Spray Technol.* – 2017. – V. 26. – P. 1–48.
235. Niu H. J., Chang I. T. H. Selective laser sintering of gas atomized M2 high-speed steel powder // *J. Mater. Sci.* 2000. – V. 35. – P. 31–38. doi: 10.1023/A:1004720011671.
236. Papyrin A. Cold spray technology // *Adv. Mater. Process.* – 2001. – V. 159. – P. 49–51.
237. Champagne V., Helfrich D. The unique abilities of cold spray deposition // *Int. Mater. Rev. Taylor & Francis.* – 2016. – V. 61, N 7. – P. 437–455.
238. Li W. et al. Solid-state additive manufacturing and repairing by cold spraying: A review // *J. Mater. Sci. & Technol.* – 2017. – V. 34. – P. 440–457.
239. Ziemian C. W., Wright W. J., Cipoletti D. E. Influence of Impact Conditions on Feedstock Deposition Behavior of Cold-Sprayed Fe-Based Metallic Glass // *J. Therm. Spray Technol.* – 2018. – V. 27. – P. 843–856.
240. Karmakar R., Maji P., Ghosh S. K. A Review on the Nickel Based Metal Matrix Composite Coating // *Metals and Materials International.* – Korean Institute of Metals and Materials, 2020.
241. Luzin V., Spencer K., Zhang M.-X. Residual stress and thermo-mechanical properties of cold spray metal coatings // *Acta Mater.* – 2011. – V. 59, N 3. – P. 1259–1270.
242. Coddet P. et al. Mechanical Properties of Cu–0.1Ag Alloys Deposited by Cold Spray with Various Powder Feed Rate and Heat Treatment // *J. Therm. Spray Technol.* – 2015. – V. 24, N 1. – P. 119–125.
243. Coddet P. et al. Comparison of the Properties of Cold-Sprayed Cu–0.5Cr–0.05Zr Alloys after Various Heat Treatments Versus Forged and Vacuum Plasma-Sprayed Alloys // *J. Therm. Spray Technol.* – 2014. – V. 23, N 3. – P. 486–491.
244. Bagherifard S., Roscioli G., Zuccoli M. V., Hadi M., D’Elia G., Demir A. G., Guagliano M. A. Cold spray deposition of freestanding inconel samples and comparative analysis with selective laser melting // *J. Therm. Spray Technol.* – 2017. – V. 26. – P. 1517–1526.
245. Winnicki M. et al. Corrosion protection and electrical conductivity of copper coatings deposited by low-pressure cold spraying // *Surf. & Coatings Technol.* – 2017. – V. 318. – P. 90–98.

246. Yin S., Jenkins R., Lupoi R. Microstructure and mechanical anisotropy of additively manufactured cold spray copper deposits // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2018. – V. 734.
247. Yu H. et al. A new insight into ductile fracture of ultrafine-grained Al–Mg alloys // *Sci. Rep.* – 2015. – V. 5.
248. Геращенко Д. А., Фармаковский Б. В., Самоделкин Е. А., Геращенко Е. Ю. Исследование адгезионной прочности композиционных армированных покрытий системы металл – неметалл, полученных методом холодного газодинамического напыления // *Вопросы материаловедения.* – 2014. – № 2(78). – С. 103–117.
249. Mozhayko A. A. Gerashchenkov D. A. Shurupov D. N. Numerical investigation of thermal fields and melt pool behaviors for laser surface treatment of aluminium // *Materials Science of the Future: Research, Development, Scientific Training (MSF'2022)*, 2022. – P. 24.
250. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – М. т.2: Машиностроение, 1996.
251. Barsoum M. W., El-Raghy T. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – V. 79. – P. 1953–1956.
252. Sun Z. M. Progress in Research and Development on MAX Phases: A Family of Layered Ternary Compounds // *Int. Mater. Rev.* – 2011. – V. 56. – P. 143–166.
253. Parrikar P. et al. Static and Dynamic Thermo-Mechanical Behavior of Ti_2AlC MAX Phase and Fiber Reinforced Ti_2AlC Composites // *Conf. Proc. Soc. Exp. Mech. Ser.* – 2015. – V. 65. – P. 9–14.
254. Федотов А. Ф. и др. Влияние газифицирующих добавок на фазовый состав продуктов горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе MAX-фаз в системе Ti–C–Al // *Известия Самарского научного центра РАН.* – 2014. – V. 16, № 6–1. – С. 50–55.
255. Надуткин А.В. Изучение процессов синтеза Ti_3SiC_2 и формирование конструкционной керамики на его основе // Автореф. дис. ... канд. техн. наук, Пермь, 2007. – 19 с.
256. Удалов Ю. П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ: Уч. пособие. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. – 147 с.
257. Colinet C., Pasturel A., Buschow K. H. J. Enthalpies of formation of Ti–Cu intermetallic

- and amorphous phases // *J. Alloys Compd.* – V. 247, N 1–2. – 1997.
258. Порошковая металлургия. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. М.: Металлургия. Год: 1991 - 3-е изд., перераб. С: 432
259. Технологическая инструкция. Процесс получения функциональных покрытий методом сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления ХГДН.
260. РД5.УЕИА.3653 2014. Нанесение покрытий: Технологическая инструкция.
261. Орыщенко А. С., Геращенко 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.
262. 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.
263. Макаров А. М., Геращенко 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.
264. Gerashchenkov D. A., Askinazi A. Y., Fedoseev M. L. Gerashchenkova E. Y., Makarov A. M. Formation of Intermetallic Phases in Functional Coatings Prepared by Cold Gas-Dynamic Spraying // *Met. Sci. Heat Treat.* – 2020. –V. 62, N 1-2. – P. 90–94.
265. 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, N 6.
266. Бобкова Т. И., Соколова Н. А., Макаров А. М., Геращенко 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.
267. Геращенко 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.
268. 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.
269. 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.
270. Патент на изобретение RU 2678045C1 РФ Способ получения керамоматричного покрытия на стали, работающего в высокотемпературных агрессивных средах / Орыщенко А. С., Марков М. А., Красиков А. В., Улин И. В., Геращенко Д. А., Кузнецов П. А., Васильев А. Ф., Быкова А. Д., 2019.
271. Марков М. А., Геращенко 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.
272. Попова Е. А., Геращенко Д. А. Исследование влияния режимов лазерной обработки на прекурсорное покрытие из алюминия на поверхности стали // 19-я конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» (КМУС-2022), 2022. – С. 73.
273. 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, N 1.
274. 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, N 2.
275. Геращенко 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.
276. 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). –

- C. 138–148.
277. 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, N 1. – P. 012011.
278. 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. – V. 1758. – P. 12024.
279. 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.
280. 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.
281. Геращенко Д. А., Макаров А. М., Геращенко 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.
282. Makarov A. M., Gerashchenkov D. A., Aleksandrov S. E., Markov M. A., Gerashchenkova E. Y., 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.
283. 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.
284. Zhao H., Bing C. Formation of TiB₂–TiC Composites by Reactive Sintering // Ceram. Int. – 1999. – V. 25. – P. 353–358.
285. Pan C., Zhang J., Zhu B. Structure formation and densification of TiB₂ –TiC–Ni composites produced by chemical reaction of Ti–B₄C system in high-gravity field // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. – 2018. – V. 382. – P. 22049.
286. Wang J., Wang C., Kang Y. The effects of annealing treatment on microstructure and

- contact resistance properties of cold sprayed Ag-SnO₂ coating // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 714.
287. Геращенко Д. А. Применение технологии холодного газодинамического напыления как аддитивного способа для получения материалов на основе алюминид никеля и алюминид титана // *Вопросы материаловедения.* – 2021. – № 3(107) . – P. 118–127.
288. УЕИА 25271.00014. Технологическая инструкция. Нанесение износостойкого покрытия на контактные поверхности бандажных полок лопаток паровых турбин из титанового сплава.
289. Патент на изобретение RU 2701612 С1. Способ получения покрытий с интерметаллидной структурой / Геращенко Д. А., Геращенко Е. Ю., Макаров А. М., Фармаковский Б. В., Васильев А.Ф. Опубл. 30.09.2019 // Бюл. № 28.
290. Патент на изобретение RU 2678045 С1. 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. Опубл.22.01.2019 // Бюл. № 3.

Приложение А

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный конструктор

АО «Силовые машины»



А.А. Ивановский

«10» Октября 2022г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Геращенко Д.А. на тему «Создание коррозионно-износостойких покрытий методом синтеза интерметаллидного слоя из монометаллических порошков в процессе лазерно-термического воздействия для изделий машиностроения», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук

Для улучшения газодинамических показателей и прочности конструкции рабочие лопатки паровой турбины имеют бандажные полки. Эксплуатация лопаток сопровождается вибрацией, что может приводить к взаимному трению и износу в бандажном замке. Это может стать причиной зарождения усталостных дефектов, фреттинг-износа или фреттинг-коррозии.

Проблема фреттинга особенно актуальна для титановых сплавов, которые проявляют весьма низкие антифрикционные свойства, высокую склонность к адгезионному взаимодействию, что ведет к их схватыванию (микросварка), образованию задигов, снижению усталостной прочности и, как следствие, разрушению.

По заказу АО «Силовые машины» в рамках выполнения диссертационной работы Геращенко Д.А. были проведены совместные работы, направленные на повышение износостойкости поверхности бандажных полок лопаток из титанового сплава. Разработана комплексная технология получения износостойкого покрытия на поверхности бандажных полок с высокой адгезионной прочностью. Экспериментально установлено значительное повышение износостойкости в результате синтеза покрытия системы Ti-Ni-WC, по сравнению с основным металлом.

Основными результатами диссертационного исследования Геращенко Д.А. являются:

- разработана технология создания износостойкого покрытия на поверхности титана за счёт комплексного подхода, включающего предварительное формирование прекурсорного покрытия с керамической компонентой и последующую лазерную обработку;

- разработана Технологическая инструкция «Нанесение износостойкого покрытия на контактные поверхности бандажных полок лопаток паровых турбин из титанового сплава»;
- изготовлена опытная партия лопаток с износостойким покрытием на поверхности бандажных полок.

Представленные в диссертационной работе Герашенкова Д.А. результаты приняты как один из вариантов исполнения при изготовлении рабочих лопаток паровых турбин из титанового сплава.

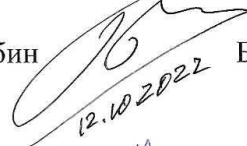
Главный конструктор паровых турбин



12.10.2022

Евдокимов С.Ю.

Начальник отдела расчётов паровых турбин



12.10.2022

Белик А.Н.

Начальник сектора прочностных расчётов



12.10.2022

Махнов В.Ю.

Приложение Б



Открытое акционерное общество
Специализированное управление № 2

142100 г.Подольск
 Московская обл.
 Пр-т Ленина 144
mail@cy-2.ru

Р/с 40702810740330101952 в Сбербанке России
 г.Москва Подольское ОСБ №2573 г.Подольск БИК 044525225
 ИНН 5036039459 кор.счет 30101810400000000225
 ОКПО 50162647, ОКОНХ 61110, КПП 509950001

Тел: (495)840-89-81
 Факс: (495)540-22-10
 Тел. МТГ: 2-23-94; 2-23-63



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора по
 техническому обеспечению производства и
 эксплуатации транспорта

А. Б. Коберниченко

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Геращенко Д.А. на тему
 «Создание коррозионно-износостойких покрытий методом синтеза интерметаллидного
 слоя из монометаллических порошков в процессе лазерно-термического воздействия для
 изделий машиностроения», представленной на соискание ученой степени доктора
 технических наук

Неоправданно высокая стоимость и сроки поставки запасных частей зарубежного производства значительно увеличивают продолжительность нахождения строительной техники в ремонте. В этой связи расширение номенклатуры восстанавливаемых деталей на основе разработки и внедрения новых технологий нанесения металлопокрытий – важная и актуальная задача.

Геращенковым Д.А. разработаны технологии, открывающие широкие возможности восстановления деталей машин, работающих при высоких температурах методом холодного газодинамического напыления по принципу аддитивных технологий из порошков на основе алюминия.

В ОАО СУ№2 внедрена технология аддитивного восстановления деталей методом холодного газодинамического напыления. С применением предложенной технологии восстановлены пять комплектов деталей, работающих в условиях высоких температур – выпускной коллектор двигателя 6Д155 трубоукладчика Комацу Д355. Нарботка двигателей с восстановленными коллекторами по состоянию на 12.09.22 г. составляет от 790 до 2350 мото-часов. За этот период отказов по причине нарушения герметичности восстановленных деталей не произошло.

Начальник службы эксплуатации СМиМ  С.И. Забабурин

Начальник службы ремонта СМиМ  П.Л. Тыщенко

Приложение В



Общество с ограниченной ответственностью
"МеталлРесурс"

Адрес: 198206 г. Санкт-Петербург, ул. Чекистов д.13 литер.А, пом.4Н оф.319
 E-mail : metares@inbox.ru ИНН 7807176809/ КПП 780701001 Тел. (812) 730-10-56.

«УТВЕРЖДАЮ»
 Технический директор,
 доктор технических наук, профессор
 В.И. Кубайцев

 2022г.
 АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Геращенко Д.А. на тему
 «Создание коррозионно-износостойких покрытий методом синтеза
 интерметаллидного слоя из монометаллических порошков в процессе
 лазерно-термического воздействия для изделий машиностроения»,
 представленной на соискание ученой степени доктора технических наук

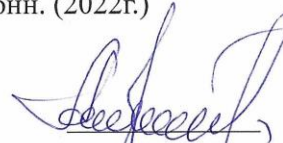
В диссертационной работе Геращенко Д.А. разработана технология
 создания интерметаллидного диффузионного слоя, имеющая практическую
 значимость. Применение технологии формирования прекурсорного покрытия
 методом ХГДН из алюминия толщиной 30-80 мкм на поверхности стали с
 последующей термической обработкой обеспечивают высокие
 коррозионностойкие свойства стали.

Разработанная Геращенковым Д.А. технологическая операция включена
 в технологический процесс создания коррозионностойких покрытий (на
 основе Al, Zn, Al+Zn) методом термодиффузии при воздействии внешнего
 электромагнитного поля. Внедрение технологий обеспечивает увеличение
 толщины защитного слоя в 2-3 раза и открывает возможность увеличения
 ресурса при относительно низких затратах.

Разработанные технологические схемы внедрены в производственный цикл создания коррозионной защиты стального профиля, реализованной на производственной площадке ООО «МеталлРесурс». К настоящему моменту изготовлено:

1. – ООО «ПромИК ПВГ» термодиффузионное покрытие на фасонные изделия ст.к 57х5 – 38х4 общей массой 40 тонн. (2022г.)
2. – ООО «МТЭР ЦТС» термодиффузионное покрытие на стальные трубы тепловых сетей 76х4 отводах 90° Ду 89х5 общей массой 120 тонн. (2021г.)
3. – ООО «МАГМА» термодиффузионное покрытие на крупно габаритные секции стальных ограждений длиной 2.8 м, высотой 3,5м общей массой 20 тонн. (2022г.)

Коммерческий директор



Андрейченко В.Н.

Начальник цеха



Лысак А.А.

Приложение Г



«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО «НевИЗ»
А.В. Хорев



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Геращенко Д.А. на тему «Создание коррозионно-износостойких покрытий методом синтеза интерметаллидного слоя из монометаллических порошков в процессе лазерно-термического воздействия для изделий машиностроения», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук

В диссертационной работе Геращенко Д.А. разработана технология, обеспечивающая создание прекурсорного композиционного покрытия системы Al-Al₂O₃ методом ХГДН требуемой толщины. Полученные результаты были применены при изготовлении износостойкого керамического покрытия в паре трения «статор-поршень гидромотора». Указанный гидромотор установлен в прототипной модели трактора отечественного производства. Общая толщина покрытия составила 80 мкм, толщина керамического слоя 40 мкм. Полученные образцы были подвергнуты диагностическим испытаниям на производственной площадке ООО «НевИЗ».

По результатам испытаний изготовлена опытная партия элементов гидромоторов с керамическими покрытиями для оценки ходовых характеристик макетного прототипа трактора. Кроме того, получен совместный Патент на изобретение RU 2763698 C1 «Способ получения функционально-градиентных покрытий на металлических изделиях» (Опубликовано: 30.12.2021, Бюл. № 1).

ООО «Невский инструментальный завод» подтверждает, что использует разработки Геращенко Д.А. в области создания композиционного покрытия Al-Al₂O₃ при решении производственных задач.

Технический директор

Фот М.Г.